

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI**  
**Programa de Pós-Graduação Multicêntrica em Química – PPGMQ**

**AÇO AISI 430 RECOBERTO COM COBALTO RECICLADO DE BATERIAS  
DE CELULAR: APLICAÇÃO COMO INTERCONECTORES DE  
PILHAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA POLIMÉRICA**

**SICELE LUCIANA ABREU GONÇALVES**

**Mestranda**

**HOSANE APARECIDA TARÔCO**

**Orientadora**

**ERIC MARSALHA GARCIA**

**Co-orientador**

**SETE LAGOAS - Fevereiro/2016**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI**  
**Programa de Pós-Graduação Multicêntrica em Química – PPGMQ**

**AÇO AISI 430 RECOBERTO COM COBALTO RECICLADO DE BATERIAS  
DE CELULAR: APLICAÇÃO COMO INTERCONECTORES DE  
PILHAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA POLIMÉRICA**

Dissertação apresentada ao  
Departamento de Ciências Naturais da  
Universidade Federal de São João Del  
Rei, pelo Programa de Pós Graduação  
Multicêntrico em Química, como requisito  
para obtenção de título de mestre em  
Química.

**SICELE LUCIANA ABREU GONÇALVES**

**Mestranda**

**HOSANE APARECIDA TARÔCO**

**Orientadora**

**ERIC MARSALHA GARCIA**

**Co-orientador**

**SETE LAGOAS - Fevereiro/2016**

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esse trabalho aos meus pais, Paulo (in memoriam) e  
Célia (in memoriam).

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus por ter concedido todas as oportunidades que me fizeram chegar até aqui.

Também as minhas irmãs, Mariana e Natália, por toda dedicação, compreensão e apoio para que esta e todas as outras conquistas da minha vida fossem possíveis. Agradeço também aos meus familiares e amigos por acreditarem em mim.

Em especial, aos meus orientadores, Prof. Dra. Hosane Taroco e Prof. Dr. Eric Garcia, por todo o auxílio, paciência e conhecimento a mim dedicados. Sem a imensa ajuda de vocês a concretização deste trabalho não seria possível.

Aos professores Dr. Amauri G. de Souza e Dr. Júlio Onésio F. Melo pela disposição em ajudar quando foi necessário.

Ao Laboratório de Materiais e Combustíveis (Lampac) da UFMG, em especial ao Prof. Dr. Túlio Matencio, pela estrutura e disponibilidade concedida.

Ao Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSJ, em especial a Prof. Dra Roseli, pela disponibilidade para o uso do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Ao DCNAT, em especial aos técnicos e coordenador do laboratório de materiais (Prof. Dr Marco Antônio Schiavon) pelas análises realizadas.

A Rede Mineira de Química e à UFSJ pelo apoio financeiro.

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 3.1. Representação esquemática de uma célula a combustível de membrana polimérica. Adaptada de Celso, 2007.</i>	5
<i>Figura 3.2. Representação esquemática de um empilhamento de uma célula PEM.</i>	6
<i>Figura 3.3. Evolução da quantidade de celulares no mundo. Fonte: <a href="http://www.teleco.com.br">http://www.teleco.com.br</a>.</i>	10
<i>Figura 3.4. Energia armazenada por tipo de bateria. (Vayrynen e Salminen, 2012)</i>	11
<i>Figura 3.5. Composição da bateria íon lítio. (Gratz et al., 2014).</i>	11
<i>Figura 3.6. Funcionamento de uma bateria íon lítio. Adaptado de Scrosati et al (2010).</i>	12
<i>Figura 3.7. Componentes de uma BIL: A) anodo B) catodo e C) separador.</i>	14
<i>Figura 3.8. Valor econômico do lítio e cobalto. Adaptado de Li et al, 2013.</i>	16
<i>Figura 3.9. Ciclo dos metais (ABRACO - Associação Brasileira de Corrosão).</i>	19
<b>Figura 3.10. Desenho esquemático da dupla camada elétrica de Helmholtz. Adaptada de Wolyneec, 2003.</b>	<b>23</b>
<i>Figura 3.11. Polarização anódica e catódica de um eletrodo ( Wolyneec, 2003).</i>	24
<i>Figura 3.12. Processos intermediários que ocorrem em uma reação de transferência de carga. (Adaptado de Bard e Faulkner, 2001)</i>	26
<i>Figura 3.13. Cronoamperograma típico da uma eletrodeposição potencioestática. Fonte: Garcia, 2012.</i>	28
<i>Figura 3.14. Cronopotenciograma típico de uma eletrodeposição galvanostática. Fonte: Garcia, 2012.</i>	29
<i>Figura 3.15. Voltamograma cíclico típico de uma eletrodeposição potenciodinâmica. Fonte: Garcia, 2012.</i>	30
<i>Figura 3.16. Impedância representada por curvas senoidais.</i>	31
<i>Figura 3.17. Circuito equivalente de Randles.</i>	33
<i>Figura 3.18. Representação da impedância para o circuito de Randles no Diagrama de Nyquist.</i>	33
<i>Figura 3.19. Interação do feixe de elétrons com a amostra no microscópio eletrônico de varredura.</i>	36
<i>Figura 3.20. Arranjo experimental para feixes de raios-X que obedecem a lei de Bragg.</i>	38
<i>Figura 4.1. Esquema de célula de três eletrodos.</i>	41
<i>Figura 5.1. Composição da bateria Samsung após desmantelamento.</i>	43
<i>Figura 5.2. Tamanho de partícula de pó de LiCoO<sub>2</sub> proveniente do catodo de uma bateria Samsung exaurida.</i>	44
<i>Figura 5.3. Difratoograma do pó de LiCoO<sub>2</sub> após tratamento térmico a 200 °C.</i>	44
<i>Figura 5.4. Análise termogravimétrica do material do catodo obtido das pilhas de íon-Li.</i>	45
<i>Figura 5.5. Ajuste linear para a curva padrão de Co<sup>2+</sup> obtida por espectrofotometria de UV-vis.</i>	46
<i>Figura 5.6. Voltametria cíclica para solução de cobalto em pH = 2, 0,06 mol/L, velocidades de varredura 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s e 80 mV/s.</i>	47
<i>Figura 5.7. Voltametria cíclica para solução de cobalto em pH = 2, 0,005 mol/L, velocidades de varredura 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s e 80 mV/s.</i>	48
<i>Figura 5.8. Voltametria cíclica para solução de cobalto em pH = 4, 0,06 mol/L, velocidades de varredura 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s e 80 mV/s.</i>	48

<i>Figura 5.9. Voltametria cíclica para solução de cobalto em pH = 4, 0,005 mol/L, velocidades de varredura 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s e 80 mV/s.</i>	49
<i>Figura 5.10. Relação linear entre <math>j_{pc}</math> e <math>v^{1/2}</math>, para solução de cobalto 0,06 mol/L.</i>	49
<i>Figura 5.11. Cronoamperograma para amostras de pH = 4, 0,005 mol/L e 0,06 mol/L, 1000 s.</i>	50
<i>Figura 5.12. Eficiência de carga versus velocidade de varredura.</i>	51
<i>Figura 5.13. Imagens MEV (1000x) e composição (% em massa) EDS, para amostras sem tratamento térmico. (A) Aço sem revestimento (B) pH= 2; 0,06 mol/L; 1000s (C) pH= 2; 0,06 mol/L; 3000s (D) pH = 4; 0,06 mol/L, 1000s (E) pH = 4; 0,06 mol/L, 3000s.</i>	52
<i>Figura 5.14. Imagens MEV (1000X) e composição (%m/m) via EDS, para amostras F600. (A) pH = 2; 0,06 mol/L, 1000s (B) pH = 2; 0,06 mol/L, 3000s (C) pH = 2; 0,005 mol/L, 1000s (D) pH = 2; 0,005 mol/L, 3000s.</i>	54
<i>Figura 5.15. Imagens MEV (1000X) e composição (%m/m) via EDS, para amostras F600. (A) pH = 4; 0,06 mol/L, 1000 s (B) pH = 4; 0,06 mol/L, 3000 s (C) pH = 4; 0,005 mol/L, 1000 s (D) pH = 4; 0,005 mol/L, 3000s.</i>	55
<i>Figura 5.16. Difratoograma dos filmes F600 eletrodepositados em pH = 2 (A) 0,06 M - 1000 s (B) 0,06 - 3000s.</i>	57
<i>Figura 5.17. Difratoograma dos filmes F600 eletrodepositados em pH = 4 (A) 0,06 M - 1000 s (B) 0,06 - 3000s.</i>	58
<i>Figura 5.18. Diagrama de Nyquist, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 mol/L, para amostras F600, eletrodepositadas em pH = 2.</i>	59
<i>Figura 5.19. Diagrama de Nyquist, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 mol/L, para amostras F600, eletrodepositadas em pH = 4.</i>	60
<i>Figura 5.20. Circuito equivalente usado no ajuste dos dados experimentais dos diagramas de Nyquist para amostras F600.</i>	61
<i>Figura 5.21. Imagens MEV (1000X) e composição (%m/m) via EDS, para amostras F700. (A) pH = 2; 0,06 mol/L, 1000s (B) pH = 2; 0,06 mol/L, 3000s (C) pH = 2; 0,005 mol/L, 1000s (D) pH = 2; 0,005 mol/L, 3000s.</i>	63
<i>Figura 5.22. Imagens MEV (1000X) e composição (%m/m) via EDS, para amostras F700. (A) pH = 4; 0,06 mol/L, 1000 s (B) pH = 4; 0,06 mol/L, 3000 s (C) pH = 4; 0,005 mol/L, 1000 s (D) pH = 4; 0,005 mol/L, 3000 s.</i>	64
<i>Figura 5.23. Difratoograma dos filmes F700 eletrodepositados em pH = 2. (A) 0,06 M - 1000 s (B) 0,06 M - 3000s (C) 0,005 M - 1000s (D) 0,005 M - 3000s.</i>	67
<i>Figura 5.24. Difratoograma dos filmes F700 eletrodepositados em pH = 4. (A) 0,06 M - 1000 s (B) 0,06 M - 3000s (C) 0,005 M - 1000s (D) 0,005 M - 3000s.</i>	69
<i>Figura 5.25. Diagrama de Nyquist, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 mol/L, para amostras F700, eletrodepositadas em pH = 2.</i>	70
<i>Figura 5.26. Diagrama de Nyquist, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 mol/L, para amostras F700, eletrodepositadas em pH = 4.</i>	70
<i>Figura 5.27. Imagens MEV (1000X) e composição (%m/m) via EDS, para amostras a 800 °C por 30 min. (A) pH = 2; 0,06 mol/L, 1000s (B) pH = 2; 0,06 mol/L, 3000s (C) pH = 2; 0,005 mol/L, 1000s (D) pH = 2; 0,005 mol/L, 3000s.</i>	73
<i>Figura 5.28. Imagens MEV (1000X) e composição (%m/m) via EDS, para amostras a 800 °C por 30 min. (A) pH = 4; 0,06 mol/L, 1000 s (B) pH = 4; 0,06 mol/L, 3000 s (C) pH = 4; 0,005 mol/L, 1000 s (D) pH = 4; 0,005 mol/L, 3000 s.</i>	74

<i>Figura 5.29. Difratoograma dos filmes F800 eletrodepositados em pH = 2. (A) 0,06 M - 1000 s (B) 0,06 M - 3000s (C) 0,005 M – 1000s (D) 0,005 M – 3000s. ....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 5.30. Difratoograma dos filmes F700 eletrodepositados em pH = 4. (A) 0,06 M - 1000 s (B) 0,06 M - 3000s (C) 0,005 M – 1000s (D) 0,005 M – 3000s. ....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 5.31. Diagrama de Nyquist, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 mol/L, para amostras F800, eletrodepositadas em pH = 2..</i>	<i>80</i>
<i>Figura 5.32. Diagrama de Nyquist, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 mol/L, para amostras F800, eletrodepositadas em pH = 4..</i>	<i>80</i>
<i>Figura 5.33. Micrografias com aumento de 1000X e EDS, para aço sem revestimento. (A) antes da EEI (B) Após EEI.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 5.34. Micrografias com aumento de 1000X e EDS, para amostras F600_24, pH = 2; 0,06 mol/L, 3000 s. (A) antes da EEI (B) Após EEI. ....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 5.35. Micrografias com aumento de 1000X, para amostras F600_24, pH = 4; 0,06 mol/L, 3000 s. (A) antes da EEI (B) Após EEI. ....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 5.36. Diagrama de Nyquist, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 mol/L, para amostras F600_24. ....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 5.37. Micrografia do eletrodepósito em pH = 2, 3000s, após tratamento térmico a 800 °C com aumento de (A) 1000X e (B) 25000X. ....</i>	<i>87</i>

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 3.1. Composicao química (porcentagem em massa) dos principais ligas metálicas usadas como interconectores. (Shangai et al., 2010; Silva et al., 2006)</i>	8
<i>Tabela 3.2. Custo de alguns metais e aços. Fonte: <a href="http://www.metalprices.com">http://www.metalprices.com</a></i>	9
<i>Tabela 3.3. Composição (%) encontrada por autores para baterias íon-Li exauridas. Adaptada de Zeng et al., 2014.</i>	15
<i>Tabela 3.4. Pontuação de impacto relativo dos componentes de uma bateria. Adaptado de Pistoia, 2005.</i>	15
<i>Tabela 3.5. Países produtores de cobalto e suas respectivas reservas. Adaptado de United States Geological Survey, 2013. <a href="http://www.usgs.gov">http://www.usgs.gov</a>.</i>	17
<i>Tabela 3.6. Tipos de proteção à corrosão.</i>	21
<i>Tabela 3.7. Circuitos equivalentes e os respectivos diagramas no plano Nyquist (Macdonald, 1987)</i>	33
<i>Tabela 5.1. Concentrações de Li e Co na solução, obtidas por espectrometria de absorção atômica.</i>	46
<i>Tabela 5.2. Parâmetros de ajuste das medidas de EEI em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol/L para os filmes F600.</i>	60
<i>Tabela 5.3. Corrente e taxa de corrosão obtida por EEI das amostras F600.</i>	61
<i>Tabela 5.4. Parâmetros de ajuste das medidas de EEI (700 °C) em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol/L dos filmes F700.</i>	71
<i>Tabela 5.5. Corrente e taxa de corrosão obtida por EEI dos filmes F700.</i>	71
<i>Tabela 5.6. Parâmetros de ajuste das medidas de EEI em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol/L para amostras F800.</i>	81
<i>Tabela 5.7. Corrente e taxa de corrosão das amostras F800 a partir da EEI.</i>	81
<i>Tabela 5.8. Parâmetros de ajuste das medidas de EEI em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol/L, para amostras F600_24</i>	86
<i>Tabela 5.9. Corrente e taxa de corrosão obtida por EEI para amostras F600_24.</i>	86
<i>Tabela 5.10. Menores valores de Tc obtidos para cada tratamento térmico.</i>	87



## **LISTA DE ABREVIATURAS**

AISI – American Iron and Steel Institute

BIL – Bateria Íon Lítio

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DEC - Dietil Carbonato

DMC - Dimetil Carbonato

DRX – Difração de Raios-X

EDS – Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia de Energia Dispersiva)

EI – Espectroscopia Eletroquímica de Impedância

LME – London Metal Exchange

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

PC – Carbonato de Propileno

PEM – Proton Exchange Membrane (Célula de Membrana Polimérica)

PVDF - Fluoreto de Polivinilidileno

VC – Voltametria Cíclica

## RESUMO

No cenário atual, as pilhas a combustível tem se tornado cada vez mais atraentes do ponto de vista energético. Tal fato decorre não só de sua baixa emissão de óxidos poluentes como  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ , como também de uma alta eficiência energética. As pilhas a combustível de membrana polimérica (PEM) destacam-se dentre os vários tipos de pilhas a combustível por serem dispositivos que trabalham em baixa temperatura, entre  $80\text{ }^\circ\text{C}$  e  $120\text{ }^\circ\text{C}$  e com alta densidade de potência. Entretanto, ainda que promissoras, as células PEM ainda possuem alto custo, do qual aproximadamente 29% correspondem aos interconectores elétricos. Os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 são uma opção para fabricação dos interconectores elétricos devido à sua maior resistência à corrosão em meio ácido se comparados aos aços ferríticos. O tratamento superficial dos aços ferríticos com uma camada protetora contra a corrosão, como grafite ou  $\text{Co}_3\text{O}_4$  são muito utilizados. Dentre as técnicas usadas para este recobrimento destaca-se a eletrodeposição, a qual, neste trabalho, será feita a partir de solução de cobalto obtido de catodos de baterias de íon lítio (BIL). Neste trabalho, foram estudadas diferentes condições de eletrodeposição e tratamento térmico dos filmes para obter materiais mais resistentes à corrosão. Os resultados foram promissores mostrando que o método de dissolução para obtenção do cobalto foi eficiente. Filmes homogêneos foram obtidos com soluções de cobalto  $0,06\text{ mol/L}$  e  $\text{pH}=4$  como eficiência de até 50%. Além disso, com o tratamento térmico a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h houve a formação de filmes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . A taxa de corrosão obtida para estes materiais, via Espectroscopia Eletroquímica de Impedância, foi de  $12,6\text{ mm/ano}$  enquanto que para o aço sem recobrimento foi de  $127,44\text{ mm/ano}$ . Assim, este trabalho, possui um forte apelo ambiental, já que visa à obtenção de interconectores com menor custo para PEM's, desenvolvidos a partir de catodos reciclados de BIL, minimizando, desta forma, o impacto ambiental causado pelo descarte inadequado destes dispositivos.

## ABSTRACT

Nowadays, fuel cells have become increasingly attractive from an energy viewpoint. This is due not only to their low pollutant oxides emission as NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub>, as well as high energy efficiency. Fuel cells of polymeric membrane stand out among various types of fuel cells by being devices that work at low temperature, between 80 °C and 120 °C and high power density. However, although promising, the PEM cells also have high total cost, of which, approximately 29% correspond to the electrical interconnects. Austenitic stainless steel AISI 304 are an option for the production of electrical interconnects due to its high corrosion resistance in acid compared to ferritic steels. The surface treatment of ferritic steels with a protective layer against corrosion, such as graphite or Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, are widely used. Among the techniques used for this coating stands out the electrodeposition, which in this work was made from cobalt solution obtained from cathodes of lithium-ion batteries (BIL). In this work, we studied different conditions of electrodeposition bath and heat treatment of films to obtain more corrosion-resistant steel. The results were promising and they showed that the dissolution method to obtain the cobalt was efficient. Films were obtained with homogeneous cobalt solution 0,06 mol/ L, pH = 4 with efficiency up to 50%. Also, there was the formation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films with heat treatment at 600 °C for 24 h. The corrosion rate for this material via Electrochemical Impedance Spectroscopy, was 12,6 mm/year while for steel not covered was 127,44 mm/year.

This work, has a strong environmental appeal, as it aims to obtain interconnects at lower cost to PEM's, developed from recycled cathode of BIL, thereby minimizing the environmental impact caused by the improper disposal of these devices.

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	3
2.1. Objetivo Geral .....	3
2.2. Objetivos Específicos .....	3
3. Revisão Bibliográfica .....	4
3.1. Células de Membrana Polimérica (PEM) .....	4
3.2. Aços Inoxidáveis e Interconectores Metálicos .....	7
3.3. Baterias de Íon Lítio .....	9
3.3.1. Funcionamento e Componentes das Baterias de Íon Lítio .....	10
3.3.2. Reciclagem de Baterias Íon Lítio .....	14
3.3.2.1. Legislação Ambiental para Baterias Exauridas .....	16
3.3.2.2. Rotas de Reciclagem .....	17
3.4. Corrosão .....	18
3.4.1. Corrosão Química e Eletroquímica .....	19
3.4.2. Proteção à corrosão.....	20
3.4.3. Eletrodeposição .....	21
3.4.3.1. Dupla Camada Elétrica e Sobrepotencial .....	22
3.4.3.2. Processos Controlados por Difusão e Ativação.....	25
3.4.3.3. Eletrodeposição Potenciostática, Galvanostática e Potenciodinâmica.....	28
3.5. Técnicas de Caracterização .....	30
3.5.1. Espectroscopia Eletroquímica de Impedância (EEI).....	30
3.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) .....	35
3.5.3. Difração de Raios-X.....	37
4. Materiais e Métodos .....	39

4.1. Desmantelamento das Baterias e Preparo das Soluções para Eletrodeposição .....	39
4.2 Caracterizações dos pós da bateria .....	39
4.3 Caracterizações das Soluções de Eletrodeposição.....	40
4.4. Medidas Eletroquímicas .....	40
4.4.1. Voltametria Cíclica.....	40
4.4.2. Eletrodeposição Potenciostática Para Obtenção dos Filmes .....	41
4.4.3. Testes de Corrosão via Espectroscopia Eletroquímica de Impedância .....	41
5. Resultados e Discussão.....	43
5.1. Caracterização do catodo reciclado .....	43
5.1.1 Desmantelamento das Baterias e Quantificação dos Componentes .....	43
5.1.2. Determinação do Tamanho de Partícula do Pó do Catodo.....	43
5.1.3. Difração de Raios-X (DRX).....	44
5.1.4. Análise Térmica.....	45
5.2 Caracterização da Solução de $\text{LiCoO}_2$ .....	45
5.2.1. Espectrometria de Absorção Atômica .....	46
5.2.2. Espectrofotometria UV-visível.....	46
5.3. Medidas Eletroquímicas .....	47
5.3.1. Voltametria Cíclica.....	47
5.3.2. Eletrodeposição Potenciostática .....	50
5.4. Caracterização Microestrutural dos Filmes Eletrodepositados sem Tratamento Térmico .....	51
5.5. Tratamentos Térmicos e Caracterização dos Filmes Eletrodepositados .....	53
5.5.1. Tratamento Térmico dos Filmes F600.....	53
5.5.1.1. Caracterização Microestrutural e de Composição dos Filmes F600 .....	53
5.5.1.2. Difração de Raios-X dos Filmes F600 .....	56
5.5.1.3. Espectroscopia Eletroquímica de Impedância dos Filmes F600 .....	59
5.5.2. Tratamento Térmico dos Filmes F700.....	62

5.5.2.1. Caracterização Microestrutural e de Composição dos Filmes F700 .....	62
5.5.2.2. Difração de Raio-X dos Filmes F700 .....	65
5.5.2.3. Espectroscopia Eletroquímica de Impedância dos filmes F700 .....	70
5.5.3. Tratamento Térmico dos Filmes F800.....	72
5.5.3.1. Caracterização Microestrutural e Composição dos Filmes F800 .....	72
5.5.3.2. Difração de Raio-X das amostras F800.....	75
5.5.3.3. Espectroscopia Eletroquímica de Impedância dos Filmes F800 .....	80
5.5.4. Tratamento Térmico a 600 °C por 24 horas dos filmes eletrodepositados.....	82
5.5.4.1. Caracterização Microestrutural e de Composição dos Filmes F600_24 .....	82
5.5.4.2. Espectroscopia Eletroquímica de Impedância e Taxa de Corrosão para Filmes F600_24.....	85
6. Conclusões.....	89
7. Sugestão para Trabalhos Futuros.....	90
8. Referências Bibliográficas.....	91

## 1. Introdução

Dentre os vários tipos de pilhas a combustível, um destaque especial é dado às pilhas a combustível de membrana polimérica (PEM) (Wu et al, 2008). Neste tipo de pilha, a reação anódica corresponde à oxidação do  $H_2$  e a reação catódica à redução do  $O_2$  onde o eletrólito utilizado é, geralmente, uma solução ácida de  $H_2SO_4$ .

Apesar de um dispositivo promissor, as células PEM ainda possuem um alto custo de produção. Do custo total, cerca de 29% corresponde aos interconectores elétricos (J. Milliken, et al., 2000). Entre os materiais mais estudados e aplicados comercialmente para os interconectores estão os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316 (Wu et al, 2008; Kumagai et al., 2008). Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam em sua composição cerca de 8% de níquel, o que torna o seu custo mais elevado em relação a outros tipos de aços inox, como os ferríticos, que não apresentam esse metal em sua composição. A presença do níquel fornece ao aço austenítico uma maior resistência à corrosão em meio ácido se comparado ao aço ferrítico. Entretanto, os aços ferríticos são também uma boa opção se tratados superficialmente com uma camada protetora contra a corrosão (revestimento metálico), podendo atingir um menor custo.

O principal fator formador da ação anticorrosiva nos revestimentos metálicos é a formação de películas protetoras de óxidos ou hidróxidos metálicos formados em altas temperaturas quando submetidos a tratamento térmico. A qualidade do revestimento empregado depende da boa aderência, baixa porosidade e boa impermeabilidade da película formada para que haja proteção adequada (Gentil, 1996). Os revestimentos protetores podem ser aplicados por diferentes métodos, incluindo pulverização de plasma e revestimento em suspensão reativa, mas a técnica da galvanoplastia ou eletrodeposição seguida de oxidação é simples e econômica, uma vez que pode ser aplicada, praticamente, a qualquer superfície com simples preparação (Wu et al., 2008).

Como camada protetora eficiente destaca-se a eletrodeposição de cobalto, (Freitas e Garcia, 2007; Freitas et al., 2010; Garcia et al., 2008, Garcia, 2013), com posterior tratamento térmico para a formação de uma camada de óxido que funcione como barreira à corrosão.

Na eletrodeposição, a solução, neste caso de cobalto, pode ser obtida a partir da reciclagem de pilhas e baterias exauridas de íon lítio. O crescimento anual do uso dessas baterias em celulares é amplo e contínuo. No Brasil, em junho de 2015, eram 282,5 milhões, cerca de 140 celulares a cada 100 habitantes. Estima-se que o número de aparelhos habilitados

chegue a aproximadamente 450 milhões em 2020 (<http://www.teleco.com.br>). Como não existem, na legislação vigente (CONAMA 2008), normas para o descarte das baterias exauridas, elas são, muitas vezes, descartadas de maneira inadequada, o que leva a contaminação do solo.

Dentre os elementos que constituem as baterias de íon lítio, o cobalto tem destaque por constituir, aproximadamente 20 % da massa total destes dispositivos e por possuir um alto valor econômico, chegando a U\$ 22,9 / kg em janeiro de 2016 segundo a London Metal Exchange ([www.lme.com](http://www.lme.com)).

Assim, a necessidade de redução dos impactos ambientais e o possível esgotamento de recursos minerais, são os principais fatores que fazem da reciclagem de baterias íon lítio um processo sustentável. As principais rotas de reciclagem de baterias passam pelos processos pirometalúrgico ou hidrometalúrgico.

Neste trabalho, o cobalto reciclado de pilhas íon lítio foi eletrodepositado sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 430, a partir de uma solução de  $\text{LiCoO}_2$  obtida por rota hidrometalúrgica, como alternativa à utilização dos aços inoxidáveis austeníticos como interconectores para células PEM (Joulie et al., 2014). Fatores como pH e concentração da solução precursora, tempo de eletrodeposição e diferentes condições de tratamento térmico dos filmes eletrodepositados foram estudados, visando um revestimento que minimize a taxa de corrosão do aço revestido em meio ácido.

Além do desenvolvimento de revestimentos com boas propriedades anticorrosivas, aderência e porosidade, este trabalho possui também apelo ambiental, uma vez que o cobalto utilizado para a obtenção da camada anticorrosiva será obtido a partir das baterias exauridas de celular.



## **2. Objetivos**

### **2.1. Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de interconector metálico para células PEM baseado no aço 430 recoberto com cobalto reciclado de pilhas de íon lítio utilizadas em telefones celulares. A meta é tal que o interconector desenvolvido apresente menor taxa de corrosão em relação aos interconectores baseados em aços ferríticos sem revestimento metálico.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- ✓ Estudo das condições de dissolução do catodo das pilhas de íon lítio;
- ✓ Caracterização dos materiais reciclados;
- ✓ Caracterização morfológica e estrutural dos interconectores obtidos;
- ✓ Obtenção do eletrodepósito de cobalto em diferentes condições de pH's, concentração e tempo de eletrodeposição;
- ✓ Obtenção dos filmes tratados termicamente em diferentes temperaturas;
- ✓ Determinação da taxa de corrosão, em meio ácido, do aço com revestimento;
- ✓ Contribuir na formação de recursos humanos especializados na área de reciclagem e eletroquímica.

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1. Células de Membrana Polimérica (PEM)

Célula a combustível é um dispositivo de conversão de energia descoberto por William Grove no século XIX, mas apenas no início do século XX a conversão de energia química em energia elétrica tornou-se importante, ganhando destaque nos últimos quarenta anos (Villullas et al., 2002). O modelo de energia atual, baseado em combustíveis fósseis, é potencialmente tóxico e sua substituição por modelos baseados em fontes de energia renováveis, é de grande importância (Celso, 2007). Neste cenário, as pilhas a combustível tem se tornado cada vez mais atraentes do ponto de vista energético. Tal fato decorre não só de sua baixa taxa de emissão de óxidos poluentes como  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ , como também de uma alta eficiência energética, acima de 60% de conversão de energia química em eletroquímica (Oliveira et al., 2012).

De maneira geral, a estrutura das células à combustível é semelhante e consiste de dois eletrodos (anodo e catodo) separados por um eletrólito e conectados por um circuito externo. Os eletrodos são expostos a um fluxo de gases reagentes (combustível e oxidante). Dentre os cinco tipos de células a combustível, as células de membrana polimérica (PEM) destacam-se por trabalharem a baixas temperaturas, entre 40 e 120 °C e alta densidade de potência (Rogers, 2003). Esse tipo de célula a combustível tem sido amplamente estudada com objetivo de aplicação em células de combustíveis em veículos e dispositivos eletrônicos portáteis (Show et al., 2007; Fukutsuka et al., 2007). Um esquema de funcionamento das células PEM é mostrada na Figura 3.1.

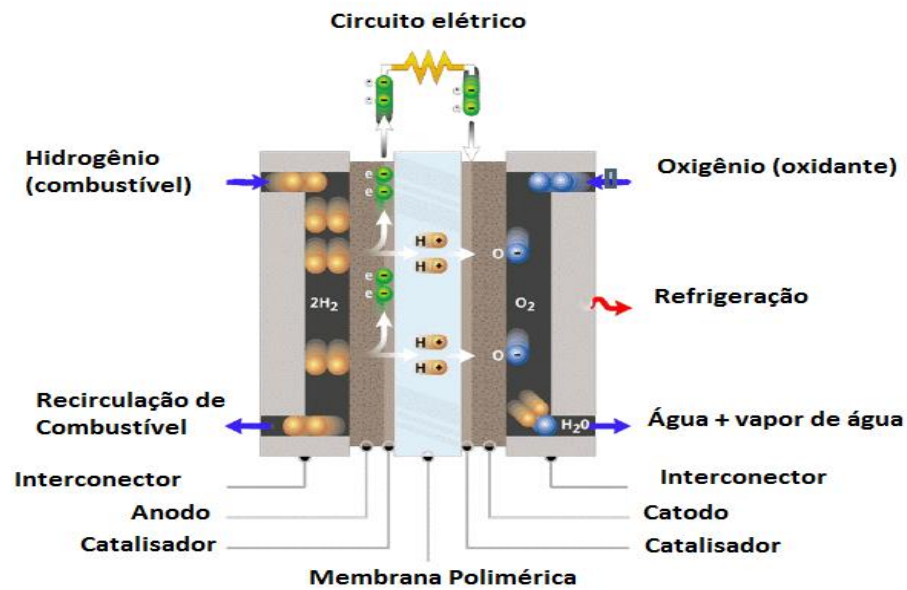


Figura 3.1. Representação esquemática de uma célula a combustível de membrana polimérica. Adaptada de Celso, 2007.

A reação que ocorre no anodo é a oxidação de hidrogênio (Equação 3.1) e a reação que ocorre no catodo é a redução de oxigênio (Equação 3.2), usualmente do ar.

Em meio ácido as reações são:

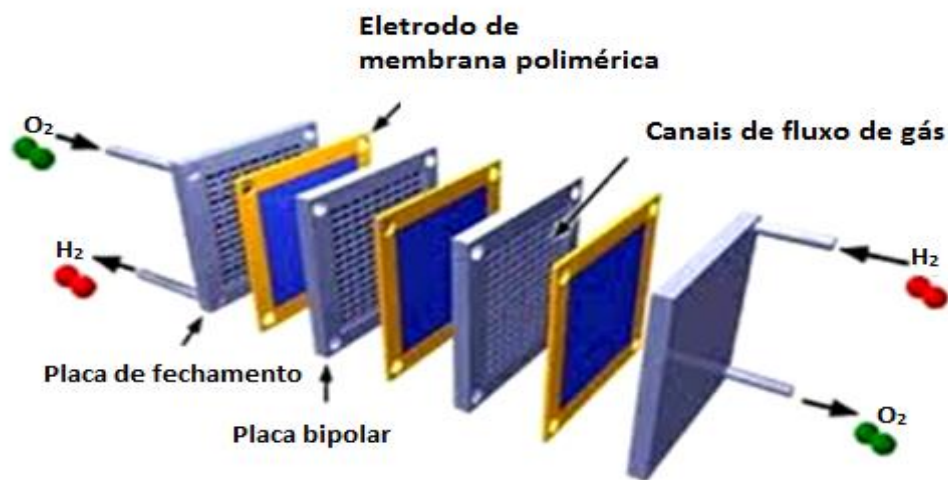


reação global da célula a combustível:



Entretanto as células PEM ainda possuem um alto custo de produção, do qual cerca de 50% corresponde aos interconectores elétricos (J. Milliken, et al., 2000). Os interconectores são basicamente placas de fechamento e placas bipolares de empilhamento de células PEM, e sua principal função é realizar o contato elétrico entre células individuais e a separação física dos gases (Kumagai et al., 2008). Células individuais possuem baixa tensão e uma das funções dos interconectores é promover um empilhamento de células para obtenção de uma potencia total adequada. As placas bipolares devem apresentar características de elevadas condutividade elétrica, resistência à corrosão, resistência mecânica, boa deformação, impermeabilidade aos gases, material leve e baixo custo (Fukutsuka et al., 2007). Entre os

materiais mais estudados para a fabricação dos interconectores destaca-se o carbono grafite, que apresenta alta condutividade e estabilidade química, porém esse material é altamente frágil, apresenta pouca resistência ao impacto e baixa deformação mecânica, fatores que elevam o custo de fabricação (Chung et al., 2007; Show, 2007). Como alternativa a esses materiais destacam-se os metais ou ligas metálicas. Dentre as principais vantagens dos interconectores elétricos metálicos pode-se destacar a plasticidade, elevada resistência mecânica e condutividade elétrica, impermeabilidade aos gases e leveza (Fukutsuka et al., 2007; Taroco et al., 2009).



**Figura 3.2. Representação esquemática de um empilhamento de uma célula PEM.**

Para o caso de interconectores metálicos, entre os materiais mais estudados e aplicados comercialmente estão os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316 (Oliveira et al., 2012). Isto se deve a sua alta resistência à corrosão em meio ácido se comparados aos aços ferríticos. Entretanto, os aços ferríticos são também uma boa opção se tratados superficialmente com uma camada protetora contra a corrosão. Como camada protetora eficiente destaca-se a eletrodeposição de cobalto (Garcia, 2012; Garcia, 2013) com posterior tratamento térmico para formar uma camada de óxido que funcione como barreira à corrosão.

### 3.2. Aços Inoxidáveis e Interconectores Metálicos

O termo aço inoxidável é usualmente empregado para as ligas Fe-C-Cr, grupo de aços que apresentam excelente propriedade não oxidante. Além de características anticorrosivas, este grupo apresenta boas propriedades mecânicas e aparência superficial que o torna adequado para uso em projetos em que a estética é importante.

O elemento químico que garante ao material elevada resistência à corrosão é o cromo, presente na composição da liga em, no mínimo 11%. Uma fina película de óxi-hidróxido de cromo é formada na superfície do metal base protegendo-o de processos corrosivos em meios agressivos (Giosa, 2003). Essa película é chamada de “camada passiva”, fenômeno típico da interação da água com metais muito oxidáveis ou ligas com suficientes teores de metais oxidáveis, como, por exemplo, o cromo nos aços inoxidáveis (Castro, 2005 apud Giosa, 2003).

Dependendo da composição química, os aços inox podem ser classificados em ferríticos, austeníticos, martensíticos e duplex. Alguns elementos de liga podem ser adicionados ao material promovendo a estabilização de fases, como é o caso do Cr, Si, Mo, Nb, estabilizadores da ferrita, e do Ni, C, N, Mn e Cu, estabilizadores da fase austenita (Castro, 2005). Os aços martensíticos e duplex, além da composição característica, são obtidos via tratamentos térmicos específicos. A escolha do aço deverá sempre ser feita levando em conta as necessidades do projeto, como propriedades mecânicas, custo e resistência à corrosão.

Aços inoxidáveis austeníticos são ligas Fe-C-Cr-Ni de baixo carbono (menor que 0,08%), 16% a 20% de cromo, e teor mínimo de 8% de níquel. São ligas não magnéticas, com boas propriedades mecânicas, soldabilidade, trabalhabilidade a frio e resistência à corrosão. Podem ser endurecidos por deformação e, neste estado, são ligeiramente magnéticos (<http://www.kloecknermetals.com.br>). A presença de níquel é um fator preponderante no custo final deste aço.

Os aços inox ferríticos são ligas de baixo carbono (menor que 0,08%) e teor de cromo entre 13% e 18%, e teor de Ni é inferior a 5% e pode ter ainda adições de elementos de baixa liga como nióbio, titânio, níquel e molibdênio (Silva, 2000). A ausência ou pouca adição de níquel dá a essa família de aços competitividade de custo em relação aos austeníticos, que apresentam níquel em sua composição. No contexto atual cresce o volume de produção dos

aços ferríticos em substituição progressiva aos aços austeníticos em função do desenvolvimento de novas aplicações e do crescimento do mercado (Castro, 2005).

As ligas contendo cromo e/ou alumínio quando em contato com o meio corrosivo, em geral, se passivam devido à formação de camadas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (óxido de cromo III) ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (óxido de alumínio III) que protegem o material contra a corrosão. Devido à alta condutividade do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $5,0 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ) se comparada com a condutividade do óxido  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2,10 \times 10^{-14} \text{ Scm}^{-1}$ ) os principais interconectores metálicos estudados são as ligas contendo um alto teor de Cr (entre 16 e 30 % em peso) (Chu et al., 2007; Junwei et al, 2008). Dentre as principais ligas comerciais mais estudadas para uma possível aplicação como interconectores elétricos podem-se destacar os aços inoxidáveis ferríticos, como o Crofer e AISI 430, os austeníticos, como o AISI 304, e as superligas à base de Ni-Cr como as ligas da classe Inconel (Brady et al., 2006; Cabouro et al .,2006; Yang et al ., 2007;). A Tabela 3.1 apresenta a composição química em porcentagem em massa (%) das principais ligas que podem ser utilizadas como interconectores elétricos para as PEM.

**Tabela 3.1. Composição química (porcentagem em massa) dos principais ligas metálicas usadas como interconectores. (Shangai et al., 2010; Silva et al., 2006)**

<b>Ligas</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>Cr (%)</b>	<b>Mn (%)</b>	<b>Al (%)</b>	<b>Si (%)</b>	<b>W (%)</b>	<b>Mo (%)</b>	<b>Outros (%)</b>
<b>AISI 430</b>	Base	-	16	0,5	-	0,52	-	-	
<b>Crofer 22APU</b>	Base	-	23	0,6	-	0,05	-	-	0,08 Ti 0,06 La
<b>AISI 304</b>	Base	8	18	2	-	1	-	-	
<b>Inconel 601</b>	3	Base	23	0,5	-	0,4	5	2	

A maior parte dos trabalhos sobre interconectores metálicos tem sido focada nos aços inoxidáveis ferríticos. Isto ocorre devido a seu coeficiente de expansão térmica linear que está entre  $10,5$  a  $12,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (Brady et al., 2006; Natesan e Zeng, 2009).

O custo dos materiais é um fator importante e que deve ser verificado uma vez que, como já falado anteriormente, o interconector é um dos componentes que representam 29 % do custo das PEM. O custo das ligas metálicas aumenta bastante com o aumento do níquel e cromo em sua composição. A Tabela 3.2 representa o valor dos metais como Cr, Ni e Fe e o preço das ligas metálicas.

**Tabela 3.2. Custo de alguns metais e aços. Fonte: <http://www.metalprices.com>**

<b>Amostra</b>	<b>Preço (R\$/Kg)</b>
<b>Ni</b>	<b>43,23</b>
<b>Cr</b>	<b>31,72</b>
<b>Fe</b>	<b>0,18</b>
<b>Aço AISI 430</b>	<b>1,30</b>
<b>Aço AISI 304</b>	<b>3,90</b>
<b>Crofer</b>	<b>6,68</b>
<b>Inconel</b>	<b>27,6</b>

Percebe-se pela tabela que o aço AISI430 e AISI 304 possuem um custo razoável se comparado com os demais. Recobrimentos podem melhorar as propriedades destes aços e torná-los bastante atrativos. Para o aço 304 ou 310, em geral, usa-se revestimentos de carbono grafite ou mesmo de nanopartículas (Chung et al., 2008; Kumagai, 2008, Myung, 2008; Show, 2007).

Para melhoria das propriedades anti corrosivas do aço AISI430 se destacam o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e o  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  (Freitas et al., 2010; Freitas e Garcia, 2007; Garcia et al., 2008, Garcia, 2013), que são materiais que possuem uma boa condutividade elétrica que é um dos requisitos para os interconectores.

Os recobrimentos podem ser realizados, dentre outras formas, por eletrodeposição que é o objeto deste trabalho. A eletrodeposição é uma técnica de baixo custo, fácil e preparo de amostra e além de poder utilizar soluções de partida a partir de materiais reciclados de outros dispositivos como as baterias de íon lítio (Freitas et al., 2010; Freitas e Garcia, 2007; Garcia et al., 2008).

### **3.3. Baterias de Íon Lítio**

No início do século XIX o lítio foi descoberto por Johan Arfvedson, em meados do mesmo século, Robert Bunsen e Augustus Matthiessen produziram a primeira grande

quantidade de lítio metálico por meio do processo de eletrólise de sal e cloreto de lítio. Entretanto, os primeiros estudos sobre a utilização do lítio em baterias só ocorreu em 1958, com o surgimento das baterias primárias, não recarregáveis, utilizando esse elemento como anodo (Rosolem et al., 2012). As primeiras baterias recarregáveis surgiram em 1980 utilizando o lítio metálico como anodo, mas, devido a problemas de alta reatividade deste elemento na forma metálica, foram empregados compostos com características de inserção de íons lítio como catodo e materiais a base de carbono grafite como anodo.

As baterias de íon lítio são dispositivos eficientes, que apresentam elevadas densidades de potência e energia (Rosolem et al., 2012). Atualmente, o emprego de baterias íon-Li em equipamentos eletrônicos é amplo. No Brasil, em dezembro de 2014 eram 280,7 milhões, cerca de 240 celulares a cada 100 mil habitantes. Estima-se que o número de aparelhos habilitados chegue a aproximadamente 450 milhões em 2020 (<http://www.anatel.gov.br>) Em âmbito mundial, o número de celulares no mundo era estimado em 2,14 bilhões em 2005 (Dorella e Mansur , 2007). Segundo a Teleco, em 2014, esse número chegou a cerca de 6,9 bilhões (Figura 3.3). Estes números podem fornecer uma idéia da quantidade de baterias descartadas anualmente já que as baterias íon-Li apresentam em média 2 anos de duração.

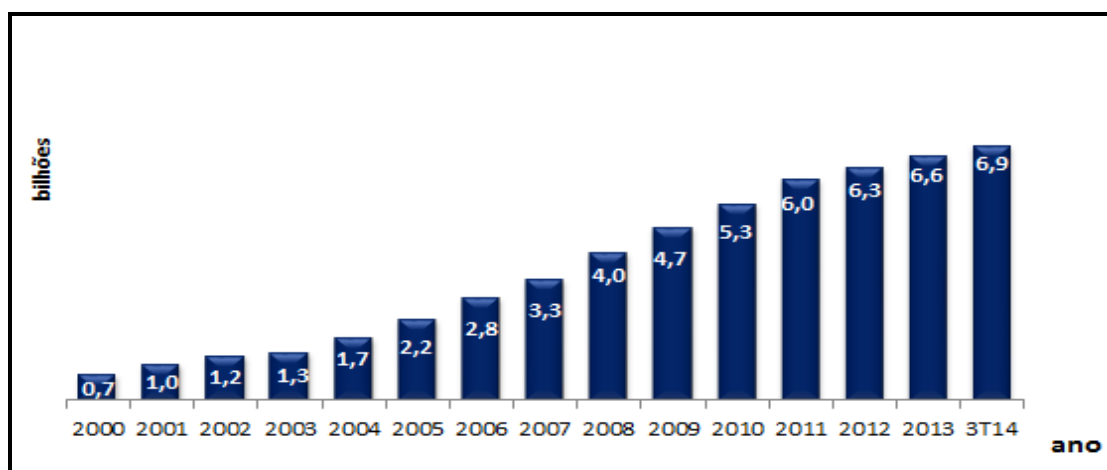


Figura 3.3. Evolução da quantidade de celulares no mundo. Fonte: <http://www.teleco.com.br>.

### 3.3.1. Funcionamento e Componentes das Baterias de Íon Lítio

As baterias de íon Li são dispositivos que operam com voltagem da ordem de 4 V e podem gerar entre 100 e 200 Wh/kg de energia específica, o que as tornam atrativas em



relação a outros tipos de bateria (Figura 3.4) (Scrosati e Garche, 2010; Vayrynen e Salminen, 2012).

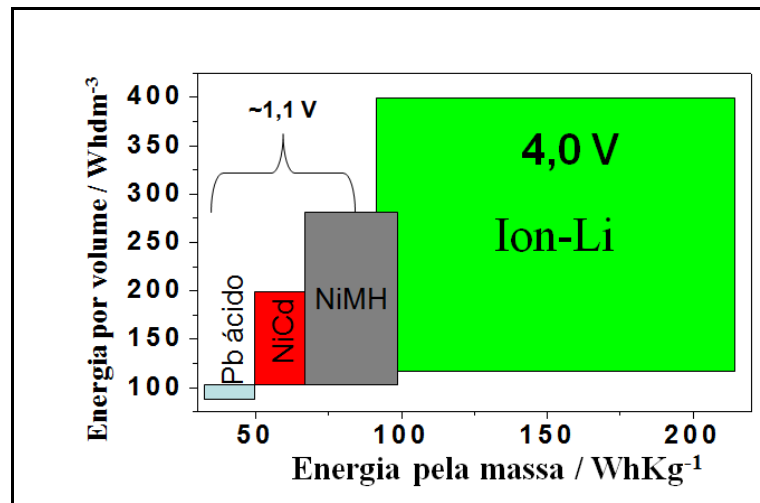


Figura 3.4. Energia armazenada por tipo de bateria. (Vayrynen e Salminen, 2012)

A estrutura de uma bateria íon lítio (BIL) compreende simplifcadamente, o catodo, anodo, eletrólito, separador, coletor de corrente e plásticos de proteção (Zeng et al., 2014). Na mais convencional estrutura, o anodo é formado por grafite, o catodo por um óxido de lítio e outro metal, na forma  $\text{LiMO}_2$  (em que M é um metal), e um eletrólito constituído por sais de Li como  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , dissolvidos em uma mistura de solventes orgânicos, capazes de dissolver os sais de Li e apresentar baixa viscosidade (Scrosati e Garche, 2010; Zeng et al., 2014). A Figura 3.5 mostra a porcentagem mássica média de cada elemento que compõe a bateria íon lítio.

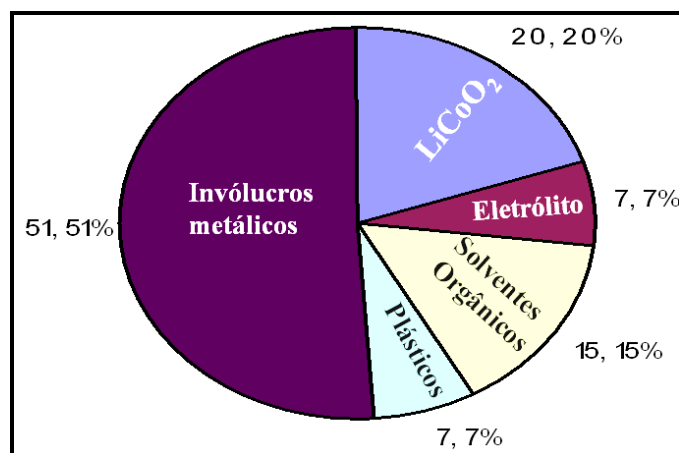


Figura 3.5. Composição da bateria íon lítio. (Gratz et al., 2014)

A Figura 3.6 mostra o esquema de funcionamento para uma BIL. No anodo, o elemento ativo, geralmente o carbono grafite com inserção de íons lítio, é ligado a uma placa condutora de cobre por um polímero ligante. A placa de cobre funciona como coletor de corrente (Gratz et al., 2014; Zeng et al., 2014). Já no catodo, a placa condutora é de alumínio, mas atualmente há uma maior variedade de materiais ativos utilizados. O catodo é sempre um óxido de lítio, que pode conter também Co, Mn, Ni, Fe, V. Entretanto o mais utilizado é o óxido de lítio cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ), por apresentar melhores resultados de densidade de energia específica e durabilidade. O princípio de funcionamento de uma BIL é semelhante ao de uma célula galvânica, em que, quando carregando, íons lítio são transferidos do catodo para o anodo por meio do eletrólito. O inverso acontece quando descarregando, íons lítio são transferidos do anodo para o catodo (Gratz et al., 2014).

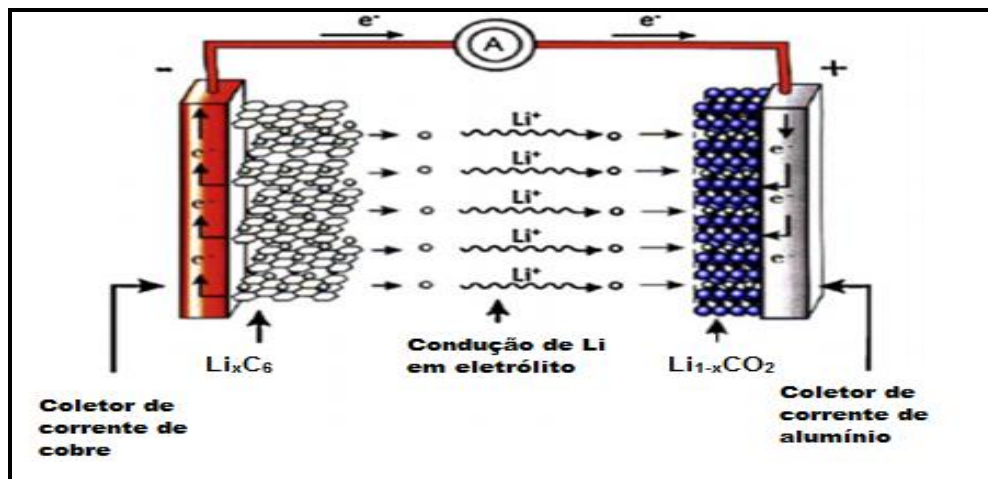


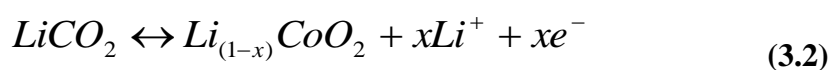
Figura 3.6. Funcionamento de uma bateria íon lítio. Adaptado de Scrosati et al (2010).

A equação que representa o transporte reversível de carga entre dois eletrodos então é a seguinte (Freitas e Garcia, 2007; Gratz et al., 2014; Xu et al., 2012; Zeng et al., 2014).

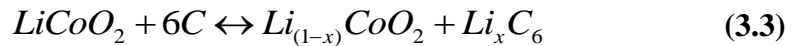
Reação catódica:



Reação anódica:



Reação de carga/descarga



Tanto no anodo quanto no catodo um polímero (eletrólito) é utilizado com o objetivo de realizar a ligação entre a placa condutora e o material ativo. Esses polímeros, chamados de ligantes, devem possuir características que suportem tanto altas temperaturas, quanto a eletricidade. O material ligante normalmente utilizado nas BIL's é o fluoreto de polivinilidileno (PVDF), por suas características termoestáveis e não reativas (Gratz et al., 2014; Xu et al., 2012; Zeng et al., 2014). O eletrólito permite a conversão da energia química em energia elétrica, por meio da difusão de íons entre os eletrodos e é, na maioria das vezes, constituído por sais de Li como  $LiPF_6$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiCF_3SO_3$ , dissolvidos em um solvente orgânico. Entre os sais, o  $LiPF_6$  é o mais utilizado (Contestabili et al., 2001; Freitas e Garcia, 2007; Gratz et al., 2014; Zeng et al., 2014). Solventes aquosos não são utilizados nesse tipo de bateria pelo fato de estas possuírem, à temperatura ambiente, potencial de funcionamento relativamente alto (~3,6V) se comparado ao da água (~1,23 V) (Zeng et al., 2014). Entre os solventes orgânicos mais utilizados estão o carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (CE), que são capazes de dissolver os sais de lítio, mas apresentam alta viscosidade, fazendo com que o eletrólito apresente baixa condutividade. Desse modo, são adicionados solventes de baixa viscosidade como o dimetil carbonato (DMC) ou dietil carbonato (DEC) e o eletrólito então é composto por uma mistura de solventes orgânicos, capazes de dissolver os sais de Li e apresentar baixa viscosidade (Zeng et al., 2014). Existe ainda um separador microporoso, constituído de polímeros, como o polietileno, com a função de manter um espaçamento uniforme entre catodo e anodo a fim de evitar curtos circuitos.

A Figura 3.7 mostra os componentes de uma BIL. Neste trabalho o catodo será a o material a ser utilizado como precursor para a solução de eletrodeposição sobre o aço AISI430.

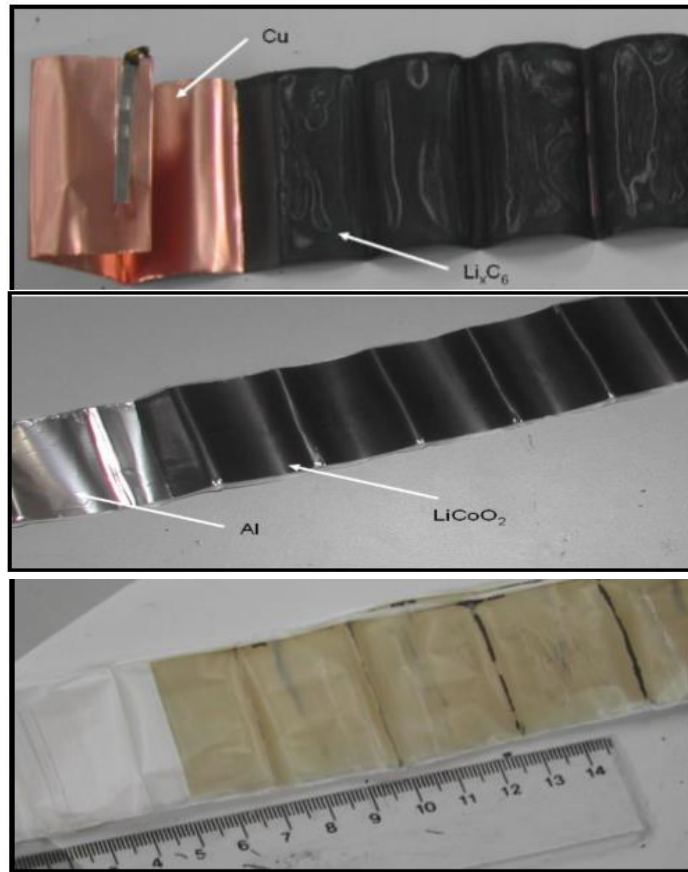


Figura 3.7. Componentes de uma BIL: A) anodo B) catodo e C) separador.

### 3.3.2. Reciclagem de Baterias Íon Lítio

A reciclagem de baterias de íon lítio tem se destacado, não apenas por razões econômicas, mas também ambientais. Essas baterias, que apresentam, em média, 2 anos de duração e são amplamente utilizadas em celulares, podem se tornar objeto de preocupação ambiental já que após o ciclo de vida, esses dispositivos, que apresentam metais tóxicos em sua composição, são, geralmente, descartadas inadequadamente em lixo doméstico, (Barbieri et al., 2014; Castillo et al., 2002; Paulino et al., 2008; Zeng et al., 2014).

A Tabela 3.3, apresenta a composição metálica típica das baterias íon-Li encontrada por alguns autores, já que pode variar de acordo com a marca ou mesmo o fornecedor. A Tabela 3.4 indica o grau de insalubridade de componentes encontrados nas baterias, com destaque para o Co, Cu, Fe e Ni que são usualmente encontrados nas baterias tipo íon-Li, que serão abordadas neste capítulo.

Tabela 3.3. Composição (%) encontrada por autores para baterias íon-Li exauridas. Adaptada de Zeng et al., 2014.

<b>Autor</b>	<b>Co</b>	<b>Li</b>	<b>Cu</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>
<b>Wang</b>	15,51	2,27	9,54	3,43	19,31	-
<b>Li et al</b>	16	2	10	3	19	-
<b>Shin et al</b>	5-20	5-7	-	-	-	5-10
<b>Lain</b>	16,5	2,0	7,1	4,1	-	-
<b>Dorella e Mansur</b>	29,49	3,14	16,48	8,02	-	0,02
<b>Zeng et al</b>	20,48	11,50	-	9,94	-	0,08
<b>Lee e Rhee</b>	27,5	14,5	24,5	14	-	

Tabela 3.4. Pontuação de impacto relativo dos componentes de uma bateria. Adaptado de Pistoia, 2005.

<b>Material</b>	<b>Pontuação de Impacto</b>	<b>Material</b>	<b>Pontuação de Impacto</b>
<b>Arsênio</b>	65	<b>Flúor</b>	22
<b>Cádmio</b>	57	<b>Zinco</b>	21
<b>Chumbo</b>	56	<b>Alumínio</b>	20
<b>Antimônio</b>	51	<b>Carbono</b>	20
<b>Níquel</b>	45	<b>Vanádio</b>	18
<b>Cobalto</b>	35	<b>Estanho</b>	13
<b>Manganês</b>	33	<b>Ácido Sulfúrico</b>	11
<b>Fósforo</b>	33	<b>Enxofre</b>	9
<b>Cobre</b>	31	<b>Ferro</b>	8
<b>Cromo</b>	30	<b>Zircônio</b>	7
<b>Lítio</b>	25	<b>KOH</b>	5
<b>Cloro</b>	23	<b>Titânio</b>	4
<b>Sódio</b>	23	<b>Plástico</b>	3

*Nota: Uma maior pontuação indica um maior efeito quanto à insalubridade.*

Soma-se à minimização do impacto ambiental, a importância econômica da reciclagem. A Figura 3.8 mostra o valor econômico do lítio e do cobalto, em dólar/kg, de 2000 a 2009. O preço do lítio sofreu pequena variação, chegando a 5 U\$/kg, em 2009. Já o cobalto, em 2008, chegou a ser cotado por cerca de 70 U\$/kg, com queda brusca em 2009, quando passou a cerca de 35 U\$/kg. Segundo a London Metal Exchange (LME) (<https://www.lme.com>), o preço do cobalto, em janeiro de 2016 era de 22,9 U\$/Kg, sendo este elemento o de maior de porcentagem na composição das baterias exauridas.

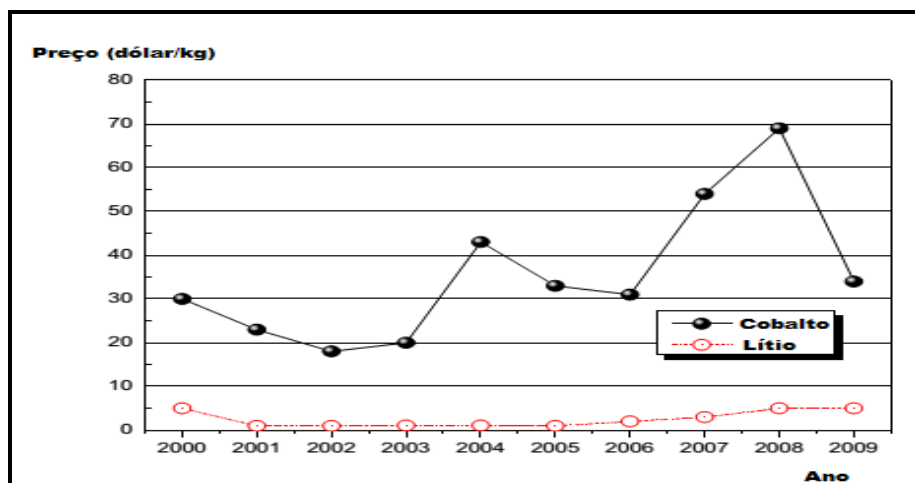


Figura 3.8. Valor econômico do lítio e cobalto. Adaptado de Li et al, 2013.

Com a reciclagem, trabalhos mostram que é possível resgatar o cobalto e ainda obter materiais com aplicações diversas como: catalisadores (Gonçalves, M., 2015) sensores de glicose (Gonçalves, S. 2015) ou mesmo materiais de recobrimentos em aço (Garcia, 2012), sendo este último o foco deste trabalho.

### 3.3.2.1. Legislação Ambiental para Baterias Exauridas

A Resolução do Conama ° 401, de 4 de novembro de 2008 (Conama, 2008), estabelece limites máximos de alguns componentes das baterias, além de disposição ambientalmente adequada, de responsabilidade do fabricante ou importador para as baterias usadas ou inservíveis. O Art. 7° da resolução de 2008 cita, por exemplo, os limites máximos de mercúrio, cádmio, e chumbo para baterias elétricas zinco-manganês e alcalino-manganês do tipo portátil, botão e miniatura, comercializadas, fabricadas ou importadas em território nacional. Os valores são os citados a seguir:

- I – conter até 0,0005% em peso de mercúrio, para baterias do tipo portátil;
- II – conter até 2,0% em peso de mercúrio, para baterias do tipo botão ou miniatura;
- III – conter até 0,002% em peso de cádmio, para baterias do tipo portátil;
- IV – conter traços de até 0,1% em peso de chumbo; para todos os tipos de baterias.

A Resolução não se refere em específico às baterias íon-Li, mas cita no Art. 5º do Capítulo II que para as pilhas e baterias não contempladas na Resolução, deverão ser implementados programas de coleta seletiva pelos respectivos fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes e pelo poder público. E ainda, no Art. 14º do Capítulo V, predispõe que nas embalagens de pilhas e baterias, fabricadas no Brasil ou importadas, conste de forma clara a simbologia indicativa da destinação adequada e advertências sobre riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

### 3.3.2.2. Rotas de Reciclagem

O possível esgotamento de recursos minerais, o apelo econômico e a necessidade de redução dos impactos ambientais são os principais fatores que fazem a reciclagem de baterias íon-Li uma rota sustentável. A Tabela 3.3 aponta os principais países produtores e reservas de cobalto.

**Tabela 3.5. Países produtores de cobalto e suas respectivas reservas. Adaptado de United States Geological Survey, 2013. <http://www.usgs.gov>.**

	Produção (t/ano)		Reservas (tonelada)
	2011	2012	
<b>EUA</b>	--	--	33.000
<b>Austrália</b>	3.900	4.500	1.200.000
<b>Brasil</b>	3.500	3.700	89.000
<b>Canadá</b>	7.100	6.700	140.000
<b>China</b>	6.800	7.000	80.000
<b>Congo(Kinshasa)</b>	60.000	60.000	3.400.000
<b>Cuba</b>	4.000	3.700	500.000
<b>Marrocos</b>	2.200	1.800	20.000
<b>Nova Caledônia</b>	3.200	3.500	370.000
<b>Rússia</b>	6.300	6.200	250.000
<b>Zâmbia</b>	5.400	3.000	270.000
<b>Outros Países</b>	6.700	9.000	1.100.000
<b>Total Mundial (arredondado)</b>	<b>109.000</b>	<b>110.000</b>	<b>7.500.000</b>

As baterias íon-Li apresentam uma pluralidade de sistemas e componentes, e, atualmente, diversos trabalhos de pesquisa estão focados no desenvolvimento de processos de

reciclagem alternativos para o material do catodo,  $\text{LiCoO}_2$ , principalmente por fatores que envolvem custo e segurança ambiental (Freitas et al., 2010; Garcia et al., 2008). As principais rotas de reciclagem de baterias passam pelos processos pirometalúrgico ou hidrometalúrgico.

Os processos pirometalúrgicos utilizam-se de altas temperaturas e são comumente utilizados na indústria para obtenção de metais nobres a partir pilhas e baterias. Entretanto esse processo apresenta problemas de perda de materiais, emissão de gases tóxicos e é consumidor de alta energia. Por outro lado, processos hidrometalúrgicos representam alternativa para obtenção de metais puros, ou sais do metal, com baixa exigência de energia e alta eficiência (Joulié et al., 2014).

Zhang e colaboradores (1998) e Joulié e colaboradores (2014) resumem, essencialmente, da mesma forma a rota hidrometalúrgica de obtenção de lítio e cobalto para uma bateria íon-Li. Esta rota consiste essencialmente na obtenção de uma solução ácida do catodo, que é então exposta a temperaturas entre 70 e 80 °C, por um determinado intervalo de tempo, e posteriormente filtrada.

### **3.4. Corrosão**

Conhecida comumente como “ferrugem”, a corrosão é relatada desde os tempos antigos como um fenômeno que destrói o brilho e beleza de objetos e encurta sua vida útil. Existem registros históricos de corrosão por filósofos, cientistas e escritores desde a antiguidade mas pouco se discutia sobre a origem do fenômeno. Faraday (1791-1867) foi o primeiro a dar contribuições significativas ao estudo da corrosão e a primeira e segunda leis de Faraday são a base para o cálculo da taxa de corrosão dos metais. Estudos sobre o controle de corrosão começaram a surgir no fim do século XIX e em 1903 Whitney foi o primeiro a fornecer uma base científica para o controle da corrosão por meio da observação eletroquímica (Ahmad, 2006).

De acordo com o meio, mais ou menos agressivo, a que o material está exposto, tem-se que a maioria dos metais forma um sistema termodinamicamente instável com o ambiente, o que significa que estes podem reagir com substâncias ou elementos presentes no meio, como o  $\text{O}_2$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ , e transformar-se em óxidos, hidróxidos ou formas semelhantes. A razão dessa instabilidade está no fato de que a maioria dos metais, com exceção dos metais



nobres, encontra-se em um nível energético superior ao que lhes deu origem, Figura 3.9, (Pinto, 2006). Entretanto a ocorrência da corrosão depende de outro fator além do termodinâmico, o cinético. De fato, a corrosão pode acontecer de maneira muito lenta, o que propicia a utilização de alguns materiais termodinamicamente instáveis.

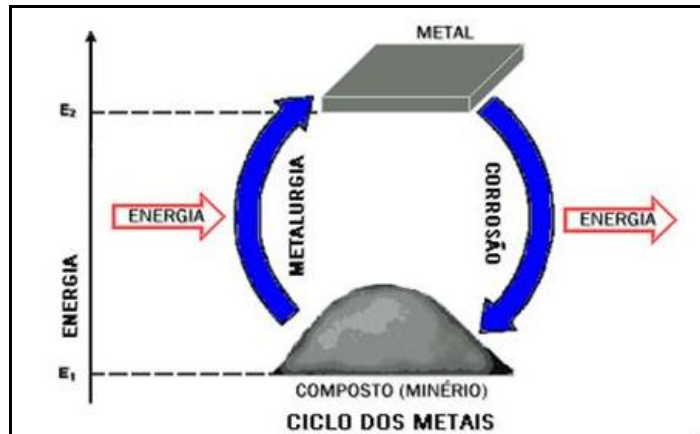


Figura 3.9. Ciclo dos metais (ABRACO - Associação Brasileira de Corrosão).

### 3.4.1. Corrosão Química e Eletroquímica

De maneira geral, corrosão pode ser definida como a ação do meio sobre determinado material, metálico ou não metálico, causando a deterioração deste. Os mecanismos de corrosão podem ser classificados devido à reação química ou eletroquímica que ocorre entre o material e o meio.

O mecanismo químico acontece, normalmente, em materiais não metálicos, mas pode ocorrer também em metais, desde que as reações químicas aconteçam diretamente entre o material e o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica. Exemplo desse mecanismo é o ataque de metais, como o ferro, alumínio e cobre pelo cloro a elevadas temperaturas, com formação dos respectivos cloretos (Equação 3.4) (Wollynec, 2003).



A corrosão por mecanismo eletroquímico envolve, necessariamente, duas reações, comumente chamadas de semi-reações, que acontecem simultaneamente e de forma espontânea: a reação anódica (oxidação) e reação catódica (redução). A célula eletroquímica é composta essencialmente por um anodo, um catodo e eletrólito, acoplados de maneira que as reações anódicas e catódicas aconteçam de forma equivalente, ou seja, os elétrons que passam para a solução durante o processo anódico são totalmente absorvidos pelo processo catódico, não havendo acúmulo de corrente elétrica. As Equações 3.5 e 3.6 exemplificam as reações de oxidação e redução que ocorrem quando um metal M é colocado em meio ácido (Gentil, 1996; Wollynec, 2003 ).

#### **Reação anódica – oxidação do metal M**



#### **Reação catódica – redução do íon H<sup>+</sup>**



### **3.4.2. Proteção à corrosão**

Dentre as técnicas de controle e proteção à corrosão destacam-se o uso de inibidores, alteração ambiental e de projeto, revestimentos metálicos e não metálicos e proteção catódica (Keles et al., 2015; Rong Ou et al., 2013; Sarli et al., 2014). Referências padrões de corrosão são úteis neste sentido já que o custo pode ser um fator significativo. Nem sempre é viável economicamente empregar um material que ofereça resistência à corrosão ótima e, algumas vezes, outra medida deve ser tomada (Callister, 2008). A Tabela 3.6 mostra algumas vantagens e desvantagens de cada método de proteção.

**Tabela 3.6. Tipos de proteção à corrosão.**

<b>Tipos de proteção</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<p><b>Uso de Inibidores</b></p> <p>Substâncias que quando presentes em concentrações adequadas no meio corrosivo reduzem ou eliminam a corrosão.</p>	<p>Baixo custo, facilidade de aplicação.</p>	<p>Queda de eficiência térmica; redução da ação de catalisadores e proteção de um metal em detrimento de outro.</p>
<p><b>Alteração de Ambiental e de Projeto</b></p>	<p>Aumento da vida útil e resistência à corrosão do material.</p>	<p>Custo/dificuldade de alteração do projeto ou ambiente.</p>
<p><b>Proteção Catódica</b></p> <p>Está relacionada com o potencial de oxidação do material e então é aplicado a ele um potencial menor que o potencial em que o material sofreria oxidação.</p>	<p>Aumento da vida útil e resistência à corrosão do material.</p>	<p>Dificuldade de aplicação e manutenção em superfícies submersas ou enterradas.</p>
<p><b>Revestimentos metálicos e não metálicos</b></p> <p>Tendo em vista que a corrosão ocorre apenas na presença de um oxidante em contato com o metal, a finalidade de um revestimento é isolar a superfície do metal de um meio oxidante.</p>	<p>Aumento da vida útil e resistência à corrosão do material.</p>	<p>Preparo da superfície, tintas de alto padrão técnico, manutenção cuidadosa, e custo de aplicação e preparo da superfície.</p>

### 3.4.3. Eletrodeposição

Uma das técnicas usadas para a obtenção de materiais de proteção contra a corrosão é a eletrodeposição, objeto de estudo deste trabalho, que será tratada de forma mais detalhada neste item.

A eletrodeposição é um dos métodos mais utilizados para obtenção de revestimentos metálicos, pois permite o controle de parâmetros como composição química, composição de fases, microestrutura e espessura (Melo, 2009). A flexibilidade da estrutura e morfologia do depósito pode ser controlada por meio de aditivos, controle do pH, da densidade de corrente ou do potencial aplicado na solução (He. Z, 2012).

O processo de eletrodeposição envolve transferência de carga por processos anódicos e catódicos de forma a manter um balanço de cargas entre esses dois processos, isto é, a

quantidade de carga envolvida no processo de oxidação tem que ser a mesma do processo de redução (Equação 3.7).

$$Q_a = Q_c \quad (3.7)$$

A quantidade de carga (corrente) que flui através de um eletrólito depende da voltagem aplicada (V) e da resistência da solução (R) (Equação 3.8).

$$R = \rho \frac{l}{a} \quad (3.8)$$

em que:

R = resistência da solução;

$\rho$  = resistência oferecida por um  $1\text{cm}^3$  de solução (1/ohm).cm);

a = área dos eletrodos ( $\text{cm}^2$ ).

Portanto, desejando-se aumentar o fluxo de cargas (corrente) num processo de eletrodeposição tem-se como alternativas:

- a) melhorar a condutividade específica do banho pela adição de sais ou ácidos,
- b) aumentar a área dos eletrodos;
- c) diminuir a distância entre os eletrodos;
- d) aumentar a temperatura que, por aumentar a mobilidade dos íons, causa um aumento da condutividade.

#### **3.4.3.1. Dupla Camada Elétrica e Sobrepotencial**

Quando um metal é colocado em solução aquosa tem-se início a dissolução do metal, representada pela Equação 3.9. Os elétrons formados carregam eletricamente o metal e criam um campo elétrico dentro da solução, o que faz com que os íons carregados positivamente tendam a ficar retidos na vizinhança da interface metal/solução. Após um tempo relativamente curto estabelece-se uma situação de equilíbrio, caracterizada pela formação de uma dupla

camada elétrica, chamada dupla camada de Helmholtz, representada na Figura 3.10 (Woly nec, 2003).

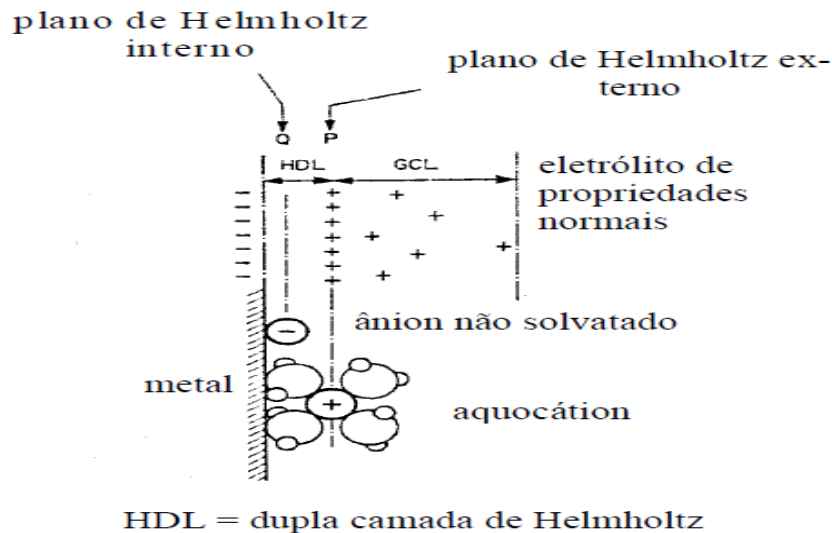
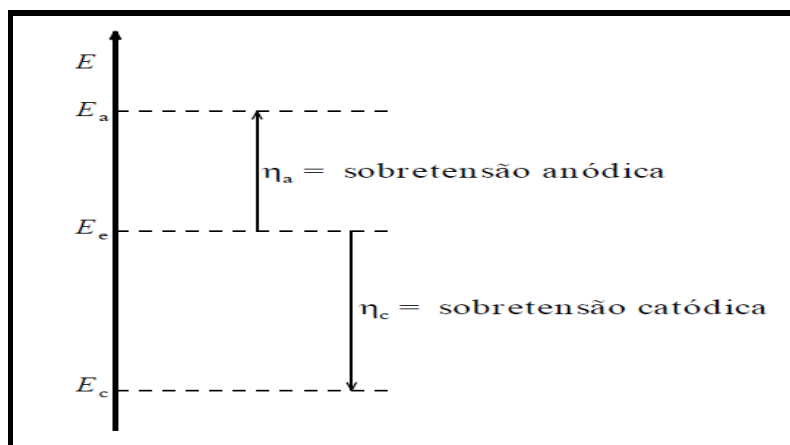


Figura 3.10. Desenho esquemático da dupla camada elétrica de Helmholtz. Adaptada de Woly nec, 2003.

A dupla camada elétrica é formada por uma reação eletroquímica que existe quando o eletrodo metálico está em equilíbrio. Esta reação acontece no sentido de oxidação e redução com a mesma velocidade e, através da dupla camada, se estabelece um potencial de equilíbrio  $E_0$  característico da reação. Se por imposição de um potencial externo este potencial for alterado, diz-se que o eletrodo sofreu polarização. A extensão da polarização é chamada sobretensão ou sobrepotencial, designada por  $\eta$ , Equação 3.10. Se  $\eta$  for positivo tem-se uma polarização anódica, se negativo, polarização catódica, e assim, respectivamente, sobretensão anódica e catódica, Figura 3.11, (Woly nec, 2003).

$$\eta = E - E_0 \quad (3.10)$$



**Figura 3.11. Polarização anódica e catódica de um eletrodo ( Wolyne, 2003).**

Quando um eletrodo metálico é polarizado anodicamente, isto é, o potencial do metal é tornado mais nobre, criam-se condições para a remoção dos elétrons produzidos, assim a reação procederá no sentido de dissolução anódica, com uma densidade de corrente:

$$i_a = i_{ox} - |i_{red}| > 0 \quad (3.11)$$

Do mesmo modo ocorre para a polarização catódica, quando o potencial do metal é tornado menos nobre tem-se um suprimento de elétrons e a reação procederá no sentido de deposição catódica, com densidade de corrente:

$$i_c = i_{ox} - |i_{red}| < 0 \quad (3.12)$$

em que:

$i_a$  = densidade de corrente anódica;

$i_c$  = densidade de corrente catódica;

$i_{ox}$  = densidade de corrente de oxidação;

$i_{red}$  = densidade de corrente de redução.

Em um processo de eletrodeposição nem toda a corrente aplicada é utilizada para eletrodepositar o material de interesse, uma fração dessa corrente pode ser utilizada por outro processo em paralelo, como a redução de hidrogênio. Dessa maneira calcula-se a eficiência de

corrente como sendo a porcentagem da corrente total que é utilizada no processo de deposição (Equação 3.14) (Ponte, 2012).

$$\% = \frac{Q_a}{Q_c} \times 100 \quad (3.14)$$

### 3.4.3.2. Processos Controlados por Difusão e Ativação

No processo de eletrodeposição, as reações de oxidação ou redução que acontecem na interface eletrodo/solução são causadas por uma transferência de carga. O processo total é dado pela Lei de Faraday (Equação 3.15).

$$N = \frac{q}{nF} \quad (3.15)$$

em que:

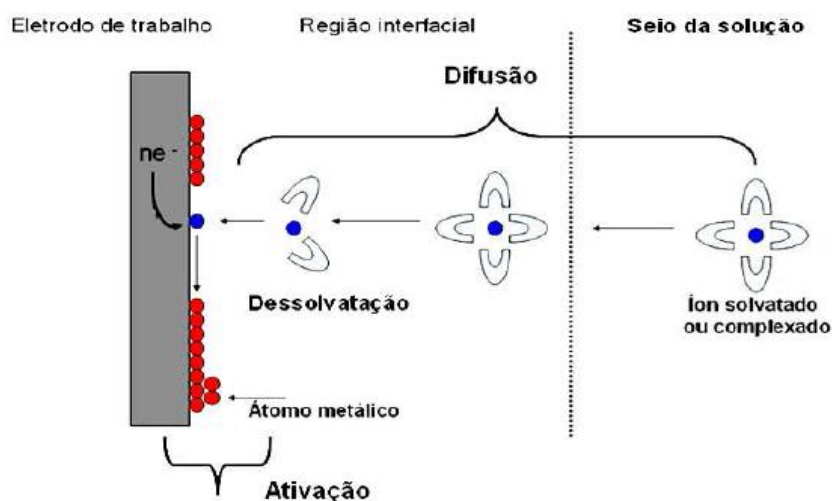
N = número de mols envolvidos,

q = número de cargas envolvidas na reação;

n = número de moles de elétrons trocados ;

F = constante de Faraday (96.500Cmol<sup>-1</sup>).

Entretanto, até a incorporação dos íons metálicos, que saem da solução, à rede cristalina do substrato na forma de átomo metálico existem alguns processos intermediários. Esses processos estão ilustrados na Figura 3.12 (Bard e Faulkner, 2001; Ticianelli e Gonzalez, 2005).



**Figura 3.12. Processos intermediários que ocorrem em uma reação de transferência de carga. (Adaptado de Bard e Faulkner, 2001)**

A partir da polarização de um eletrodo, seja pela aplicação de potencial ou corrente, tem-se início um fluxo de íons em direção ao eletrodo. Quando esses íons já estão suficientemente próximos da superfície do eletrodo eles sofrem o processo de dessolvatação e incorporam-se a sua superfície (adsorção). Esse transporte de massa é caracterizado como difusão. A concentração das espécies eletroativas próximo à superfície deste eletrodo varia com o tempo e, negligenciando o efeito de bordas, agitação externa e excesso de eletrólito de suporte o fluxo terá como principal contribuição à diferença de concentração das espécies em solução (Bard e Faulkner, 2001; Garcia, 2012). A Equação 3.16 relaciona o fluxo com a variação da concentração em função da distância.

$$i = (1 - \exp(-\eta_d(nF/RT)))i_{\text{lim}} \quad (3.16)$$

em que:

$i$  = densidade de corrente;

$i_{\text{lim}}$  = densidade de corrente limite;

$F$  = constante de Faraday ( $96.500\text{Cmol}^{-1}$ ).

$\eta_d$  = sobrepotencial de difusão;



R = constante dos gases ideais;

T = temperatura.

O processo de ativação ocorre quando a transferência de elétrons corresponde à etapa lenta da eletrodeposição. Assim, a densidade de corrente do sistema é dependente da energia de ativação, em outras palavras, da energia de livre de Gibbs, que corresponde à barreira energética para a transferência de elétrons de uma fase para a outra (Garcia, 2012).

Um desequilíbrio entre as barreiras energéticas dos processos anódico e catódico fazem com que o nível de energia livre eletroquímica sofra um acréscimo na superfície do metal enquanto permanece inalterado no plano de Helmholtz externo. Para processos controlados por ativação, operações matemáticas permitem inferir que a relação entre  $i_c$  e  $\eta_c$  é do mesmo tipo que  $i_a$  e  $\eta_a$ , e a equação geral que correlaciona a densidade de corrente resultante  $i$  ( $i_a$  ou  $i_c$ ) com a sobretensão aplicada  $\eta$  ( $\eta_a$  ou  $\eta_c$ ) é dada pela Equação 3.17, conhecida como Equação de Butler-Volmer.

$$i = i_0 \left[ \exp \left( \frac{\alpha z F \eta}{RT} \right) - \exp \left( - (1 - \alpha) z F \eta / RT \right) \right] \quad (3.17)$$

em que:

$i$  = densidade corrente resultante;

$i_0$  = densidade de corrente inicial;

F = constante de Faraday ( $96.500 \text{Cmol}^{-1}$ ).

$\eta_d$  = sobrepotencial;

R = constant dos gases ideais;

T = temperatura.

Z = número de cargas envolvidas na reação;

$\alpha$  = constante de barreira energética entre interface eletrodo/solução, aproximadamente 0,5.

### 3.4.3.3. Eletrodeposição Potenciostática, Galvanostática e Potenciodinâmica

A eletrodeposição pode ser realizada por três técnicas, potenciostática, galvanostática e potenciodinâmica.

A técnica potenciostática consiste em polarizar o eletrodo de trabalho por meio da aplicação de um potencial fixo. O transiente da densidade de corrente ( $i$ ) versus tempo é denominado cronoamperograma (Figura 3.13). Neste caso a eletrodeposição é controlada pela energia de ativação e de nucleação, e, nos instantes iniciais, devido ao crescimento de núcleos que resultam em aumento significativo na área eletroativa do depósito, a corrente aumenta de um valor  $i$  até atingir um valor  $i$  máximo. Após alcançar o  $i$  máximo, a corrente diminui devido ao crescimento e coalescência dos núcleos e a consequente diminuição da área eletroativa. A densidade de corrente então se estabiliza e o controle da reação passa a ser predominantemente por transporte de massa ou difusão (Garcia, 2012).



Figura 3.13. Cronoamperograma típico da uma eletrodeposição potenciostática. Fonte: Garcia, 2012.

Pela técnica galvanostática o eletrodo é polarizado por aplicação de corrente fixa, suficiente para redução dos íons metálicos em solução. O transiente do potencial versus o tempo é chamado cronopotenciograma (Figura 3.14). O potencial tende a mudar rapidamente nos instantes iniciais devido ao carregamento da dupla camada elétrica até que se alcance o potencial de redução dos íons metálicos. Para compensar o efeito capacitivo, quando a concentração das espécies eletroativas próximas ao eletrodo de trabalho torna-se perto de zero, o potencial se torna mais negativo. O tempo gasto para este fenômeno é denominado tempo de indução  $\tau$  (Garcia, 2012).

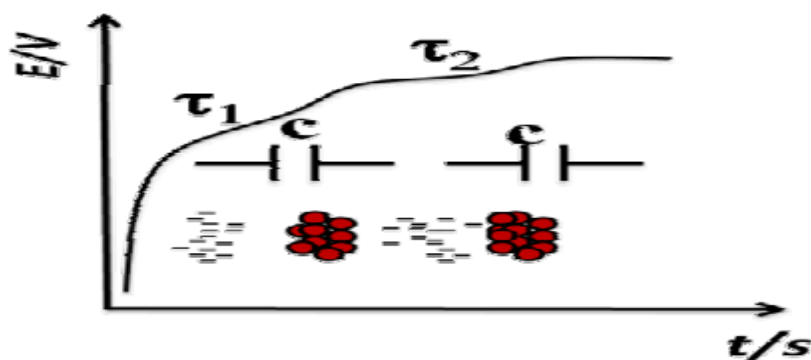


Figura 3.14. Cronopotenciograma típico de uma eletrodeposição galvanostática. Fonte: Garcia, 2012.

Na técnica potenciodinâmica, também chamada Voltametria Cíclica (VC), a variação do potencial do eletrodo é controlada de um valor inicial de repouso ( $V_0$ ) até um determinado potencial mais negativo ( $V_1$ ) (sentido direto), em seguida até um potencial mais positivo ( $V_2$ ) (sentido inverso) e retorna ao repouso ( $V_0$ ) (Figura 3.15). No sentido direto observa-se o surgimento de uma corrente negativa, chamada corrente catódica, associada à redução dos íons metálicos. No sentido inverso observa-se uma corrente positiva, chamada corrente anódica, associada à oxidação, ou dissolução, do filme metálico previamente eletrodepositado. A relação entre a densidade de carga catódica e anódica fornece uma importante relação sobre a eficiência de carga da reação de eletrodeposição (Equação 3.18) (Bard e Faulkner, 2001; Garcia, 2012).

$$\varepsilon(\%) = \frac{\int_{t_1}^{t_2} i_{catódica} dt}{\int_{t_1}^{t_2} i_{anódica} dt} \times 100 \quad (3.18)$$

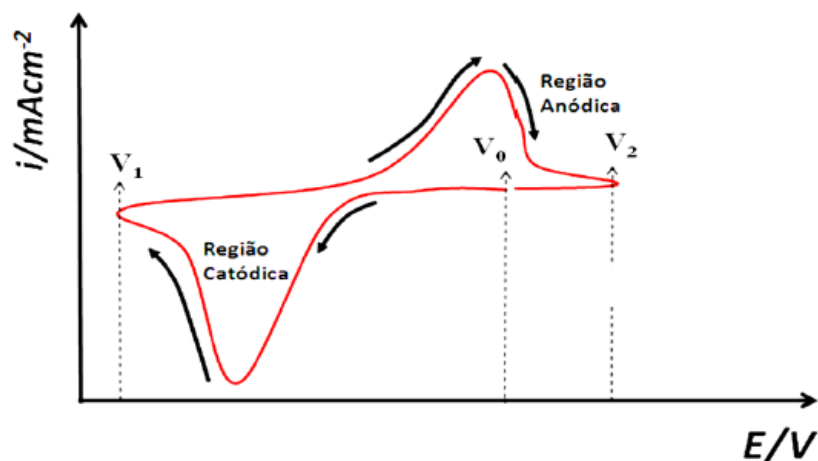


Figura 3.15. Voltamograma cíclico típico de uma eletrodeposição potenciodinâmica. Fonte: Garcia, 2012.

### 3.5. Técnicas de Caracterização

Neste item serão abordadas as técnicas de caracterizações que foram utilizadas para os materiais de partida (catodos reciclados) e para os filmes eletrodepositados.

#### 3.5.1. Espectroscopia Eletroquímica de Impedância (EEI)

A espectroscopia eletroquímica de impedância é amplamente utilizada para estudos eletroquímicos. A técnica consiste em aplicar na amostra um estímulo elétrico, em corrente ou potencial, e observar a resposta em potencial ou corrente.

Quando um potencial contínuo ( $V$ ) é aplicado, a amostra se comporta como uma resistência pura ( $R$ ). Potencial ( $V$ ) e corrente ( $i$ ) obedecem à lei de Ohm (Equação 3.19):

$$V = Ri \quad (3.19)$$

Neste caso o potencial e a corrente resultante estão em fase.

Quando um potencial alternado (variável em função do tempo) é aplicado na amostra, esta se comporta como uma associação de capacitor, resistor e indutor e a corrente resultante

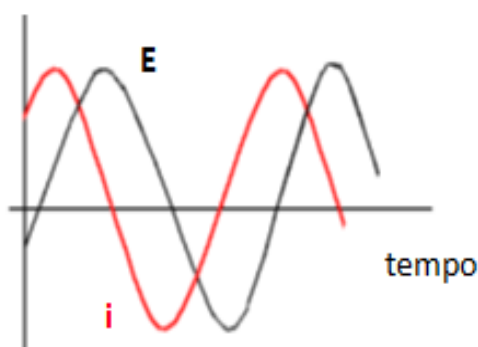
está relacionada não à resistência pura, mas à impedância ( $Z$ ), relacionados também pela lei de Ohm (Equação 3.20).

$$V = Zi \quad (3.20)$$

Neste caso potencial e corrente estão defasados.

A medida consiste na aplicação de potencial alternado de baixa amplitude e em frequências variadas na amostra. A resposta fornecida pelo impedacímetro indica a impedância  $Z$  em função da frequência  $\omega$  automaticamente. A faixa de frequências escolhidas é limitada por aspectos eletroquímicos do sistema e só é possível observar as diferentes contribuições do sistema devido à variação de frequência em que a medida é feita.

A impedância pode ser representada de várias maneiras, uma delas é por meio de um gráfico de curvas senoidais que representa a defasagem da corrente em relação ao potencial, Figura 3.16.



**Figura 3.16. Impedância representada por curvas senoidais.**

O potencial aplicado é descrito pela Equação 3.21:

$$V = V_0 \exp(i\omega t) \quad (3.21)$$

em que:

$\omega$  = frequência angular aplicada à célula;

t = tempo (s)

A corrente resultante é dada por:

$$I = I_0 \exp(i\omega t + \theta) \quad (3.22)$$

em que:

$\theta$  = diferença de fase entre a tensão e a corrente;

$i$  = operador de número complexo.

Para sistemas idealmente polarizáveis, que se comportam como capacitores puros, a diferença de potencial aplicada pode ser representada por  $E(t) = Q(t)/C$ , em que  $Q$  é a carga armazenada e  $C$  a capacitância. Para sistemas idealmente não polarizáveis, que se comportam como resistências puras, a diferença de potencial pode ser dada  $E(t) = i(t) \times R$ . De maneira análoga a impedância pode ser representada, num plano complexo, pela razão entre o módulo do vetor impedância e o ângulo de fase, sendo, para capacitores puros, representada pelo número imaginário  $Z_{img} = -1/\omega C$ , e, para um resistor puro, dada pelo número real  $Z_{real} = R_z$ . Para sistemas reais, a impedância da interface como um todo é um número complexo dado pela Equação 3.23.

$$Z(v) = R_z - j(Z_{img}) \quad (3.23)$$

Em que:

$$j = \sqrt{-1};$$

$R_z$  = parte real ou em fase da impedância;

$Z_{img}$  = parte imaginária ou fora de fase da impedância.

As características físico-químicas do sistema levam à elaboração de um modelo baseado na estrutura real do sistema, denominado circuito equivalente, o qual descreve o comportamento do sistema em um ambiente específico. Para o caso em que o processo de difusão está envolvido como limitante pode ser descrito como circuito equivalente de Randles, representado na Figura 3.17, em que  $R_e$  é a resistência do eletrólito,  $R_p$  é a resistência do material eletrodepositado e  $C$  a capacitância do sistema. A representação da

impedância para esse circuito no plano complexo, chamado Diagrama de Nyquist, é apresentado na Figura 3.18.

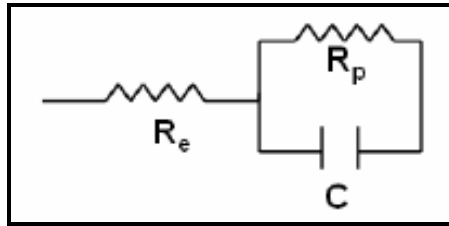


Figura 3.17. Circuito equivalente de Randles.

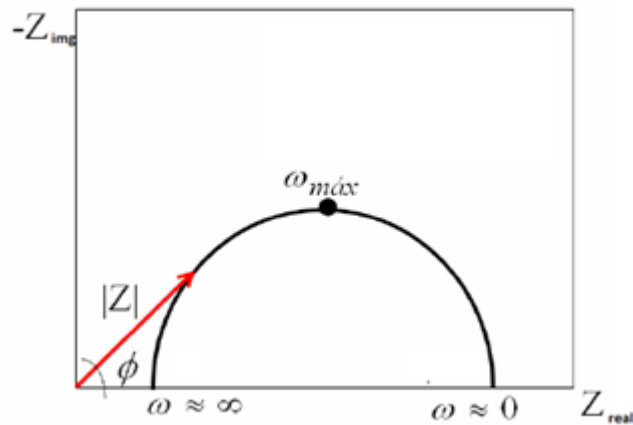
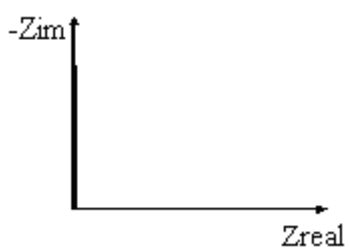
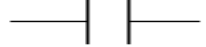
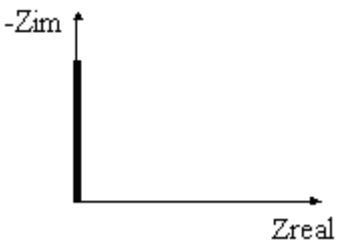
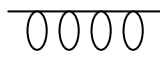
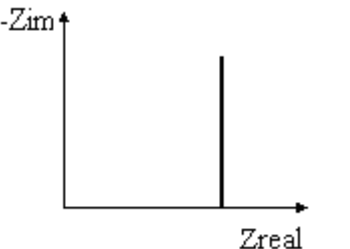
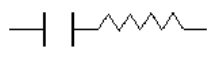
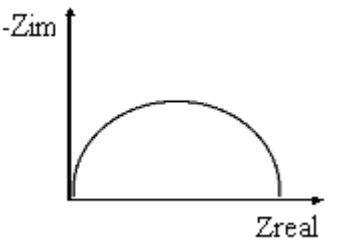
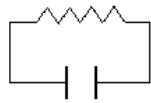
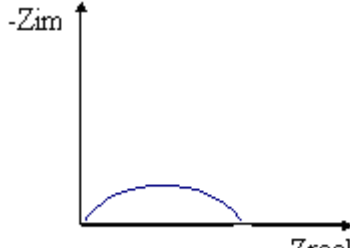
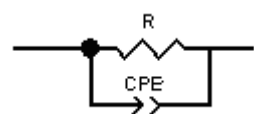


Figura 3.18. Representação da impedância para o circuito de Randles no Diagrama de Nyquist.

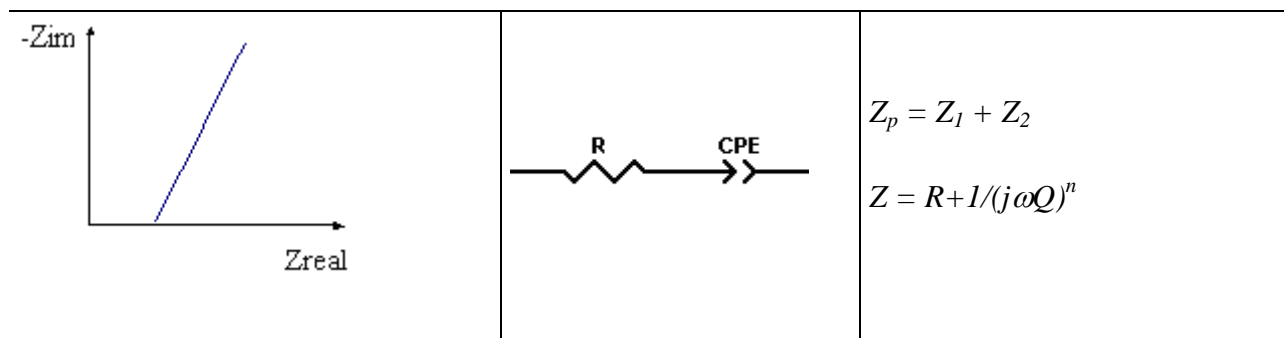
Outros sistemas eletroquímicos podem ser representados pelos circuitos e diagramas de Nyquist da Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Circuitos equivalentes e os respectivos diagramas no plano Nyquist (Macdonald, 1987)

Diagrama no plano Nyquist	Circuito equivalente	Impedância
		$Z = R + 0j$

 <p>-Z<sub>im</sub></p> <p>Z<sub>real</sub></p>	<p>C</p> 	$Z = 0 - (j / \omega C)$  $\omega = 2 \pi f$
 <p>-Z<sub>im</sub></p> <p>Z<sub>real</sub></p>		$Z = 0 + \omega Lj$
 <p>-Z<sub>im</sub></p> <p>Z<sub>real</sub></p>		$Z_p = Z_1 + Z_2$  $Z = R - (j / \omega C)$
 <p>-Z<sub>im</sub></p> <p>Z<sub>real</sub></p>		$1/Z = 1/Z_1 + 1/Z_2$  $Z = (R/1 + \omega^2 C^2 R^2) -$ $- (j\omega CR^2/1 + \omega^2 C^2 R^2)$
 <p>-Z<sub>im</sub></p> <p>Z<sub>real</sub></p>		$1/Z = 1/Z_1 + 1/Z_2$  Em que $Z_{CPE} = 1/(j\omega Q)^n$ , com n entre 0,5 e 1.  $\omega = 2 \pi f$





O termo CPE (elemento de fase constante) é uma impedância empírica, sendo apropriado para simular distribuições de determinados tempos de relaxação. O sentido físico deste fator adimensional pode ser a rugosidade do eletrodo de trabalho. Para  $n = 1$ , CPE está associado a uma capacitância pura, representando um acúmulo de carga na superfície;  $n = 0,5$ , o CPE se comporta como uma impedância de Warburg (W), associado a efeitos de difusão das espécies no material. Para  $n = -1$ , o CPE representa uma indutância (Liang et al., 1999).

Neste trabalho a EEI foi usada para determinação da taxa de corrosão dos aços recobertos a partir da determinação das resistências  $R_1$  e  $R_2$ , bem como da corrente de corrosão.

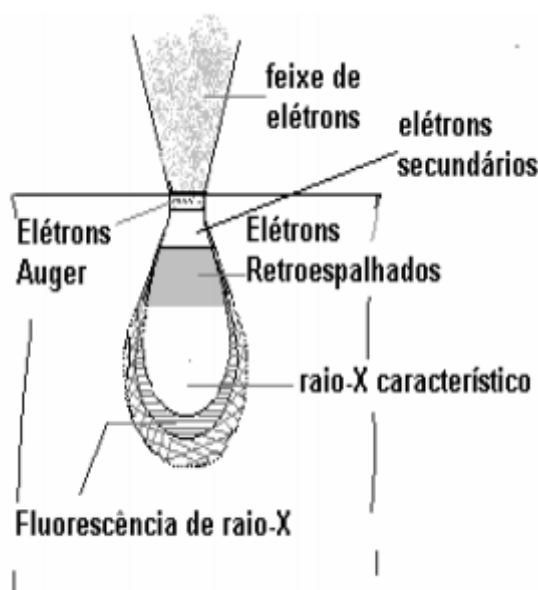
### 3.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

O microscópio eletrônico de varredura consiste basicamente de uma coluna ótico-eletrônica, sistema de vácuo e controle e sistema de imagem. As imagens são formadas ponto a ponto. Quando um feixe de elétrons incide sobre a superfície de uma amostra muito espessa, estes elétrons ionizarão átomos por possuírem energia maior que a do potencial crítico de excitação destes átomos. A interação de um feixe de elétrons de alta energia com a superfície da amostra resulta na emissão de elétrons e raios-X com uma faixa de distribuição de energia e, em alguns casos, com emissão de radiação fluorescente que possui menor energia que os raios-X. Da emissão de elétrons, destacam-se os chamados elétrons secundários, elétrons retroespalhados e elétrons Auger. Os secundários são os mais importantes para a formação da imagem no MEV. São elétrons de baixa energia (abaixo de 50 eV) formados pela excitação de elétrons fracamente ligados ao núcleo, devido a interação com elétrons primários ou elétrons

espalhados de qualquer tipo, de alta energia, passando próximo a superfície. São utilizados para obtenção de imagens de alta resolução no MEV. Os elétrons retroespalhados são assim chamados por serem espalhados elástica ou inelasticamente para trás da superfície da amostra. A geração de elétrons retroespalhados depende no material da amostra e do ângulo formado pela direção do feixe primário com a normal a superfície da amostra. Os elétrons Auger são produzidos na superfície da amostra quando um fóton de raios-X produzido pela ionização de um átomo, arranca um elétron de uma camada superior àquela que fora originado (Mannheimer, 2002).

Quando um feixe de elétrons de alta energia é focalizado num ponto da amostra ocorre uma emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, esse espalhamento é coletado e amplificado para fornecer sinal elétrico.

Para construir uma imagem completa, o feixe de elétrons é varrido sobre uma área da superfície da amostra (Figura 3.19).



**Figura 3.19. Interação do feixe de elétrons com a amostra no microscópio eletrônico de varredura.**

O MEV é normalmente utilizado para observações em amostras espessas e não transparentes a elétrons. A sua grande utilização está associada à alta resolução atingida, da ordem de nm, e à grande profundidade de foco, da ordem de 300 vezes maior que a do microscópio óptico, resultando em imagens com aparência tridimensional (Mannheimer,2002).

A espectrometria por dispersão de energia é um tipo de dispersão por raios-X. Quando um feixe de elétrons incide sobre a superfície da amostra e um átomo é ionizado, ou seja, um elétron deste átomo é removido do seu nível de energia ou mesmo arrancado, este átomo ficará no estado excitado. Assim, para a estabilização desse átomo, um elétron de um nível mais alto de energia pulará para esta vaga e o excesso de energia é liberado na forma de fóton. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra, dessa forma os seus comprimentos de onda (ou energia) podem identificar o elemento que está emitindo a radiação. Isso é possível porque o EDS trabalha com o princípio de que a energia de um fóton é diretamente relacionada a frequência da onda eletromagnética,  $E = hv$ , em que  $E$  é a energia de um fóton,  $h$  é a constante de Planck,  $v$  a frequência eletromagnética. A equação de Moseley ( $v^{1/2} = Z - C$ ) pode ser reformulada em termos de energia,  $(E/h)^{1/2} = Z - C$ , em que  $Z$  é o número atômico e  $C$  uma constante, portanto a energia de um fóton identifica o elemento considerado e as informações obtidas são características de cada elemento.

O sistema do equipamento consiste basicamente de detector, fonte polarizadora de alta voltagem, amplificador, analisador multicanal, reservatório de nitrogênio e fonte de energia, proporcionando análises precisas e não destrutivas da amostra que está sendo analisada (Garcia, 2001).

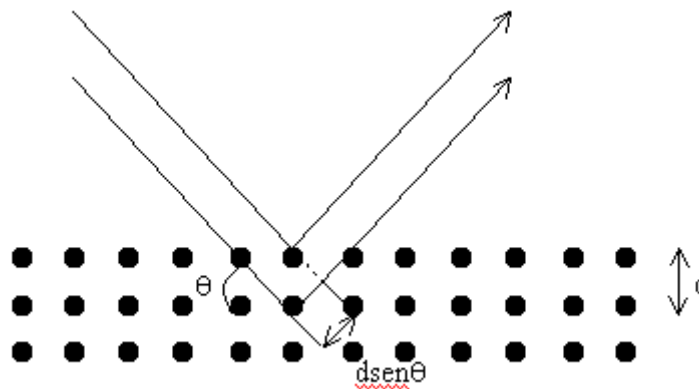
Para este trabalho a microscopia eletrônica de varredura foi importante para verificar a microestrutura da amostra, rugosidade, presença ou não de fissuras e a porosidade do material. O EDS contribuiu para o mapeamento da superfície de forma a mostrar a composição dos filmes eletrodepositados.

### **3.5.3. Difração de Raios-X**

A difração de raios-X (DRX) pode ser descrita como uma relação de fases entre duas ou mais ondas, um fenômeno de espalhamento. Os raios-X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda menor que 1 angstrom, e quando um comprimento de onda de raios-X incide sobre a superfície do material, os raios-X são espalhados em todas as direções. A maior parte dessa radiação espalhada é anulada em interferências destrutivas entre átomos,

mas raios-X que incidem em alguns planos cristalográficos específicos são reforçados por interferências construtivas espalhadas pelo arranjo periódico dos átomos no cristal.

Quando um feixe de raios-X incide sobre um conjunto cristalinos, de distância interplanar ( $d$ ) e ângulo de incidência ( $\theta$ ), o feixe refletido por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno de difração (Figura 3.20). Se a diferença entre seus caminho óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva e um feixe de raios-X será observado, caso contrário a superposição será destrutiva e nenhum sinal de raios-X será observado. Este fenômeno é conhecido com difração de raios-X e é descrito pela lei de Bragg (Equação 3.24) (Azevedo Jr, 2004)



**Figura 3.20.** Arranjo experimental para feixes de raios-X que obedecem a lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (3.24)$$

em que:

$n = 1, 2, 3..$

$\theta$  = ângulo de Bragg (metade do ângulo entre o feixe difratado e o feixe original);

$\lambda$  = comprimento de onda;

$d$  = distancia interplanar

Neste trabalho a DRX foi importante para identificar as fases cristalográficas dos filmes eletrodepositados e dos catodos reciclados.

## 4. Materiais e Métodos

Neste item serão descritas as técnicas experimentais usadas para os materiais reciclados, na obtenção dos depósitos e caracterizações dos filmes obtidos.

### 4.1. Desmantelamento das Baterias e Preparo das Soluções para Eletrodeposição

As baterias da marca Samsung<sup>®</sup> foram desmanteladas e as massas dos constituintes (catodo, anodo, separador, invólucro plástico e invólucro metálico) foram determinadas. O catodo ( $\text{LiCoO}_2$ ), foi levado a estufa a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , por 24 h, para a saída de solventes orgânicos. (Contestabile et al., 2001; Li et al., 2011). Para o preparo da solução, o pó de  $\text{LiCoO}_2$  foi retirado da fita de alumínio, com o auxílio de uma espátula.

Para o preparo das soluções de eletrodeposição foram utilizados 8,3 g do pó, ao qual foram adicionados 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6 mol/L, 8 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  36 % v/v e 100 mL de água destilada. A solução foi mantida sob agitação e aquecimento a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h. Após resfriamento, a solução foi filtrada e o pH corrigido para os valores de 2 e 4, utilizando KOH P.A.

### 4.2 Caracterizações dos pós da bateria

Os pós de catodo reciclado das baterias exauridas foram caracterizados por DRX para determinação das fases cristalográficas presentes nas amostras. As análises foram feitas no Laboratório de Difração de Raios X, no DCNAT, UFSJ. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, operando em modo de varredura ( $10^\circ - 80^\circ$ ), com radiação  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54086\text{ \AA}$ ), gerada a 30 kV e com corrente de 30 mA, com passos de  $1^\circ\text{ s}^{-1}$ .

Os catodos também foram caracterizados por espalhamento de luz dinâmico, para a determinação o tamanho de partículas do pó e por análise térmica, para verificação da temperatura de saída dos solventes orgânicos, possibilitando com isso, fazer o adequado tratamento térmico.

Para a determinação do tamanho de partícula foi preparada uma solução com 20 mg do pó em  $\text{H}_2\text{O}$  mili Q, ultrasonificada por 30 min. As análises foram feitas em triplicata no equipamento Zetasizer Nanosizer (Malvern Instrument, UK).

Foram realizadas as seguintes análises térmicas: TG (Termogravimetria), DTG (Termogravimetria Derivada) e DTA (Análise Térmica Diferencial). Para a realização dessas medidas, uma pequena massa das amostras (entre 12-18 mg) foi colocada em um cadinho de alumina e analisada na faixa de temperatura de 25 a 900 °C, numa taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar com fluxo de 100 mL/min. As análises foram realizadas em um equipamento NETZSCH STA 409EP, no Departamento de Química da UFMG.

### **4.3 Caracterizações das Soluções de Eletrodeposição**

As soluções obtidas conforme descrito no item 4.1, foram caracterizadas por espectrometria de absorção atômica, para determinação da concentração de Li e Co usando um espectrofotômetro AAS modelo AA-1275A da Intralab, e por espectrofotometria de UV-vis (Femto Espectrofotômetro 800 XI), para determinação da concentração de  $\text{Co}^{2+}$  na solução.

Foram utilizadas para a eletrodeposição a solução de partida de concentração em  $\text{Co}^{2+}$  0,06 mol/L e a solução diluída de concentração 0,005 mol/L preparada a partir da solução concentrada, ambas nos pH's 2 e 4.

### **4.4. Medidas Eletroquímicas**

#### **4.4.1. Voltametria Cíclica**

Para a voltametria cíclica, foi utilizada uma célula de três eletrodos: eletrodo de trabalho (aço inox AISI 430), eletrodo de referência (Ag/AgCl), e eletrodo auxiliar (platina) conforme Figura 4.1. As medidas foram realizadas em um potenciostato PGSTAT da Autolab. Com o objetivo de identificar potenciais de deposição e dissolução do cobalto, foram utilizados 50 mL de cada solução de  $\text{Co}^{2+}$ , nas concentrações de 0,005 mol/L e 0,06 mol/L, em pH's 2 e 4. As medidas foram realizadas com velocidades de varredura de 20, 40, 60 e 80 mV/s.

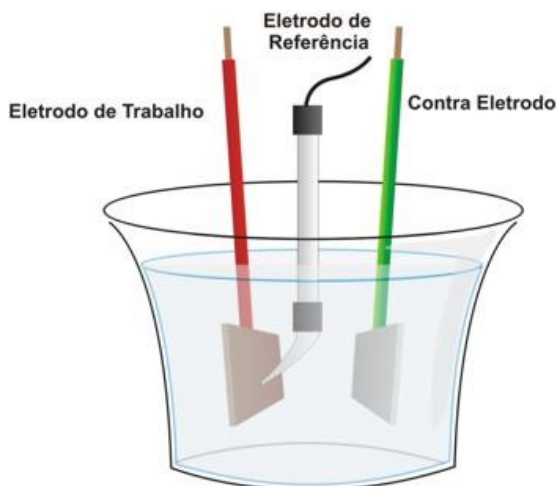


Figura 4.1. Esquema de célula de três eletrodos.

#### 4.4.2. Eletrodeposição Potenciostática Para Obtenção dos Filmes

As amostras do aço inox 430 utilizadas na eletrodeposição foram previamente lixadas e lavadas em água destilada e posteriormente limpas com acetona PA.

A eletrodeposição potenciostática foi realizada no mesmo sistema de três eletrodos já citado. O potencial aplicado foi de  $-1,0$  V, escolhido a partir de dados fornecidos pela voltametria cíclica, e, para cada solução, a deposição foi feita em intervalos de tempo de 1000 s e 3000 s. Em seguida as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de 600, 700 e 800 °C, por 30 min em mufla SPLabor, modelo SP-1200.

Os filmes eletrodepositados foram, após o tratamento térmico, caracterizados por DRX nas mesmas condições experimentais citadas no item 4.2, para determinação das fases cristalográficas presentes nos filmes e por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) para estudo da morfologia e composição das amostras. As micrografias foram obtidas no equipamento TM-3000 da Hitachi, no laboratório de materiais do departamento de Engenharia Mecânica da UFSJ.

#### 4.4.3. Testes de Corrosão via Espectroscopia Eletroquímica de Impedância

Os testes de resistência à corrosão das amostras foram realizados por espectroscopia eletroquímica de impedância (EEI). Os ensaios foram realizados em célula de três eletrodos e o equipamento utilizado foi potenciostato da marca Ivium Technologies Pocket Stat P15537 equipado com software IviumSoft. As amostras, após tratamento térmico, foram

mergulhadas em 50 mL de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,5 mol/L, com o objetivo de simular as condições de funcionamento da célula PEM . As medidas de EEI foram realizadas a partir do potencial de circuito aberto numa faixa de frequência de 10 Hz a 1000 Hz, com amplitude de 20 mV. Os diagramas de Nyquist foram tratados utilizando o software IviumSoft para determinação dos parâmetros equivalentes e posterior determinação da taxa de corrosão.



## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Caracterização do catodo reciclado

#### 5.1.1 Desmantelamento das Baterias e Quantificação dos Componentes

O desmantelamento manual das baterias íon-Li é o processo inicial da reciclagem citado por autores como Dorella e Mansur (2007), Freitas e Garcia (2007), Gratz et al (2014) e Xu et al (2008). A composição encontrada para a marca Samsung, usada neste trabalho, é apresentada na Figura 5.1. O catodo, foco de estudo deste trabalho, representa a maior parte, cerca de 46 %, da composição total da bateria.

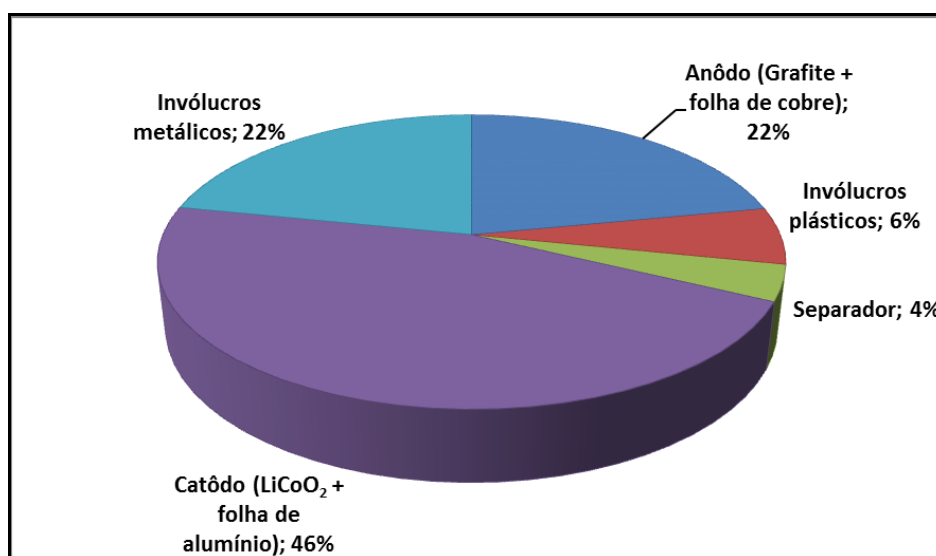


Figura 5.1. Composição da bateria Samsung após desmantelamento.

#### 5.1.2. Determinação do Tamanho de Partícula do Pó do Catodo

A técnica de espalhamento de luz dinâmica foi utilizada em uma dispersão aquosa que continha o pó do catodo em suspensão. Esta técnica forneceu os resultados mostrados na Figura 5.2. Podem-se observar dois grupos bem definidos de tamanho de partículas: um grupo maior (90 % das partículas) com tamanho médio entre 105,7 nm e 295,3 nm e um grupo menor (10 % das partículas) com tamanho médio entre 342 nm e 955 nm, sendo que, 25 % das partículas, possuem 164 nm, aproximadamente.

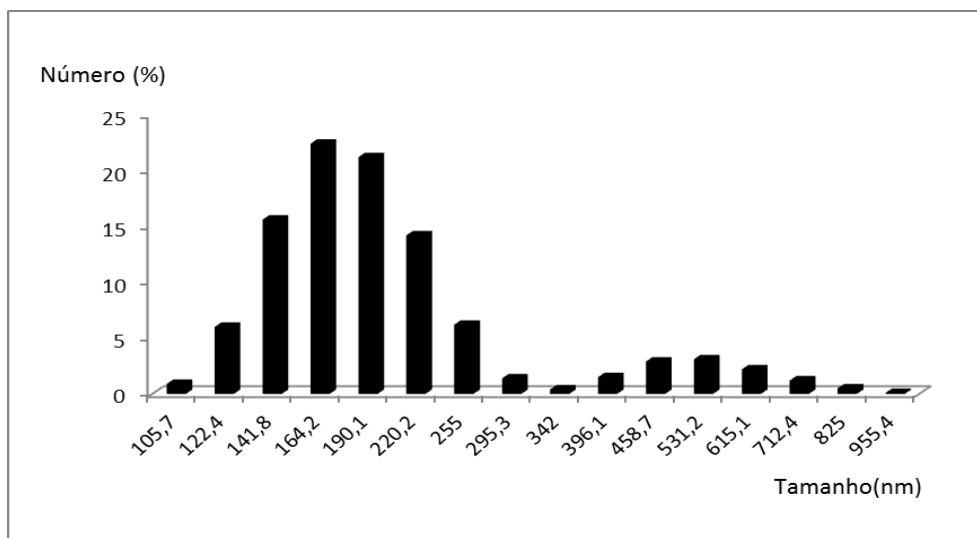


Figura 5.2. Tamanho de partícula de pó de  $\text{LiCoO}_2$  proveniente do catodo de uma bateria Samsung exaurida.

### 5.1.3. Difração de Raios-X (DRX)

O difratograma para o pó do catodo é mostrado na Figura 5.3. Pode-se observar, conforme esperado, a existência de apenas uma fase cristalográfica,  $\text{LiCoO}_2$ . A fase foi observada em diferentes planos cristalográficos, com destaque para o plano (003), no qual esta fase possui maior intensidade. Esta técnica é importante, pois poderiam estar presentes outras fases como  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

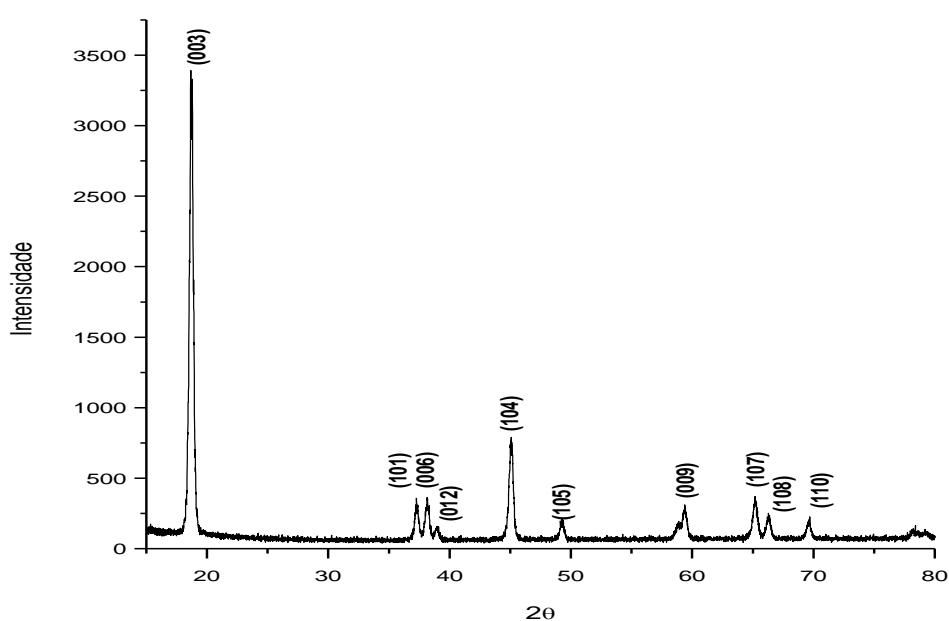


Figura 5.3. Difratograma do pó de  $\text{LiCoO}_2$  após tratamento térmico a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 5.1.4. Análise Térmica

A análise térmica do pó de  $\text{LiCoO}_2$  é fornecida pelas curvas DTA e TG mostradas na Figura 5.4. Temperaturas associadas à perda e ao ganho de massa puderam ser identificadas. O primeiro pico, observado a  $109^\circ\text{C}$ , corresponde a uma reação endotérmica associada à saída de solventes orgânicos, com perda de 2,3 % em massa. O segundo pico, a  $533^\circ\text{C}$ , pode estar associado com a reação exotérmica de formação de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Equação 5.1), cuja presença pode ser explicada pela decomposição do material ativo,  $\text{LiCoO}_2$ , com liberação de  $\text{O}_2$ , quando a quantidade de Li no catodo torna-se menor que 0,50 mol (Garcia, 2012).

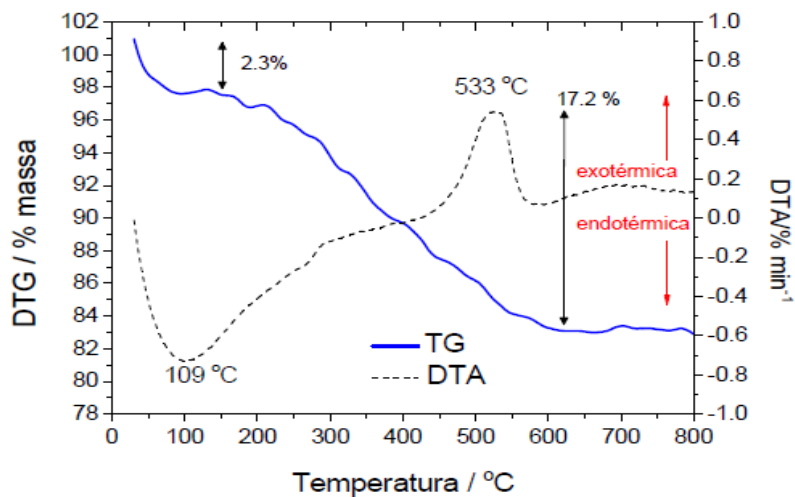
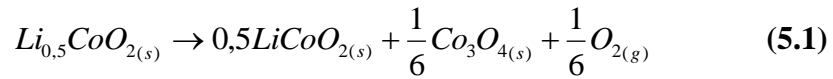


Figura 5.4. Análise termogravimétrica do material do catodo obtido das pilhas de íon-Li.

#### 5.2 Caracterização da Solução de $\text{LiCoO}_2$

A solução foi caracterizada por absorção atômica para quantificar os metais presentes, em especial Li e Co.

### 5.2.1. Espectrometria de Absorção Atômica

As concentrações de Li e Co obtidas por espectrometria de absorção atômica, para uma bateria, são mostradas na Tabela 5.1. Essa composição pode variar de acordo com a marca e modelo da bateria (Gonçalves et al., 2015).

Tabela 5.1. Concentrações de Li e Co na solução, obtidas por espectrometria de absorção atômica.

Elemento	Concentração (mmol/L)
Li	11
Co	59,5

A maior concentração de Co é um resultado esperado, já que este é o principal elemento formador da composição do catodo. A concentração de cobalto, obtida por espectrometria de absorção atômica, está de acordo com o valor obtido por UV-vis.

### 5.2.2. Espectrofotometria UV-visível

A Espectrofotometria UV-vis foi utilizada para a determinação da concentração de  $\text{Co}^{2+}$  por meio do ajuste linear da curva padrão de cobalto (Lei de Beer-Lambert). A concentração obtida foi de 0,06 mol/L conforme esperado. A solução de concentração de 0,005 mol/L foi obtida por meio de diluição da solução inicial.

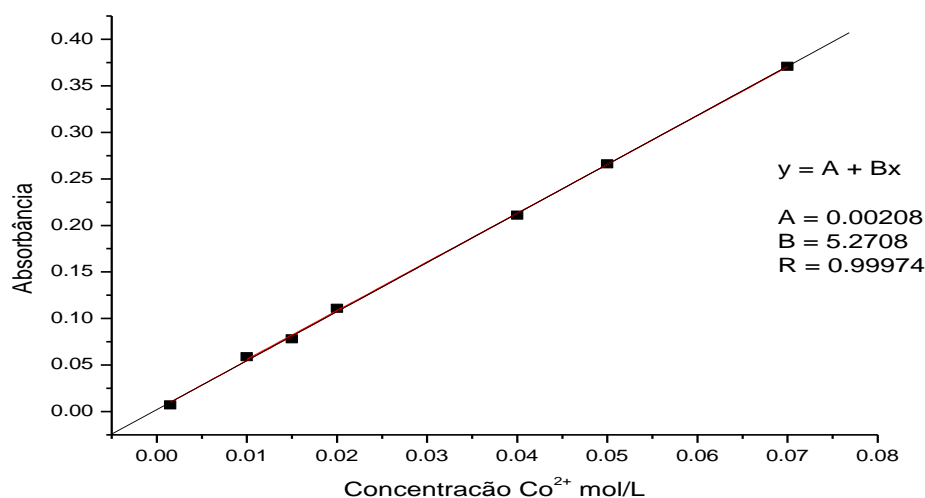


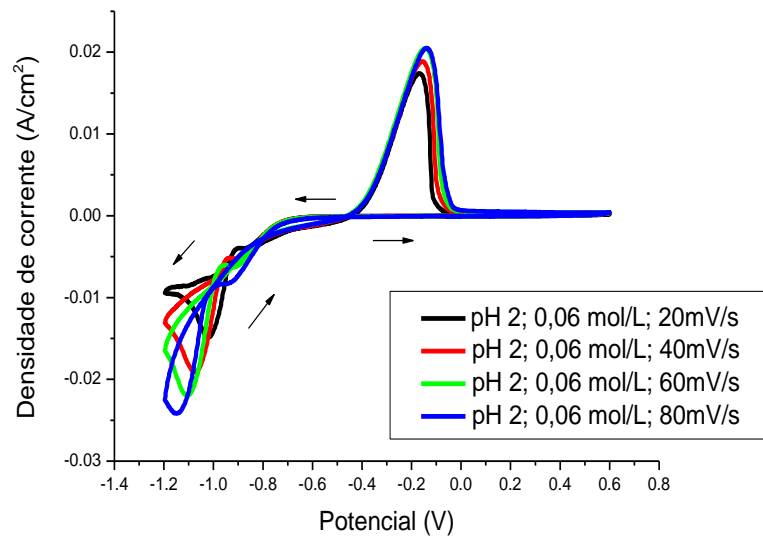
Figura 5.5. Ajuste linear para a curva padrão de  $\text{Co}^{2+}$  obtida por espectrofotometria de UV-vis.

### 5.3. Medidas Eletroquímicas

#### 5.3.1. Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos permitem estimar a janela de potencial das reações químicas e as densidades de carga envolvidas nas reações. No sentido catódico a eletrodeposição de cobalto tem início em torno de -0,8 V, e no sentido anódico a dissolução tem início para potenciais mais positivos que -0,5 V (Barbieri et al., 2014).

Os voltamogramas, em diferentes velocidades de varredura, para todas as soluções, estão apresentados nas Figuras 5.6; 5.7; 5.8 e 5.9. De maneira geral, pode-se observar que quanto maior a velocidade de varredura, maior será, em módulo, a densidade de corrente de pico catódica alcançada durante a voltametria. O mesmo comportamento acontece para a densidade de corrente de pico anódica (Jagadale et al., 2013).



**Figura 5.6. Voltametria cíclica para solução de cobalto em pH = 2, 0,06 mol/L, velocidades de varredura 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s e 80 mV/s.**

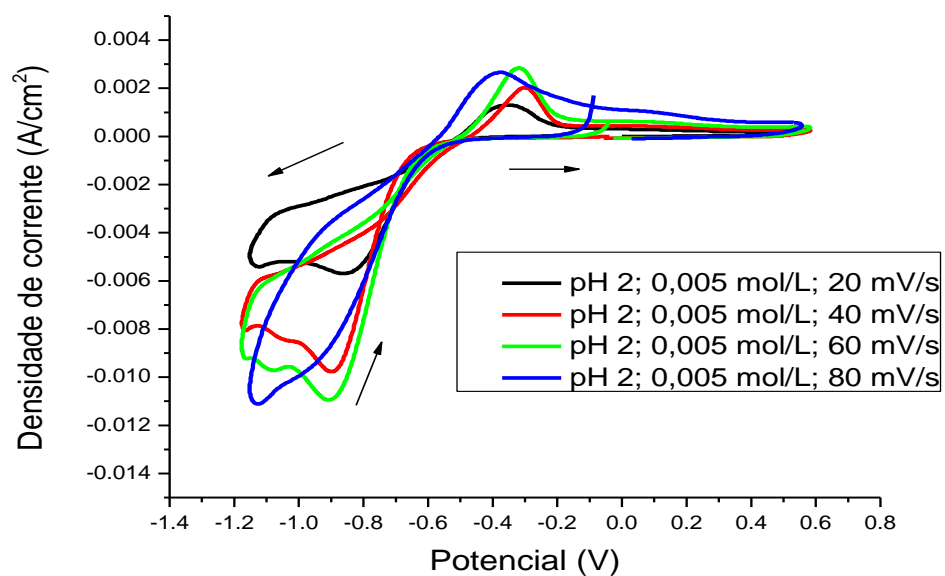


Figura 5.7. Voltametria cíclica para solução de cobalto em pH = 2, 0,005 mol/L, velocidades de varredura 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s e 80 mV/s.

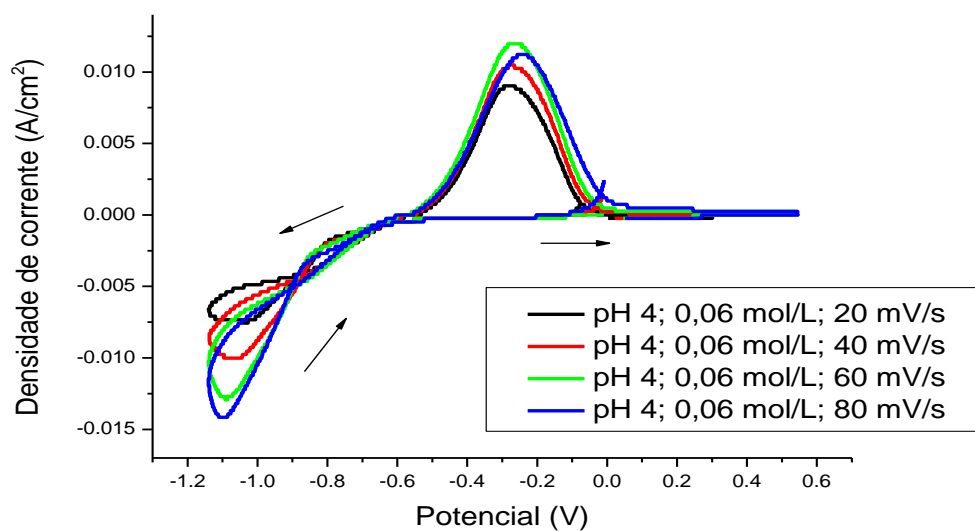


Figura 5.8. Voltametria cíclica para solução de cobalto em pH = 4, 0,06 mol/L, velocidades de varredura 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s e 80 mV/s.

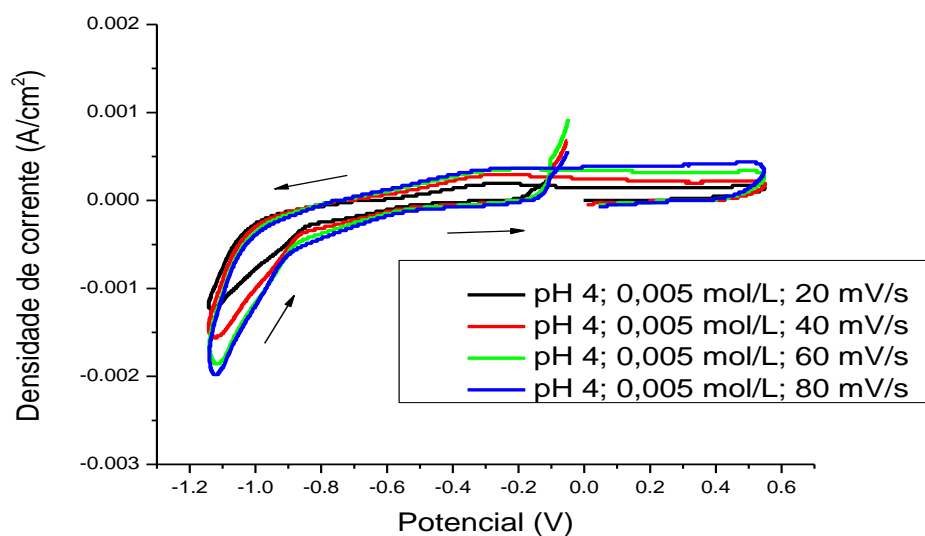


Figura 5.9. Voltametria cíclica para solução de cobalto em pH = 4, 0,005 mol/L, velocidades de varredura 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s e 80 mV/s.

Frank e Sumodjo (2014) e Li e colaboradores (2014) mostraram a existência de uma relação linear entre a densidade de corrente de pico catódica ( $j_{pc}$ ) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) para a deposição de cobalto. Segundo os autores, essa relação é esperada para processos em que os mecanismos de nucleação e crescimento são controlados por difusão. No presente trabalho, a mesma relação foi encontrada (Figura 5.10), indicando que o processo de eletrodeposição do cobalto pode ser controlado por difusão.

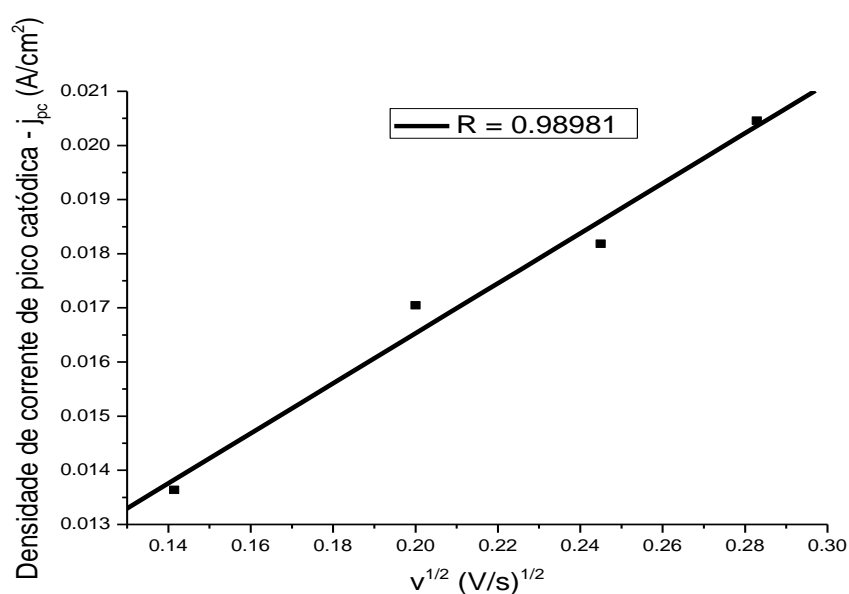


Figura 5.10. Relação linear entre  $j_{pc}$  e  $v^{1/2}$ , para solução de cobalto 0,06 mol/L.

### 5.3.2. Eletrodeposição Potenciostática

A Figura 5.11 apresentam os cronoamperogramas obtidos em 1000 s para as soluções em pH = 4. Pode-se observar durante o início do depósito um transiente de corrente, devido ao processo de surgimento dos núcleos no depósito, em seguida a corrente é estabilizada e existe apenas uma pequena variação desta.

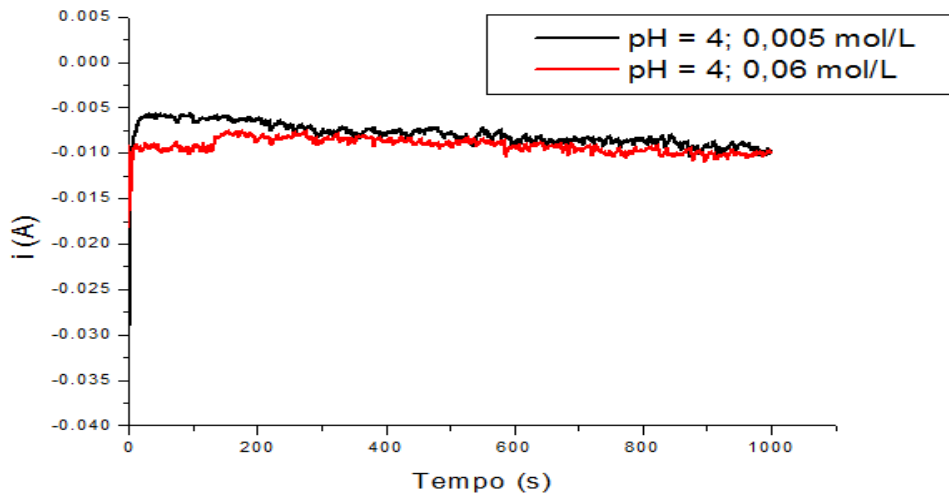


Figura 5.11. Cronoamperograma para amostras de pH = 4, 0,005 mol/L e 0,06 mol/L, 1000 s.

Na Figura 5.12 são mostradas as eficiências de carga calculadas para a eletrodeposição do cobalto a partir das soluções estudadas em diferentes velocidades de varredura. A eficiência de carga (%) é dada pela razão  $Q_a/Q_c$ , em que  $Q_a$  e  $Q_c$  representam, respectivamente, a carga anódica e catódica durante a voltametria. Esses parâmetros foram calculados integrando-se a área plotada do gráfico de densidade de corrente ( $A/cm^2$ ) em função do tempo (min). Para os diferentes pH's, a eletrodeposição apresenta maior eficiência para a solução em pH = 4. Este fato era esperado, pois em pH's mais ácidos a eletrodeposição ocorre paralelamente com a redução de íons  $H^+$ , provocando uma queda na eficiência.



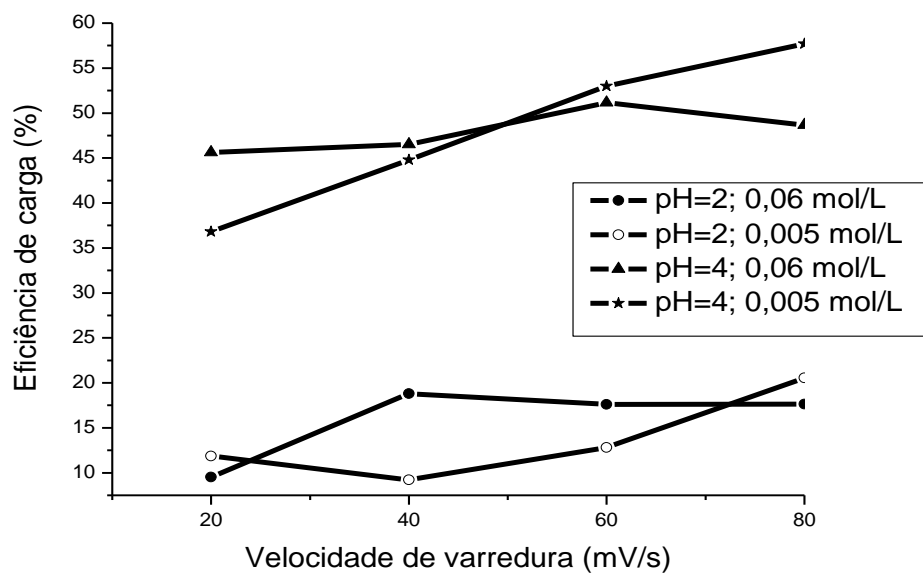
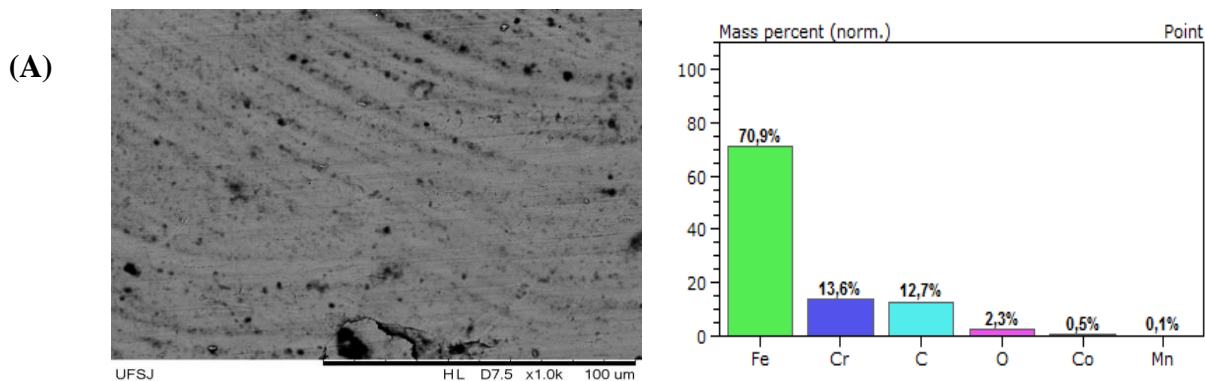


Figura 5.12. Eficiência de carga versus velocidade de varredura.

#### 5.4. Caracterização Microestrutural dos Filmes Eletrodepositados sem Tratamento Térmico

A Figura 5.13 mostra a caracterização microestrutural dos filmes obtidos por MEV e a porcentagem em massa dos principais elementos encontrados no aço inox sem revestimento e nos depósitos, sem tratamento térmico, obtidos por análise de EDS.



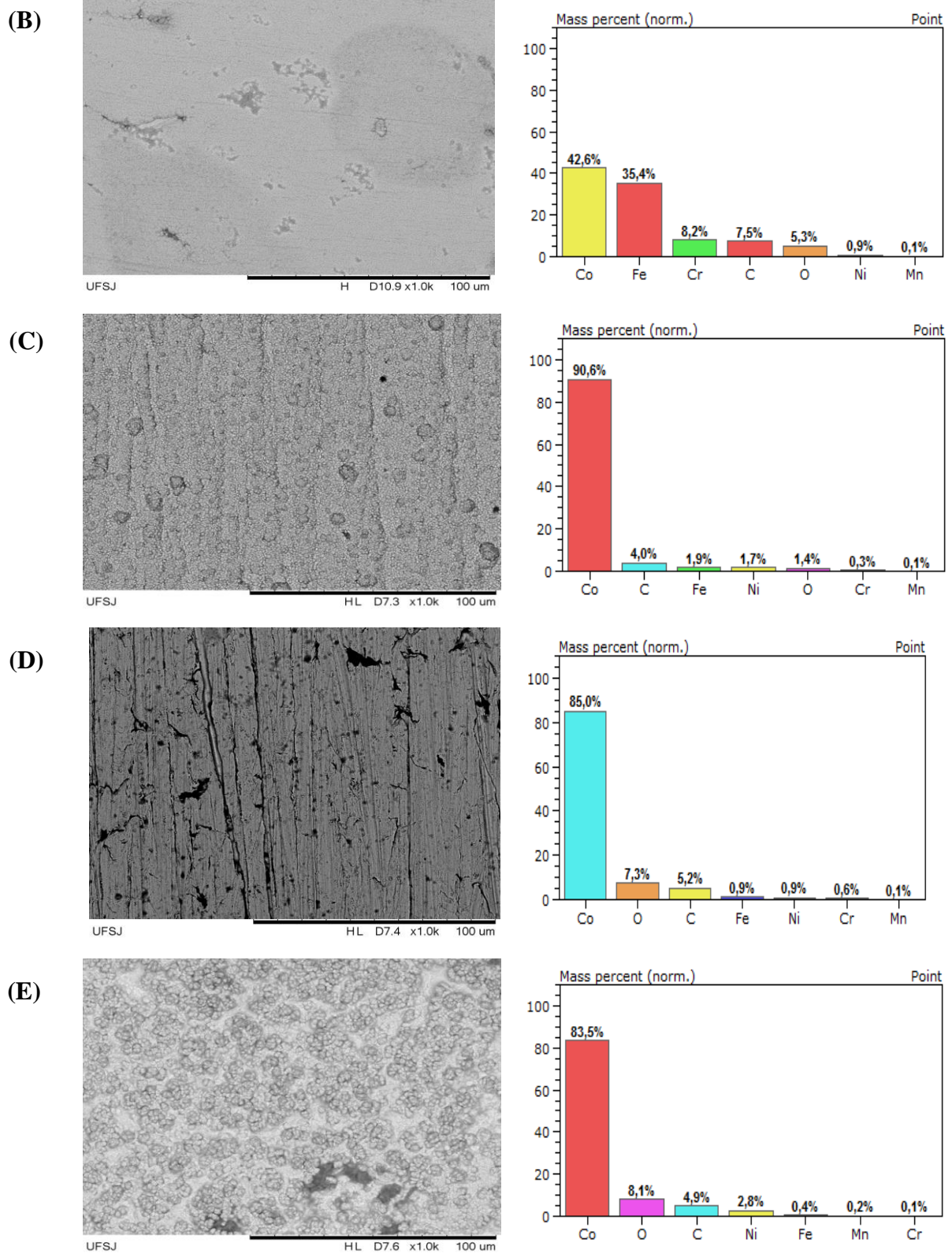


Figura 5.13. Imagens MEV (1000x) e composição (% em massa) EDS, para amostras sem tratamento térmico. (A) Aço sem revestimento (B) pH= 2; 0,06 mol/L; 1000s (C) pH= 2; 0,06 mol/L; 3000s (D) pH = 4; 0,06 mol/L, 1000s (E) pH = 4; 0,06 mol/L, 3000s.

Pode-se observar a formação de grãos mais finos e compactos para o depósito realizado em  $\text{pH} = 2$ , em relação ao depósito em  $\text{pH} = 4$ . De fato, Garcia e colaboradores (2013) mostraram que o crescimento dos grãos eletrodepositados segue um modelo de nucleação tridimensional, em que o hidrogênio atua como sítios de nucleação e crescimento de grão. Portanto, quanto menor o  $\text{pH}$ , maior será o número desses sítios e menores e mais compactos serão os grãos eletrodepositados. Quanto à composição em massa, pode-se observar que, para as duas amostras eletrodepositadas, o cobalto é o elemento em maior proporção. Presentes em pequena proporção Ni, Cr e Mn, possivelmente aparecem como componentes secundários do catodo extraído das baterias íon lítio analisada neste trabalho.

Para a amostra de aço sem eletrodepósito, os elementos predominantes são ferro e cromo, como esperado, já que estes são os principais componentes do substrato (aço inox AISI 430). Pequenas quantidades de Co e Mn aparecem, provavelmente, adicionados à composição do aço como elementos de baixa liga. Pode-se notar também para esta amostra, a ausência de níquel, comprovando o caráter ferrítico do aço utilizado.

## **5.5. Tratamentos Térmicos e Caracterização dos Filmes Eletrodepositados**

As amostras obtidas em  $\text{pH} = 2$  e  $\text{pH} = 4$ , concentrações 0,005 mol/L e 0,06 mol/L, por 1000 s e 3000 s foram submetidas ao tratamento térmico por 600 °C (F600), 700 °C (F700) e 800 °C (F800) por 30 min. Posteriormente os filmes foram tratados a 600 °C por 24 h (F600\_24).

### **5.5.1. Tratamento Térmico dos Filmes F600**

#### **5.5.1.1. Caracterização Microestrutural e de Composição dos Filmes F600**

Após tratamento térmico a 600 °C por 30 minutos, os filmes eletrodepositados obtiveram a microestrutura e composição apresentada nas Figura 5.14 e 5.15, a seguir.

- Amostras em pH = 2.

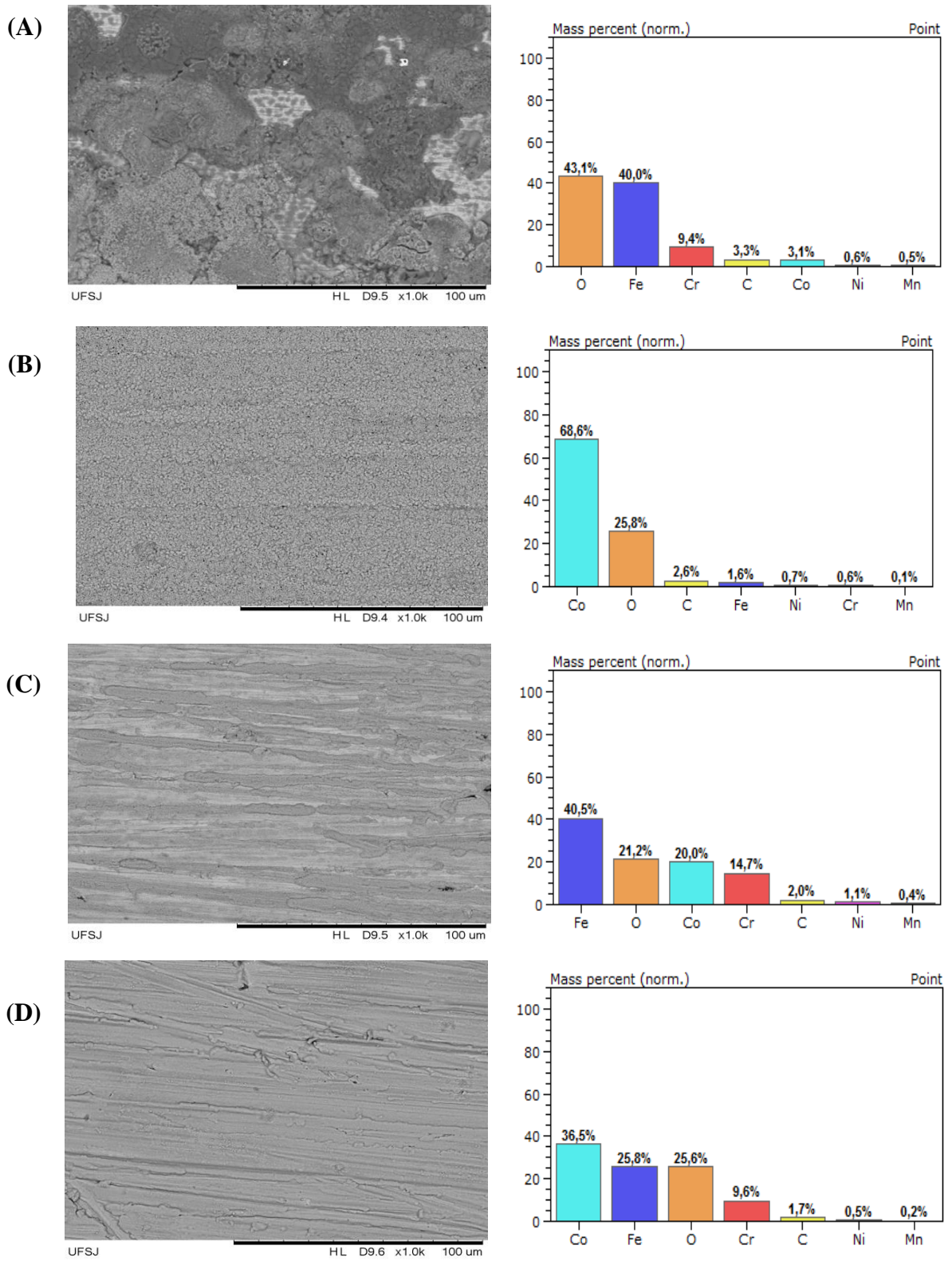


Figura 5.14. Imagens MEV (1000X) e composição (%m/m) via EDS, para amostras F600. (A) pH = 2; 0,06 mol/L, 1000s (B) pH = 2; 0,06 mol/L, 3000s (C) pH = 2; 0,005 mol/L, 1000s (D) pH = 2; 0,005 mol/L, 3000s.



- Amostras em pH = 4.

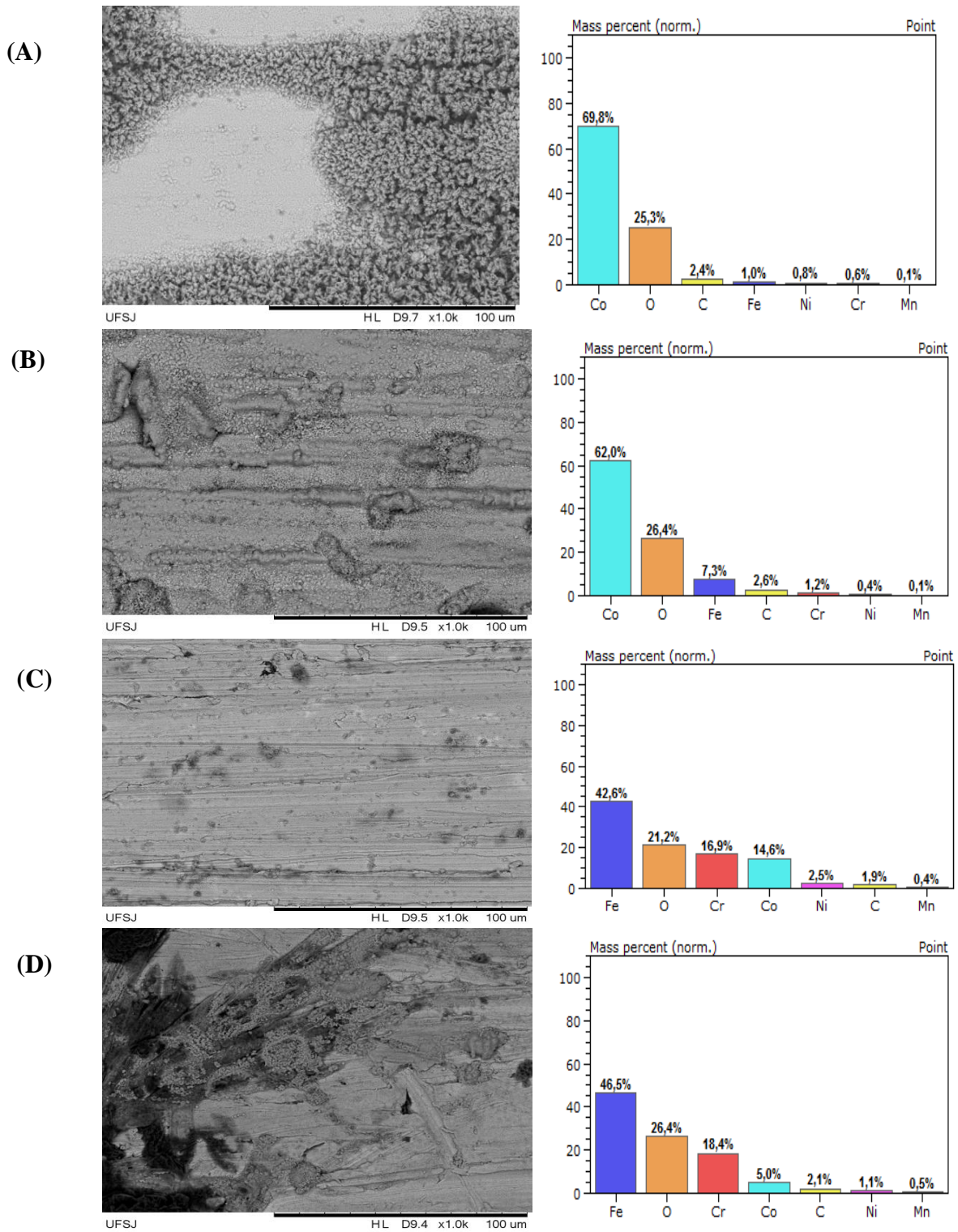


Figura 5.15. Imagens MEV (1000X) e composição (%m/m) via EDS, para amostras F600. (A) pH = 4; 0,06 mol/L, 1000 s (B) pH = 4; 0,06 mol/L, 3000 s (C) pH = 4; 0,005 mol/L, 1000 s (D) pH = 4; 0,005 mol/L, 3000s.

Pode-se notar que, de modo geral, tanto para  $\text{pH} = 2$  como para  $\text{pH} = 4$ , a concentração de cobalto no filme eletrodepositado é tanto maior quanto maior for a concentração da solução utilizada. A concentração de oxigênio é maior se comparada com as amostras sem tratamento térmico (Figura 5.13) evidenciando a formação de óxidos de cobalto, fato este que será comprovado com a DRX das mesmas amostras. Para as soluções 0,005 mol/L, nos dois  $\text{pH}$ 's, a presença de Fe e Cr na composição de filmes obtidos provavelmente é originária do substrato de aço inox AISI 430, o que indica que nesta concentração os filmes possuem espessura menor. Esse fato pode explicar também o aparecimento de riscos unidirecionais nas micrografias para esta concentração. Estas ranhuras são decorrentes da etapa de lixamento durante o preparo da amostra. A amostra que apresentou micrografia de grãos mais finos, compactos e distribuídos homogeneamente, além de uma alta porcentagem de cobalto, foi a obtida a partir da solução em  $\text{pH}=2$ , 0,06 mol/L, 3000s. Para outras amostras obtidas a partir desta concentração, para os dois  $\text{pH}$ 's, as micrografias de varredura mostram microestrutura de grãos finos, mas pouco compactos, e que não recobrem a amostra homogeneamente.

Na faixa de 1000 s a 3000 s pode se relacionar o tempo de depósito com a concentração de cobalto no filme depositado. Observa-se que em  $\text{pH} = 2$ , a concentração de cobalto no depósito é tanto maior quanto maior for o tempo de deposição devido ao fato de se ter filmes mais homogêneos nesta condição. Em  $\text{pH} = 4$  os depósitos formados foram mais irregulares dificultando assim, a observação deste comportamento.

#### **5.5.1.2. Difração de Raios-X dos Filmes F600**

As Figuras 5.16 e 5.17 apresentam os difratogramas de raios-X para as amostras tratadas termicamente a 600 °C.

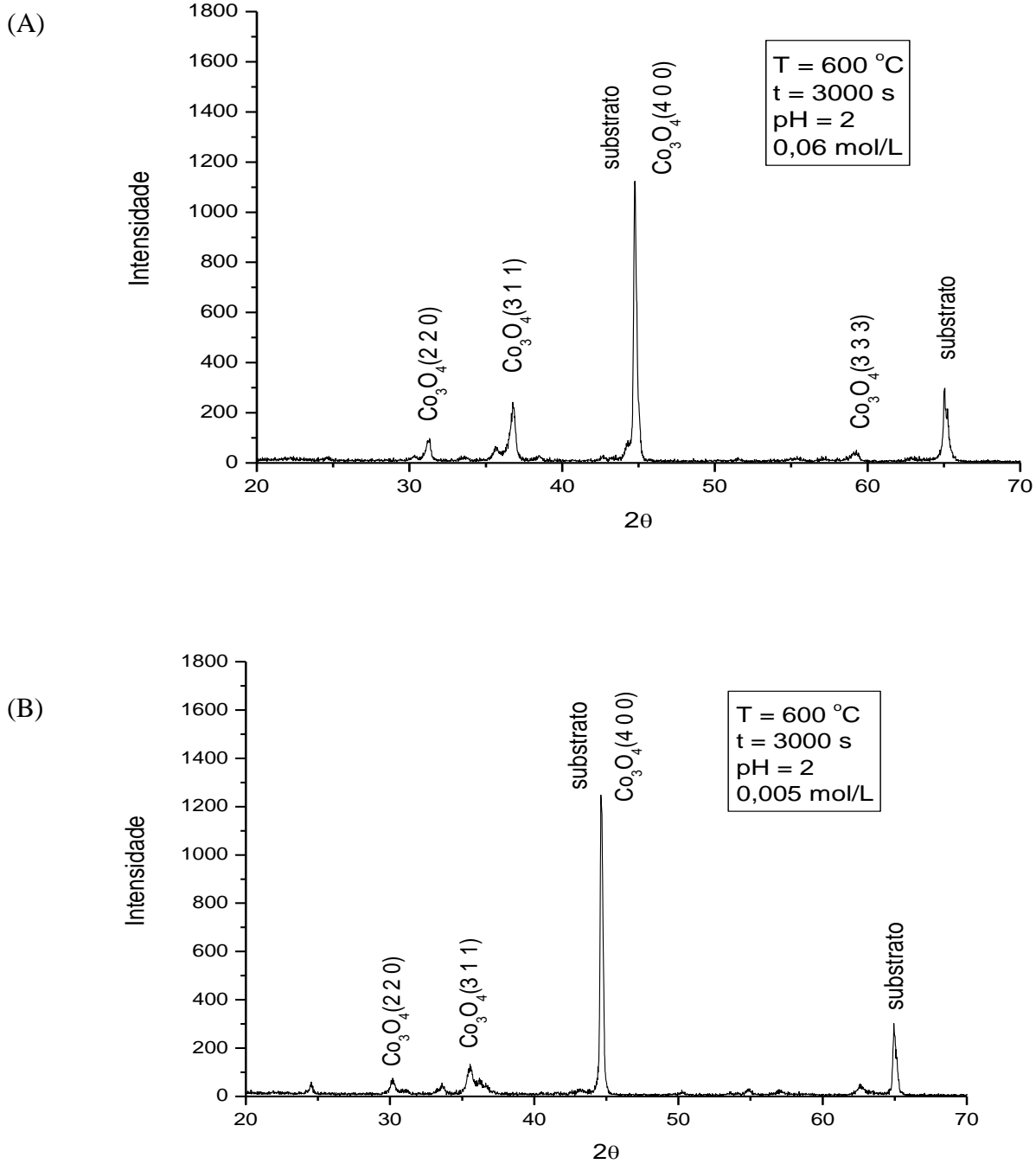


Figura 5.16. Difratoograma dos filmes F600 eletrodepositados em pH = 2 (A) 0,06 M - 1000 s (B) 0,06 - 3000s.

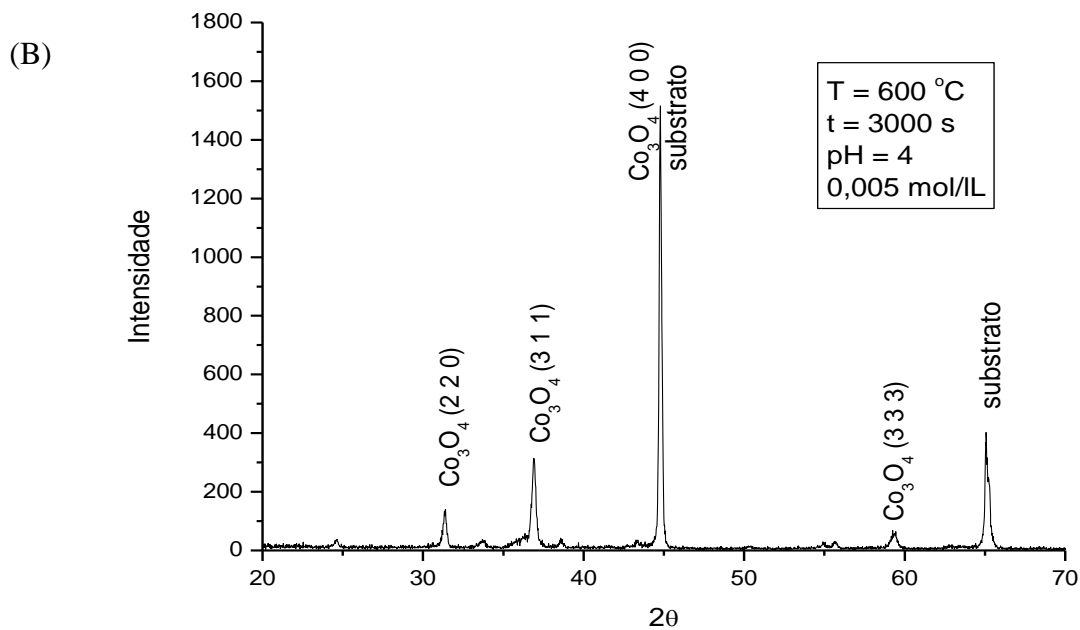
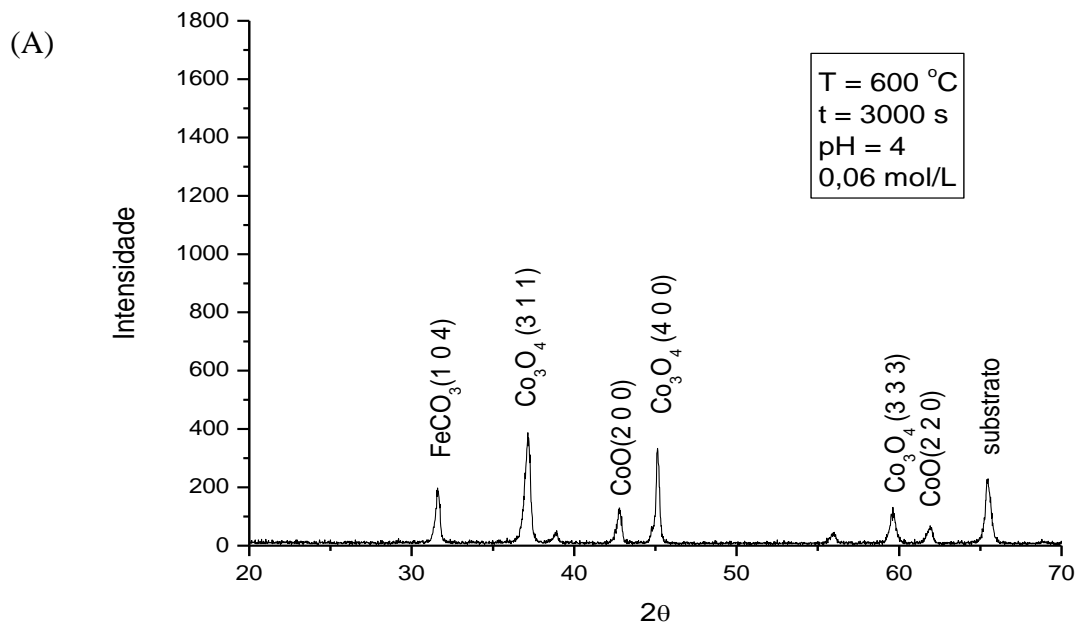


Figura 5.17. Difratoograma dos filmes F600 eletrodepositados em pH = 4 (A) 0,06 M - 1000 s (B) 0,06 - 3000s.

Batani et al (2007), Yang et al (2007) e Xiaohua et al (2006) utilizaram a técnica de DRX na determinação da composição de revestimentos protetores eletrodepositados em aço AISI430. Ainda que em diferentes tempos e temperaturas de oxidação (acima de 750°C), os



autores confirmaram, no revestimento obtido, a presença de óxidos de cobalto e manganês, além de compostos provenientes do substrato.

Neste trabalho, a temperatura de 600 °C, foi suficiente para a formação de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , o óxido requerido para a proteção contra a corrosão em todas as amostras analisadas. Entretanto, em  $\text{pH} = 4$ , o tratamento térmico não favoreceu a formação de apenas este óxido. Houve a formação dos compostos  $\text{FeCO}_3$ , e  $\text{CoO}$  simultaneamente, conforme pode ser evidenciado no difratograma da Figura 5.17A.

### 5.5.1.3. Espectroscopia Eletroquímica de Impedância dos Filmes F600

No presente trabalho, a taxa de corrosão das amostras foi determinada a partir das resistências obtidas por espectroscopia eletroquímica de impedância (EEI), em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L. Os diagramas de Nyquist (Liu, C et al., 2015; Fathollahzade e Raeissi, 2014) estão representados nas Figuras 5.18 e 5.19. A Tabela 5.2 apresenta os parâmetros de ajuste das medidas realizadas por EEI. O circuito equivalente utilizado é mostrado na Figura 5.20 e foi obtido com o auxílio do software Ivium Soft.

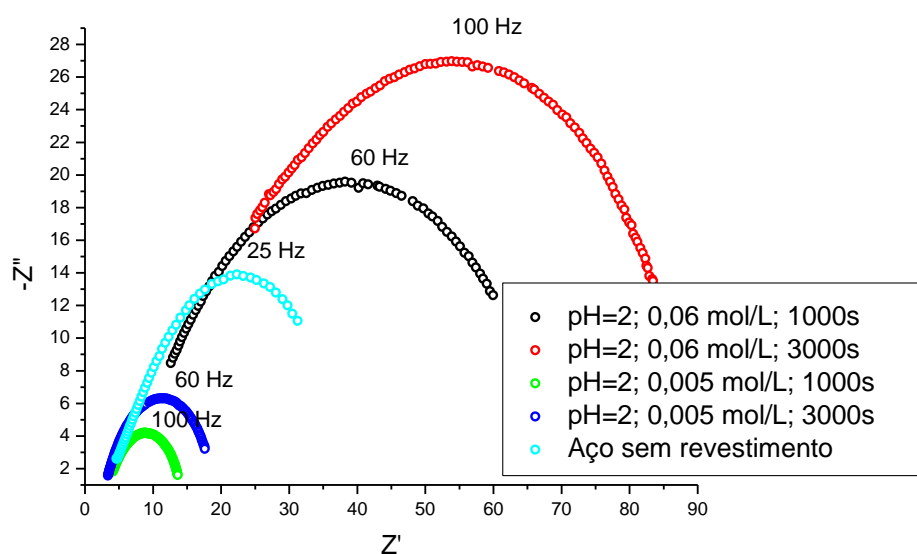


Figura 5.18. Diagrama de Nyquist, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,5 mol/L, para amostras F600, eletrodepositadas em  $\text{pH} = 2$ .

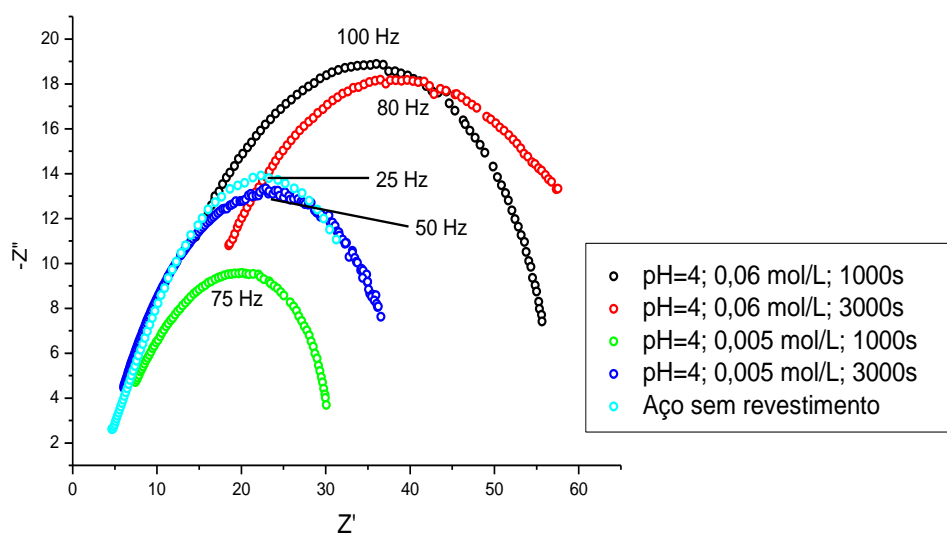


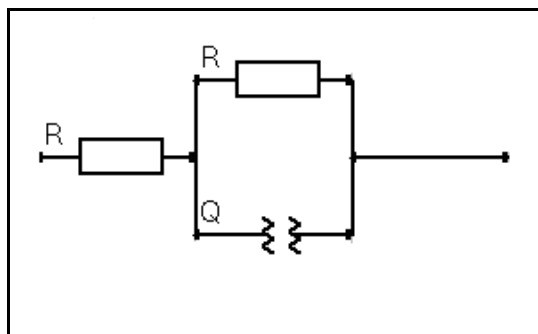
Figura 5.19. Diagrama de Nyquist, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,5 mol/L, para amostras F600, eletrodepositadas em pH = 4.

Os parâmetros são tais que  $E$  é o potencial de circuito aberto,  $R_1$  é a resistência do eletrólito,  $R_2$  é a resistência do material eletrodepositado,  $Q$  é o elemento de fase constante e  $n$  é um fator que mostra a idealidade do capacitor ( Figura 5.20).

Tabela 5.2. Parâmetros de ajuste das medidas de EEI em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L para os filmes F600.

pH	Tempo (s)	Concentração (mol/L)	E (V)	$R_1$ (ohm)	$R_2$ (ohm)	$Q_1$ ( $\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	n
<b>Aço sem revestimento</b>			-0,447	3	45,9	$3,86 \times 10^{-05}$	0,69
2	1000	0,06	-0,450	7	65,1	$5,27 \times 10^{-06}$	0,67
2	3000	0,06	-0,430	11	86,6	$1,62 \times 10^{-06}$	0,66
2	1000	0,005	-0,490	3	11,79	$5,91 \times 10^{-05}$	0,76
2	3000	0,005	-0,460	2,7	17	$8,53 \times 10^{-05}$	0,8
4	1000	0,06	-0,420	5	58,6	$3,18 \times 10^{-06}$	0,68
4	3000	0,06	-0,350	10	63,5	$2,70 \times 10^{-06}$	0,61
4	1000	0,005	-0,420	4	30,2	$1,34 \times 10^{-05}$	0,7
4	3000	0,005	-0,450	3	40,6	$1,58 \times 10^{-05}$	0,71

Em todos os casos o erro para os parâmetros ajustados foi menor que 10 %.



**Figura 5.20.** Circuito equivalente usado no ajuste dos dados experimentais dos diagramas de Nyquist para amostras F600.

Com os dados obtidos após o ajuste, foi calculada a corrente de corrosão a partir da Equação 5.2.

$$i_0 = \frac{V}{(R_1 + R_2)} \quad (5.2)$$

em que V é o potencial de circuito aberto do sistema.

A taxa de corrosão foi calculada a partir da Equação 5.3.

$$T_c = i_0 \left( \frac{MM}{nFA\rho} \right) \quad (5.3)$$

em que MM é a massa molar (55,8 g/mol); n é o número de elétrons (igual a 2), F é a constante de Faraday (96500 C), A é a área do eletrodo de trabalho (entre 0,8 e 1,0 cm<sup>2</sup>) e ρ é a densidade do material (7,86 g/cm<sup>3</sup>). Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3.** Corrente e taxa de corrosão obtida por EEI das amostras F600.

pH	Tempo (s)	Concentração (mol/L)	$i_0$ (A)	Tc (mm/ano)
<b>Aço sem revestimento</b>			0,0087992	127,44
2	1000	0,06	0,0062413	62,10
<b>2</b>	<b>3000</b>	<b>0,06</b>	<b>0,0043129</b>	<b>37,10</b>
2	1000	0,005	0,0331305	394,85
2	3000	0,005	0,0233503	256,89
4	1000	0,06	0,0066038	52,11
<b>4</b>	<b>3000</b>	<b>0,06</b>	<b>0,0047619</b>	<b>43,24</b>
4	1000	0,005	0,0122807	161,50
4	3000	0,005	0,0102041	147,78

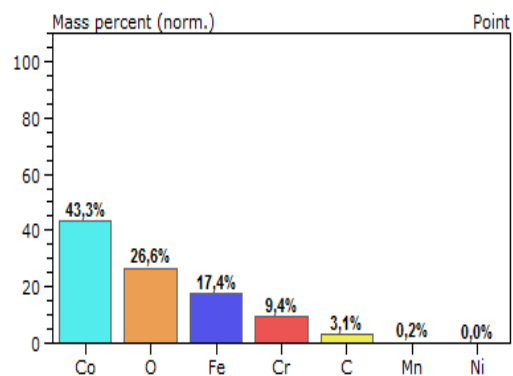
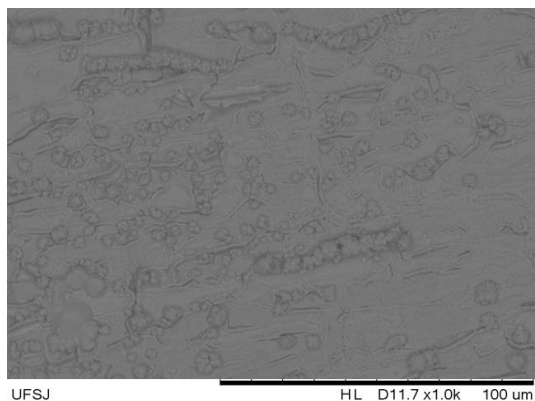
Pode-se verificar a partir dos dados obtidos na Tabela 5.3, que para ambos os pH's, as amostras obtidas a partir da solução menos concentrada, 0,005 mol/L, apresentaram maior taxa de corrosão, até mesmo que a do aço sem revestimento. Nesta condição, a atuação do revestimento como metal de sacrifício pode ser uma explicação para esse fato. As amostras obtidas a partir da solução mais concentrada, 0,06 mol/L, apresentaram as menores taxas de corrosão, para os dois pH's. Para as duas concentrações e pH's utilizados, observou-se que quanto maior o tempo de eletrodeposição, menor a taxa de corrosão. Isso pode ser devido, possivelmente, à cobertura mais eficiente que é obtida nesta condição, e à homogeneidade do filme obtido.

## **5.5.2. Tratamento Térmico dos Filmes F700**

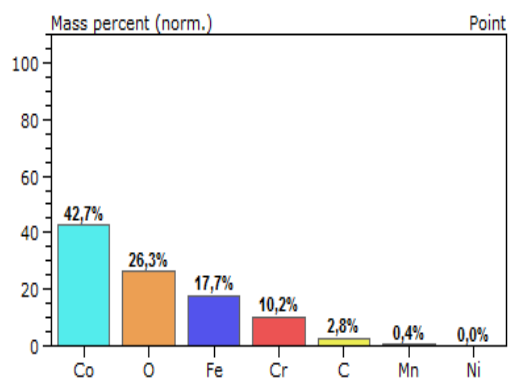
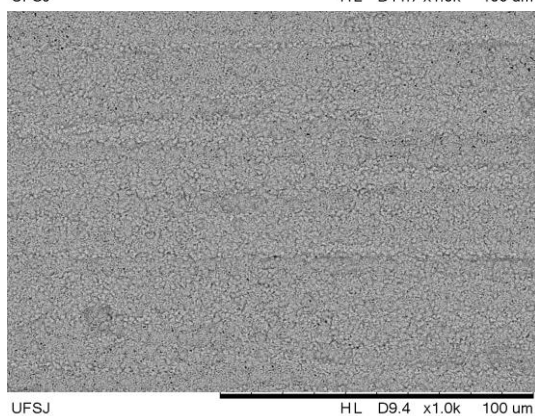
### **5.5.2.1. Caracterização Microestrutural e de Composição dos Filmes F700**

São mostradas nas Figuras 5.17 e 5.18 as micrografias eletrônicas de varredura e composição dos filmes (via EDS), submetidas a tratamento térmico a 700 °C por 30 minutos.

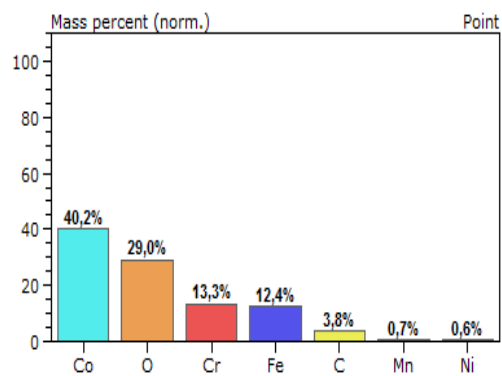
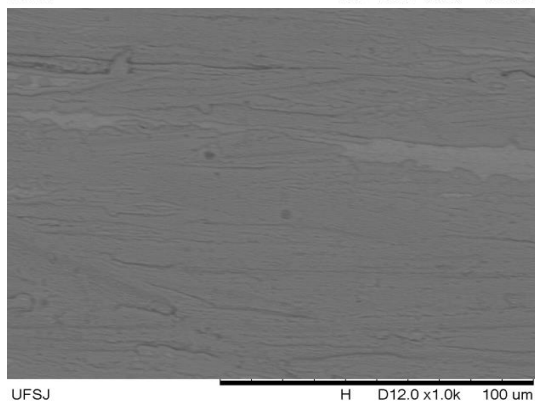
(A)



(B)



(C)



(D)

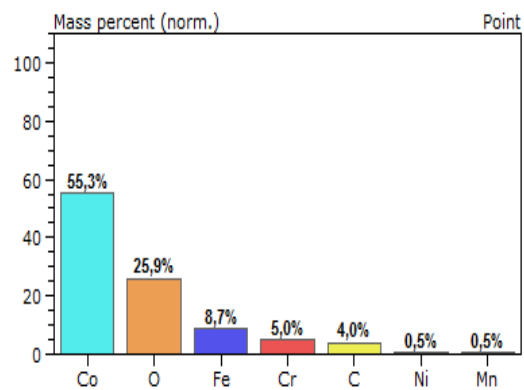
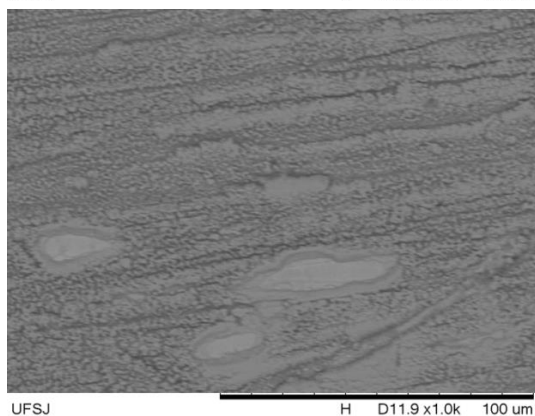


Figura 5.21. Imagens MEV (1000X) e composição (%m/m) via EDS, para amostras F700. (A) pH = 2; 0,06 mol/L, 1000s (B) pH = 2; 0,06 mol/L, 3000s (C) pH = 2; 0,005 mol/L, 1000s (D) pH = 2; 0,005 mol/L, 3000s.

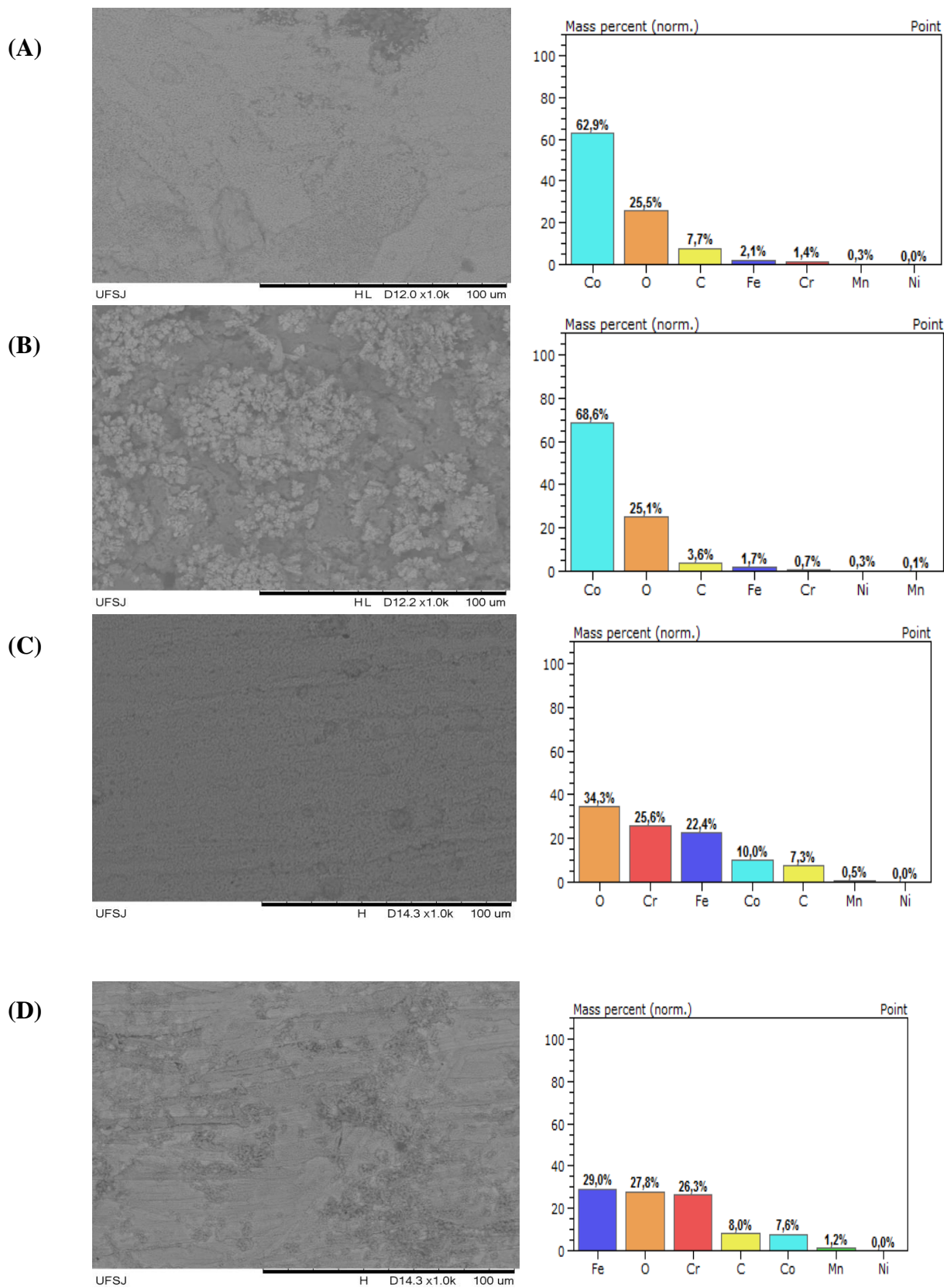


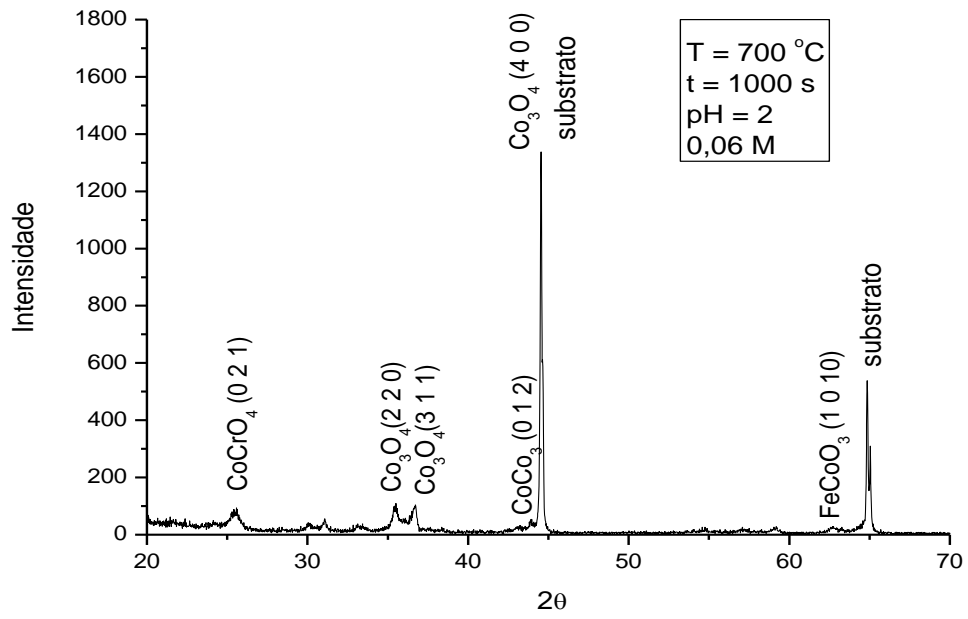
Figura 5.22. Imagens MEV (1000X) e composição (%m/m) via EDS, para amostras F700. (A) pH = 4; 0,06 mol/L, 1000 s (B) pH = 4; 0,06 mol/L, 3000 s (C) pH = 4; 0,005 mol/L, 1000 s (D) pH = 4; 0,005 mol/L, 3000 s.

Pode-se observar que para os eletrodepósitos realizados em  $\text{pH} = 2$  e  $\text{pH} = 4$ , nas duas concentrações estudadas, a microestrutura indicada pela MEV apresentou grãos finos e compactos em todas as amostras. Para as obtidas em solução de menor concentração, 0,005 mol/L, ranhuras da etapa de lixamento podem ser observadas, sugerindo uma espessura mais fina de eletrodepósito. Da mesma forma que no tratamento térmico realizado a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , a maior concentração de oxigênio pode ser indício de formação de óxidos de cobalto. Ferro, cromo, manganês, níquel e carbono são provenientes do substrato de aço inoxidável. Em  $\text{pH} = 2$ , a concentração de cobalto não exibiu mudanças significativas com a concentração e tempo de eletrodeposição. Já em  $\text{pH} = 4$  a concentração de cobalto é expressivamente maior para amostras obtidas em maior concentração.

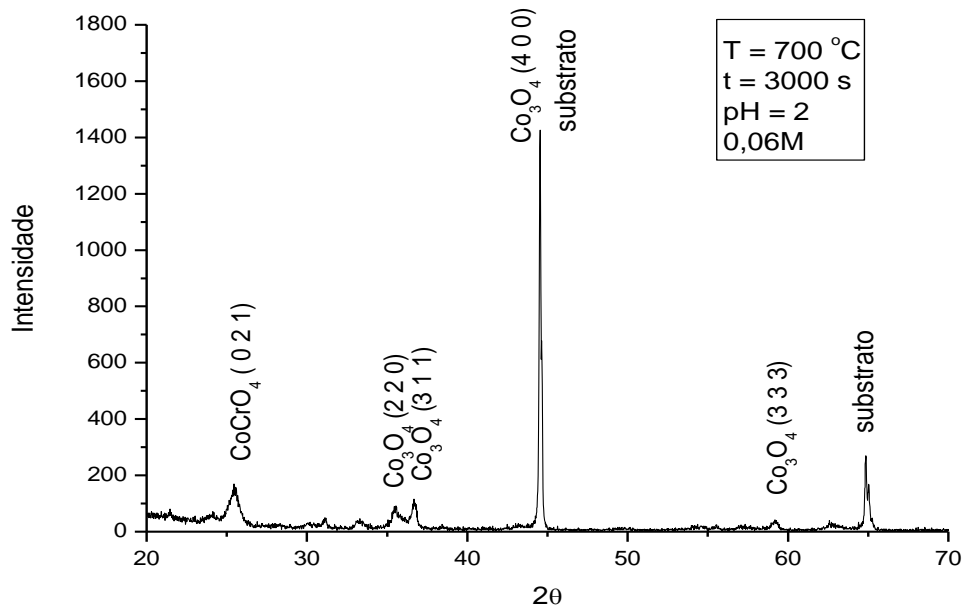
#### **5.5.2.2. Difração de Raio-X dos Filmes F700**

Os difratogramas de raios-X das amostras F700 são apresentados nas Figuras 5.23 e 5.24. Esta temperatura foi suficiente para a formação, em todas as amostras, do óxido de cobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , requerido para a proteção contra a corrosão. Entretanto foram identificados também outros compostos, como os óxidos  $\text{CoCrO}_3$  e  $\text{FeCoO}_3$ . Estes compostos são provenientes da oxidação do substrato à alta temperatura e podem ser observados com picos de maior intensidade nas amostras eletrodepositadas em menor intervalo de tempo, já que estas possuem depósitos de menores espessuras. Para  $\text{pH} = 4$ , o EDS mostrou baixa concentração de cobalto para amostras obtidas em solução menos concentrada, as Figuras 5.23C, 5.23D, 5.24C e 5.24D são condizentes a esse fato já que mostram a presença de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com picos de menor intensidade se comparadas às outras amostras.

(A)



(B)





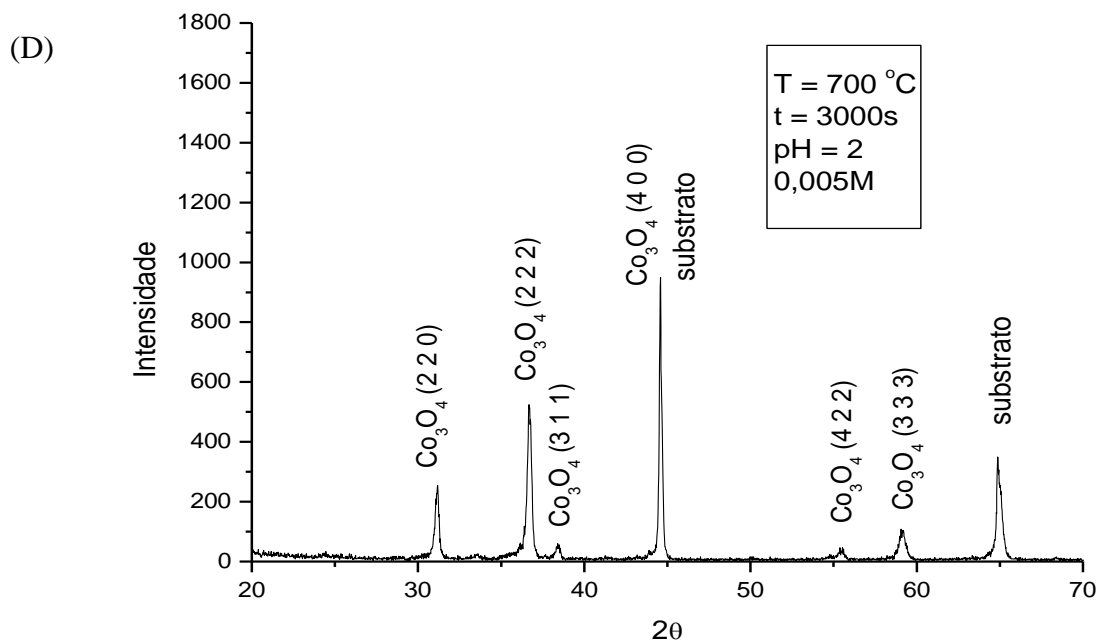
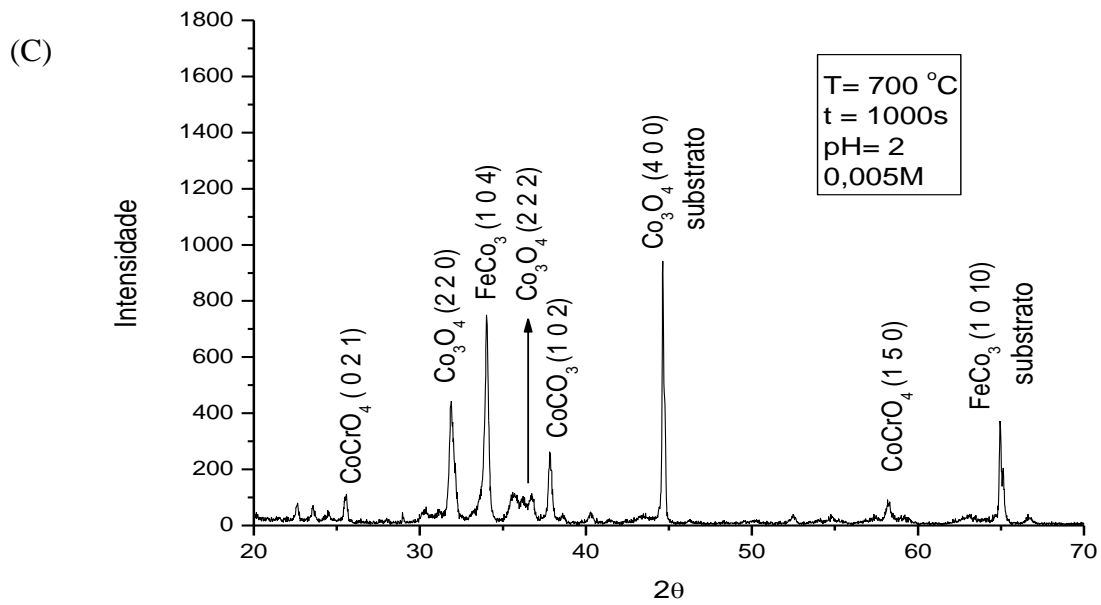
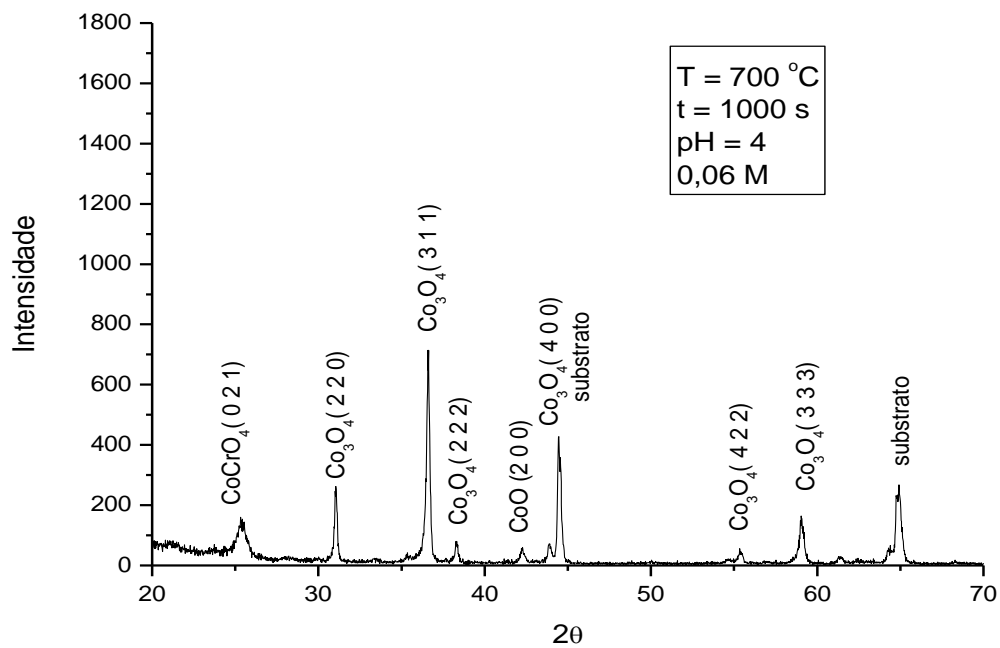
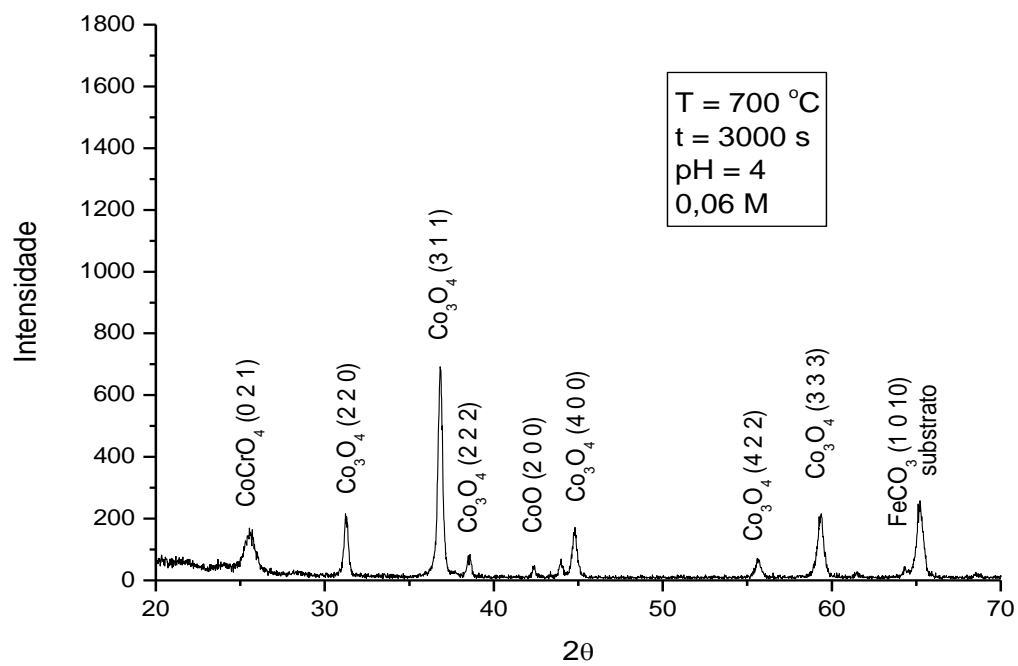


Figura 5.23. Difratoograma dos filmes F700 eletrodepositados em pH = 2. (A) 0,06 M - 1000 s (B) 0,06 M - 3000s (C) 0,005 M - 1000s (D) 0,005 M - 3000s.

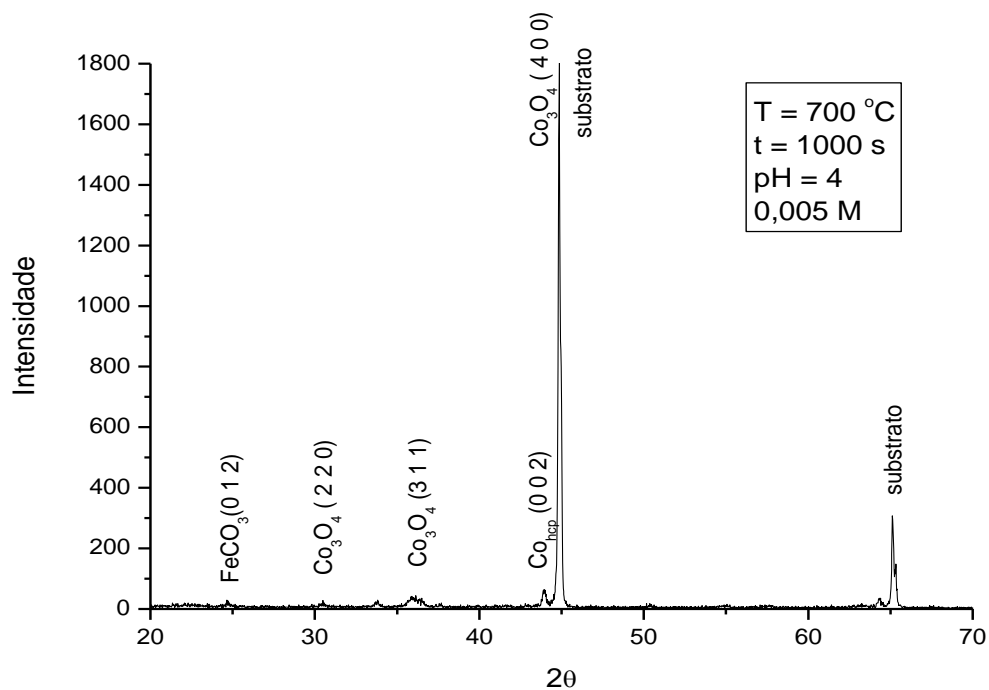
(A)



(B)



(C)



(D)

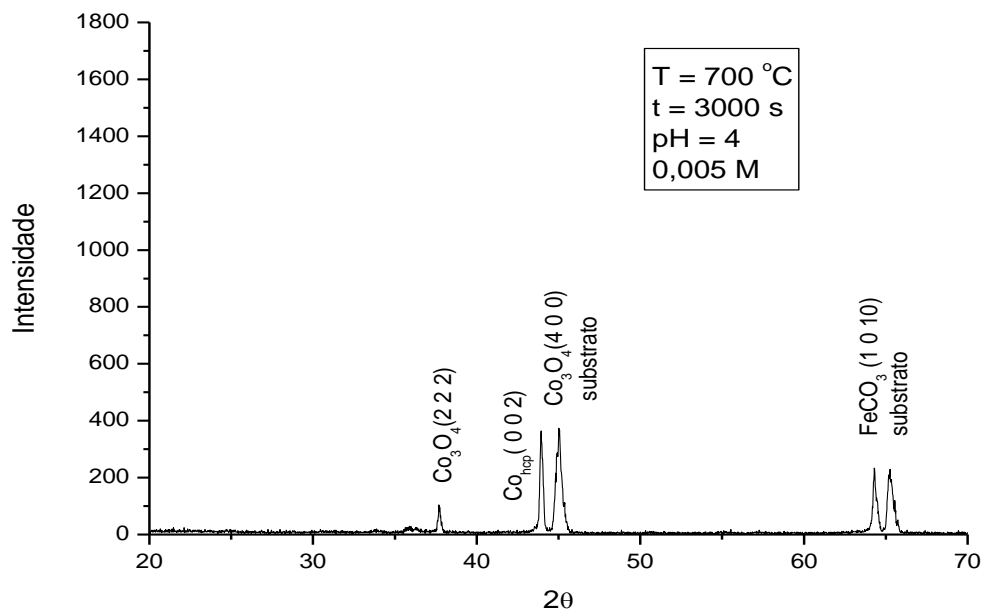


Figura 5.24. Difratoograma dos filmes F700 eletrodepositados em pH = 4. (A) 0,06 M - 1000 s (B) 0,06 M - 3000s (C) 0,005 M - 1000s (D) 0,005 M - 3000s.

### 5.5.2.3. Espectroscopia Eletroquímica de Impedância dos filmes F700

Os diagramas de Nyquist para as amostras em pH = 2 e pH = 4 são apresentados nas Figuras 5.25 e 5.26. O circuito equivalente utilizado é o mesmo mostrado na Figura 5.20.

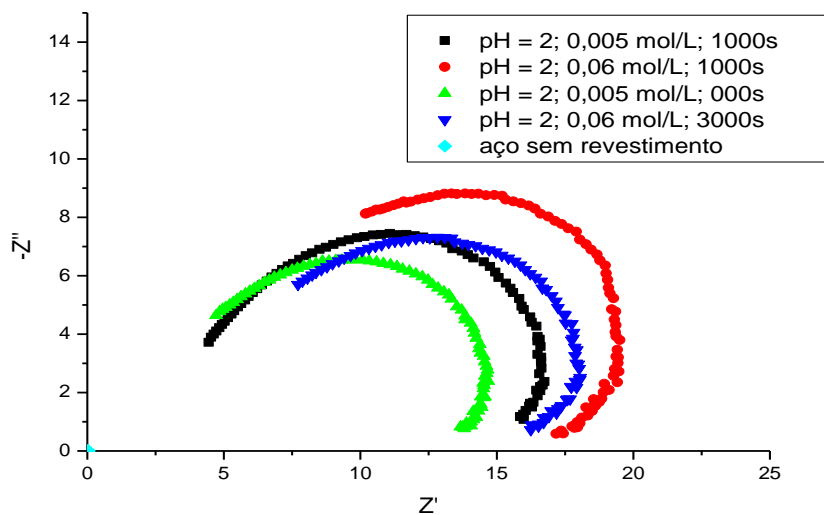


Figura 5.25. Diagrama de Nyquist, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,5 mol/L, para amostras F700, eletrodepositadas em pH = 2.

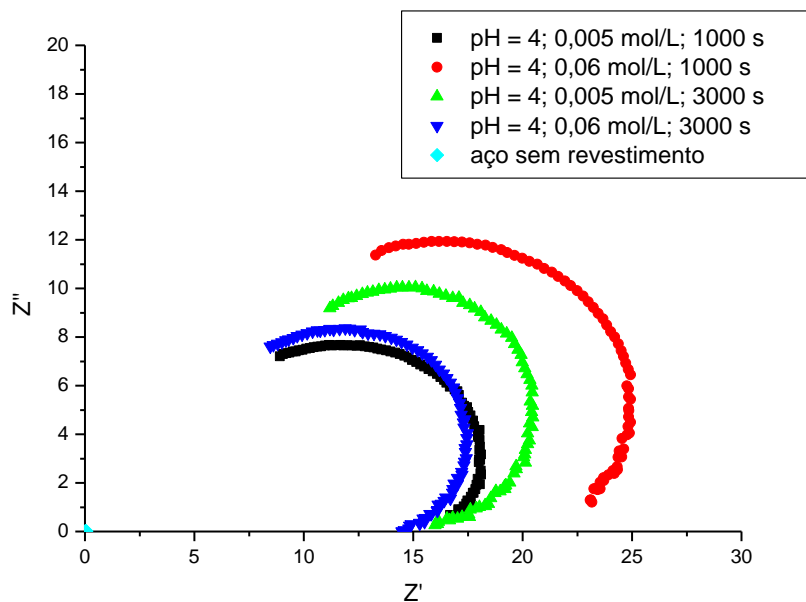


Figura 5.26. Diagrama de Nyquist, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,5 mol/L, para amostras F700, eletrodepositadas em pH = 4.

A Tabela 5. 4 apresenta os parâmetros de ajuste dos circuitos equivalentes para as das medidas de EEI representadas nas Figuras 5.25 e 5.26. Os parâmetros são tais como já identificados no item 5.5.1.3. Os dados da Tabela 5.5 de corrente e taxa de corrosão foram calculadas a partir das equações 5. 2 e 5.3 respectivamente, cujos parâmetros são identificados na item 5.5.1.3.

**Tabela 5.4. Parâmetros de ajuste das medidas de EEI (700 °C) em H2SO4 0,5 mol/L dos filmes F700.**

pH	Tempo (s)	Concen-tração (mol/L)	E (V)	R <sub>1</sub> (ohm)	R <sub>2</sub> (ohm)	Q <sub>1</sub> (F.cm <sup>-1</sup> )	n
<b>Aço sem revestimento</b>			-0,49	0,00	0,04	0,14	0,71
2	1000	0,06	-0,45	2,00	18,56	1,48x10 <sup>-05</sup>	0,88
2	3000	0,06	-0,47	4,10	14,96	2,87x10 <sup>-05</sup>	0,88
2	1000	0,005	-0,48	2,45	18,03	1,615x10 <sup>-05</sup>	0,89
2	3000	0,005	-0,46	2,00	13,57	3,151x10 <sup>-05</sup>	0,90
4	1000	0,06	-0,47	5,00	21,33	1,50x10 <sup>-05</sup>	0,94
4	3000	0,06	-0,45	4,00	13,71	3,24x10 <sup>-05</sup>	0,99
4	1000	0,005	-0,44	3,00	15,53	2,07x10 <sup>-05</sup>	0,97
4	3000	0,005	-0,45	6,00	13,95	1,09x10 <sup>-05</sup>	0,99

Em todos os casos o erro para os parâmetros ajustados foi menor que 10 %.

**Tabela 5.5. Corrente e taxa de corrosão obtida por EEI dos filmes F700.**

pH	Tempo (s)	Concentração (mol/L)	i <sub>0</sub> (A)	Tc (mm/ano)
<b>Aço sem revestimento</b>			11,3953488	2,16x10 <sup>3</sup>
2	1000	0,06	0,0218872	357,74
<b>2</b>	<b>3000</b>	<b>0,06</b>	<b>0,0243966</b>	<b>340,41</b>
2	1000	0,005	0,0234375	432,51
2	3000	0,005	0,0295440	463,05
<b>4</b>	<b>1000</b>	<b>0,06</b>	<b>0,0178504</b>	<b>194,51</b>
4	3000	0,06	0,0254094	382,53
4	1000	0,005	0,0237453	377,33
4	3000	0,005	0,0225564	452,77

De maneira análoga aos resultados da Tabela 5.2, pode-se dizer que para soluções menos concentradas tem-se maiores taxas de corrosão. A amostra que apresentou menor taxa de corrosão foi a obtida em tempo de eletrodeposição (1000 s) em pH = 4, 0,06 mol/L, seguida da amostra de pH = 2, 0,06 mol/L, 3000 s. As micrografias eletrônicas de varredura para a amostra de menor taxa de corrosão mostram recobrimento de grãos mais finos e

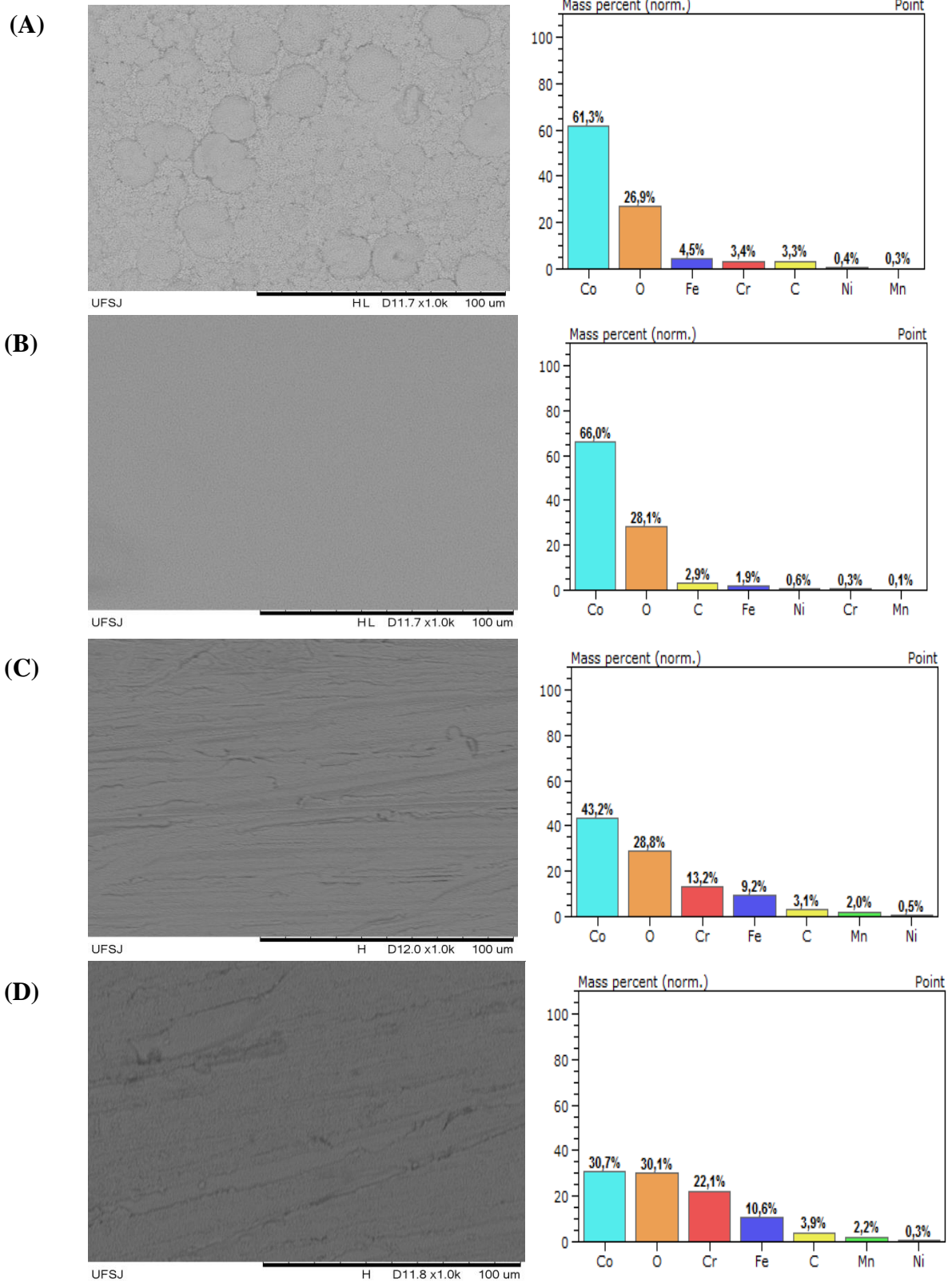
compactos neste tempo de eletrodeposição em relação a amostra obtida em maior tempo e em diferentes condições de pH e concentração. Da mesma forma, os difratogramas de Raios-X estão de acordo com este resultado, o qual evidencia a formação de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em intensidade maior que o das outras amostras. Todavia, ainda que esse tenha sido o melhor resultado para esta condição de tratamento térmico, seu valor ainda é expressivamente maior que o melhor resultado obtido na condição de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  o que não justifica economicamente um maior gasto energético para este tratamento térmico em temperatura maior.

### **5.5.3. Tratamento Térmico dos Filmes F800**

#### **5.5.3.1. Caracterização Microestrutural e Composição dos Filmes F800**

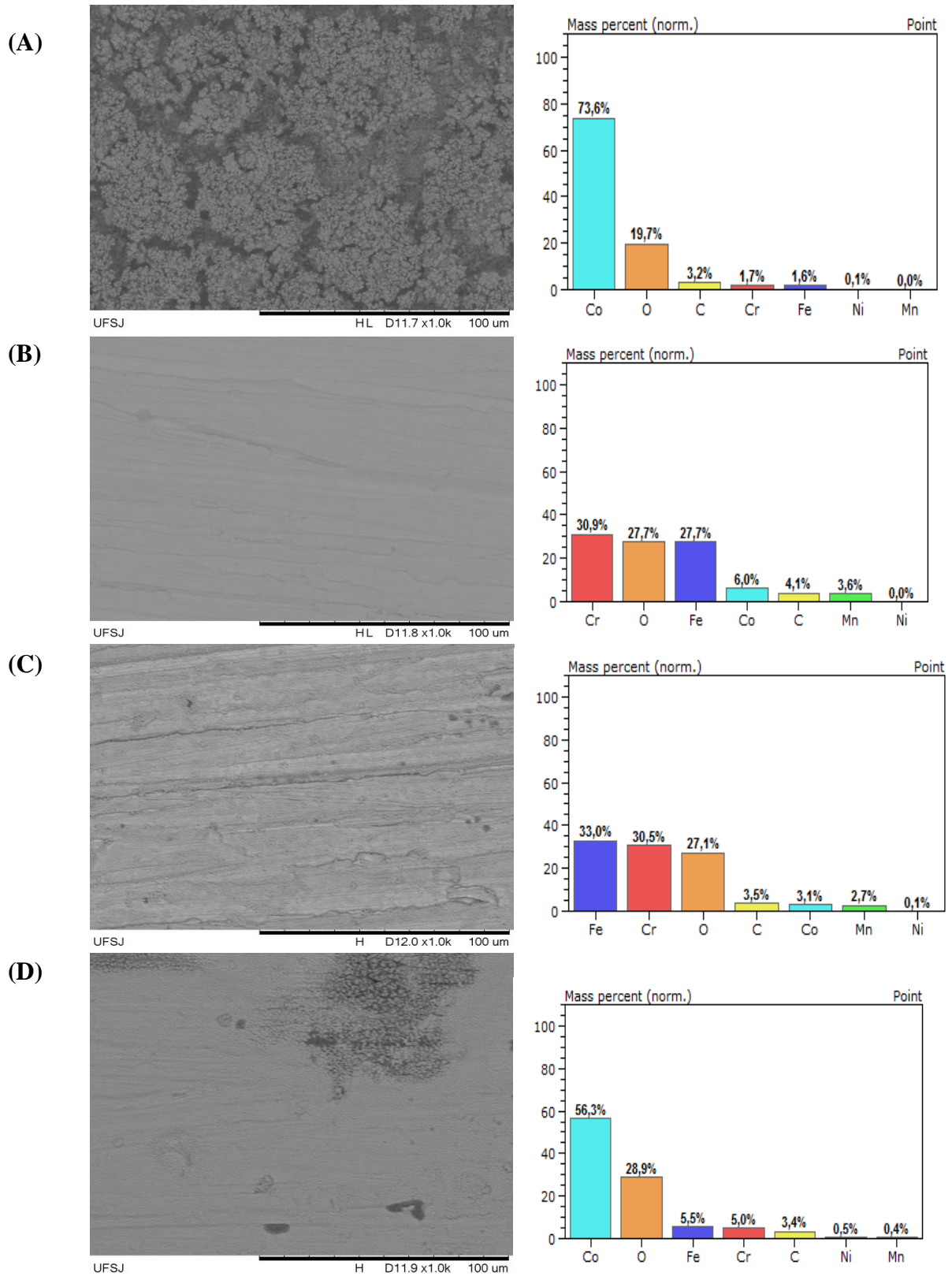
A microestrutura e composição dos filmes submetidos ao tratamento térmico a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos, é mostrada nas Figuras 5.27 e 5.28 a seguir.

- Amostras em pH = 2.



**Figura 5.27. Imagens MEV (1000X) e composição (%m/m) via EDS, para amostras a 800 °C por 30 min. (A) pH = 2; 0,06 mol/L, 1000s (B) pH = 2; 0,06 mol/L, 3000s (C) pH = 2; 0,005 mol/L, 1000s (D) pH = 2; 0,005 mol/L, 3000s.**

- Amostras em pH = 4



**Figura 5.28.** Imagens MEV (1000X) e composição (%m/m) via EDS, para amostras a 800 °C por 30 min. (A) pH = 4; 0,06 mol/L, 1000 s (B) pH = 4; 0,06 mol/L, 3000 s (C) pH = 4; 0,005 mol/L, 1000 s (D) pH = 4; 0,005 mol/L, 3000 s.

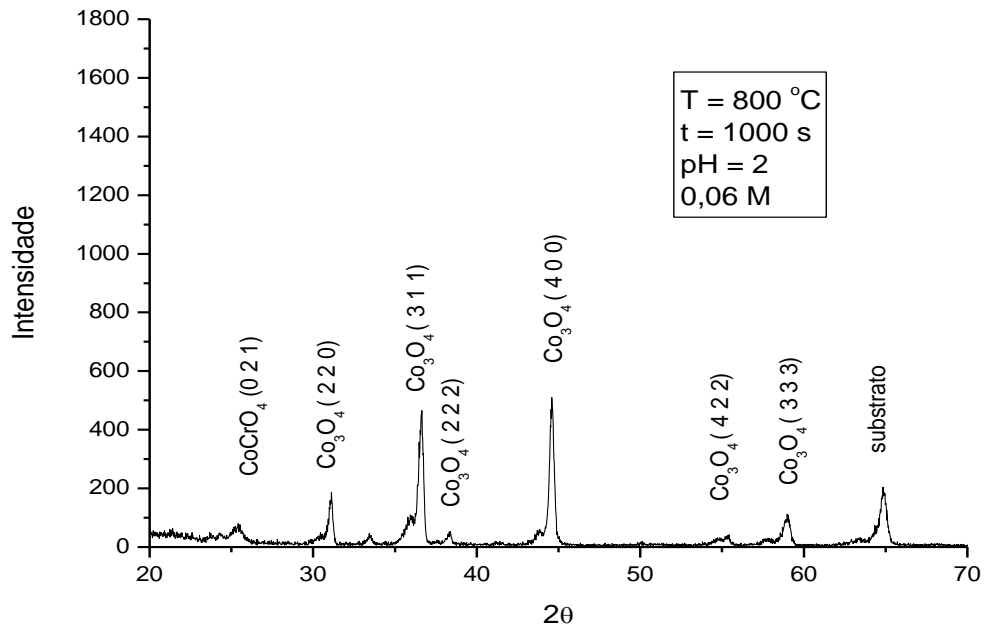


Quanto a composição das amostras F800, observa-se que em  $\text{pH} = 2$  a concentração de cobalto é tanto maior quanto maior à concentração da solução de eletrodeposição, porém essa concentração não apresenta o mesmo comportamento quanto ao tempo. Entretanto, quanto à microestrutura, as imagens revelam comportamento semelhante ao do item 5.5.1.4, em que todas as condições apresentam grãos finos e compactos porém, com presença de ranhuras nas amostras obtidas em solução menos concentrada, para os dois  $\text{pH}$ 's, indicando uma menor espessura do filme eletrodepositado. O teor de oxigênio encontrado foi da mesma ordem de grandeza para todas as condições, o que pode indicar a presença de óxidos formados durante o tratamento térmico. Nas amostras em que o teor de cobalto é menor, pode haver a formação de óxidos de cromo e de ferro, provenientes da interação do oxigênio com o substrato.

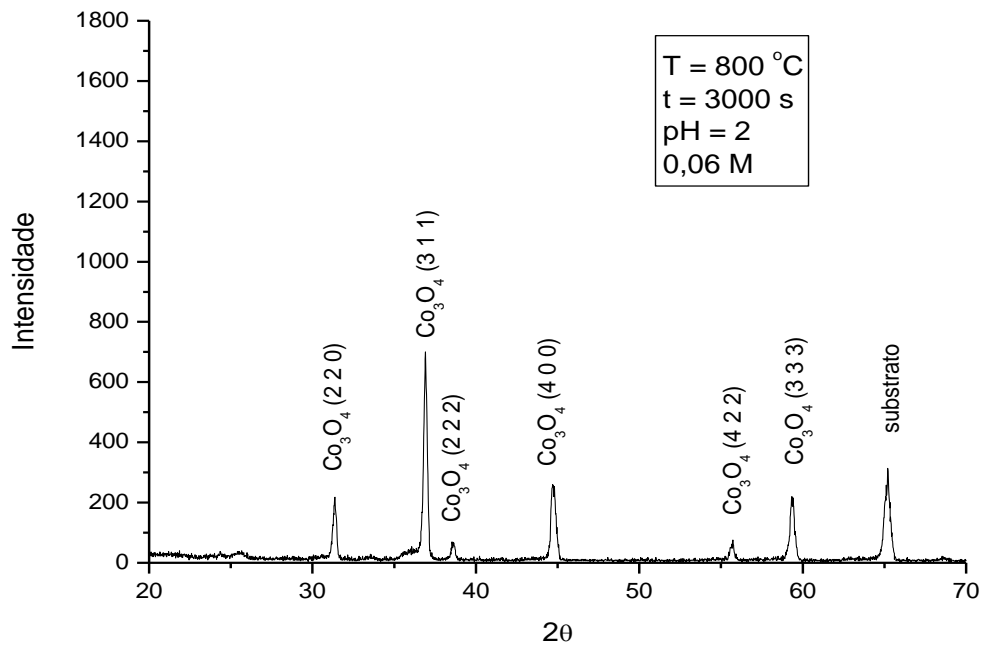
#### **5.5.3.2. Difração de Raio-X das amostras F800**

As Figuras 5.29 e 5.30 apresentam os difratogramas de raios-X para as amostras F800. Para todas foi observado a presença de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que minimiza a corrosão. Nas amostras indicadas pelo EDS com baixa concentração de cobalto, foi possível identificar por DRX a presença de óxidos de cromo e de ferro, indícios da interação do oxigênio com o substrato de aço à alta temperatura. Ainda nestas amostras, pode-se observar a presença de picos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de baixa intensidade em relação às amostras com maior concentração de cobalto. Da mesma maneira, nas amostras eletrodepositadas em solução menos concentrada, de espessura mais fina, a intensidade dos picos do óxido de cobalto é menor, além da presença de picos de óxidos de ferro e de cromo, provenientes do substrato.

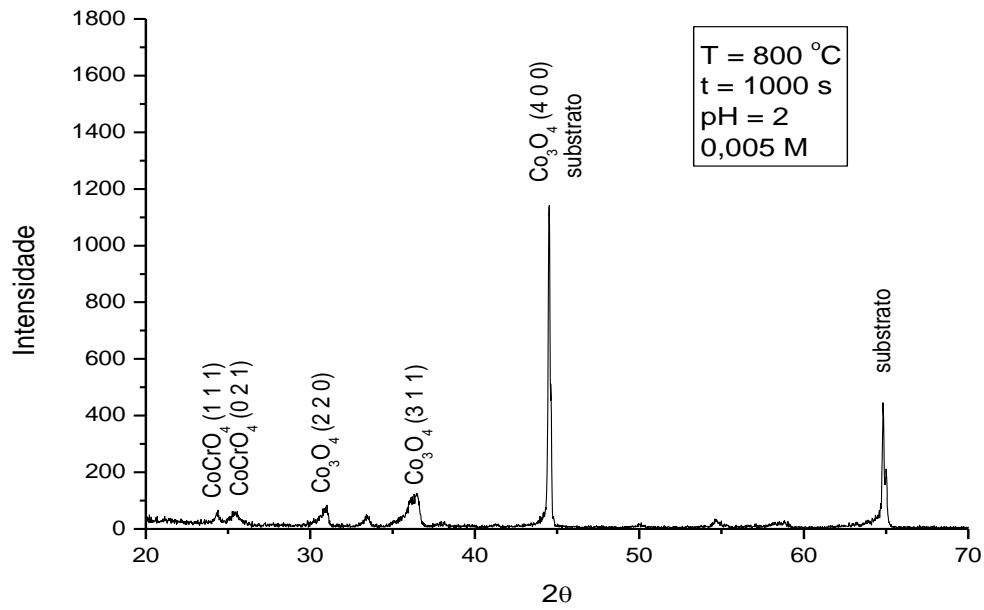
(A)



(B)



(C)



(D)

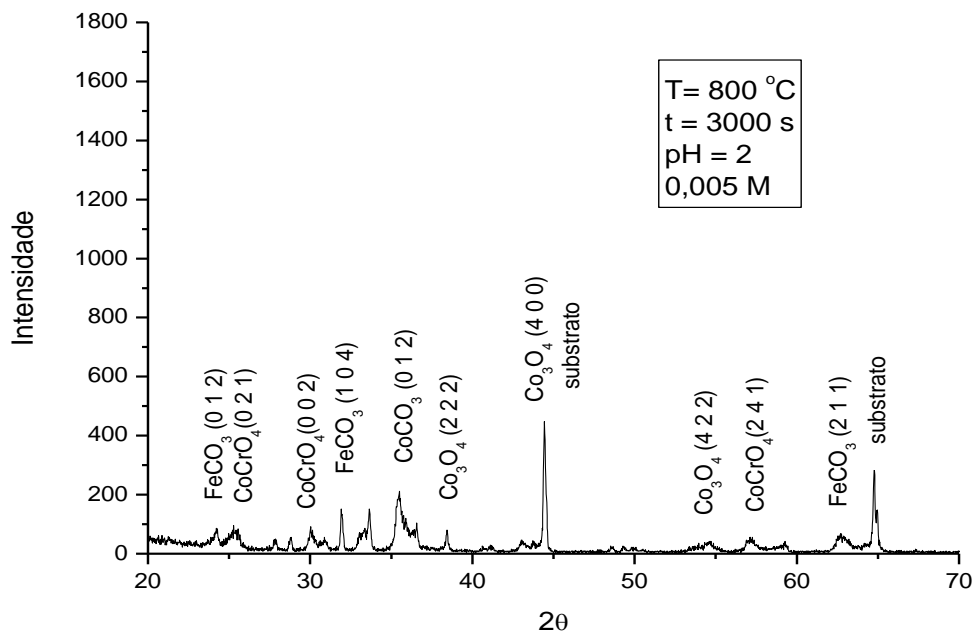
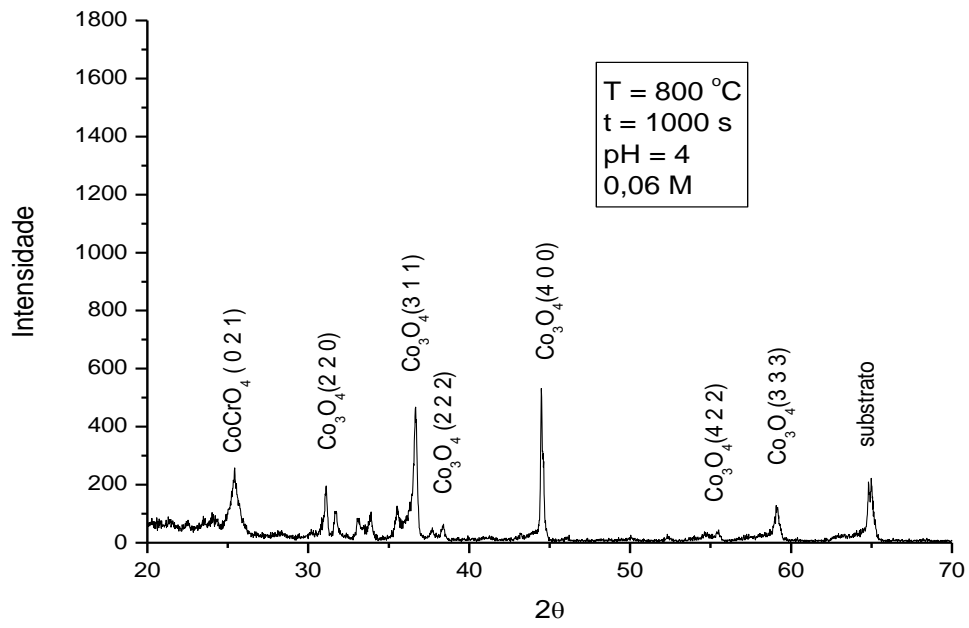
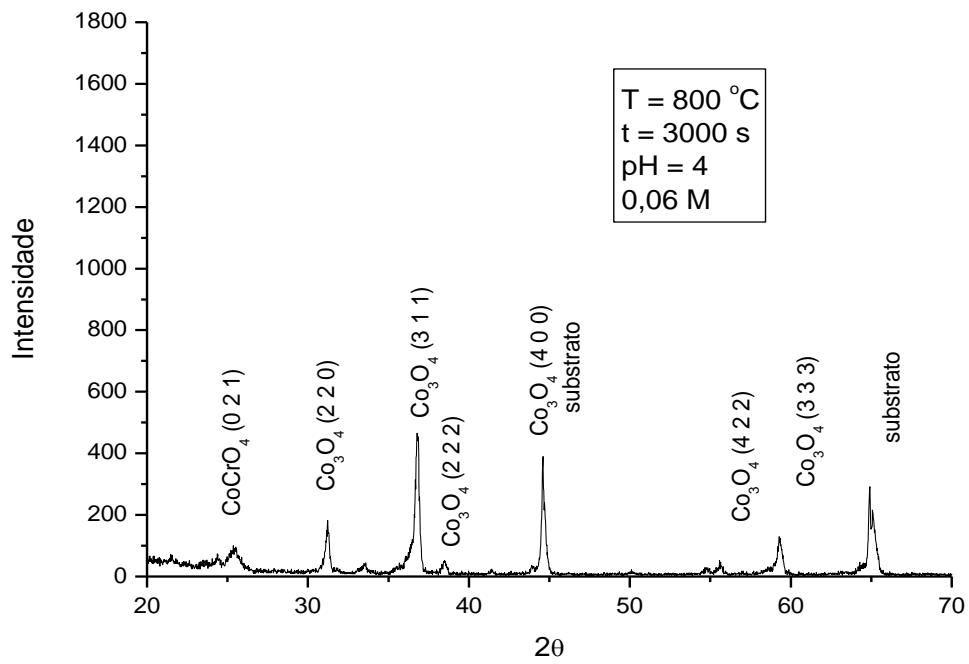


Figura 5.29. Difratoograma dos filmes F800 eletrodepositados em pH = 2. (A) 0,06 M - 1000 s (B) 0,06 M - 3000s (C) 0,005 M - 1000s (D) 0,005 M - 3000s.

(A)



(B)



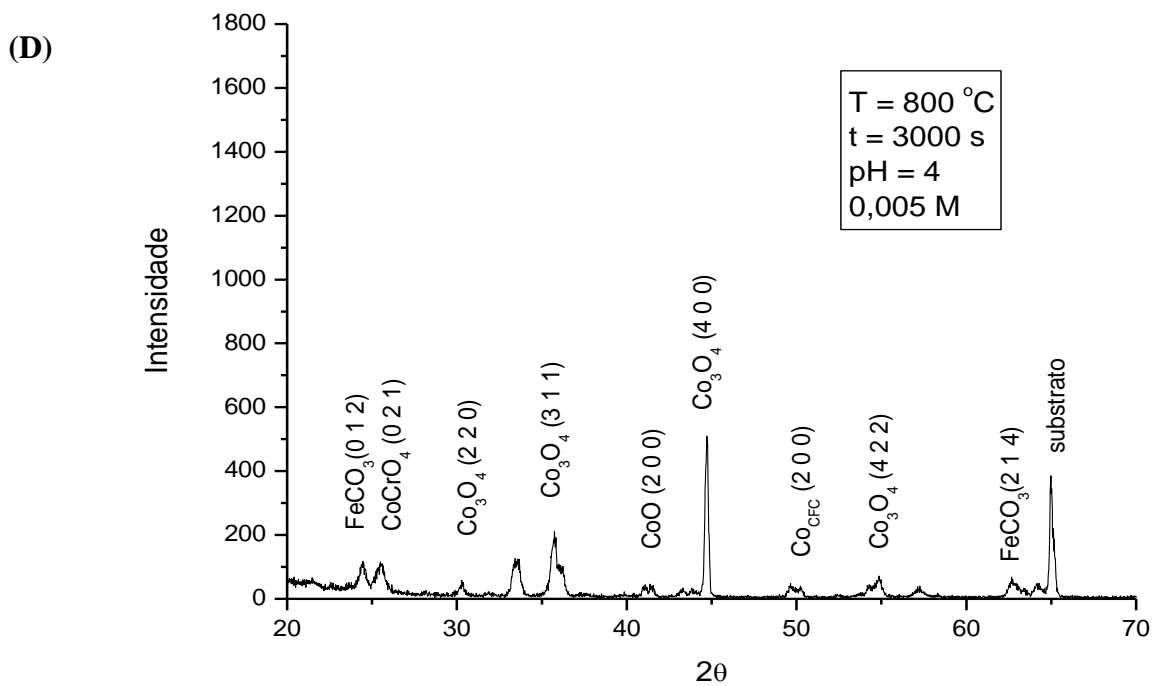
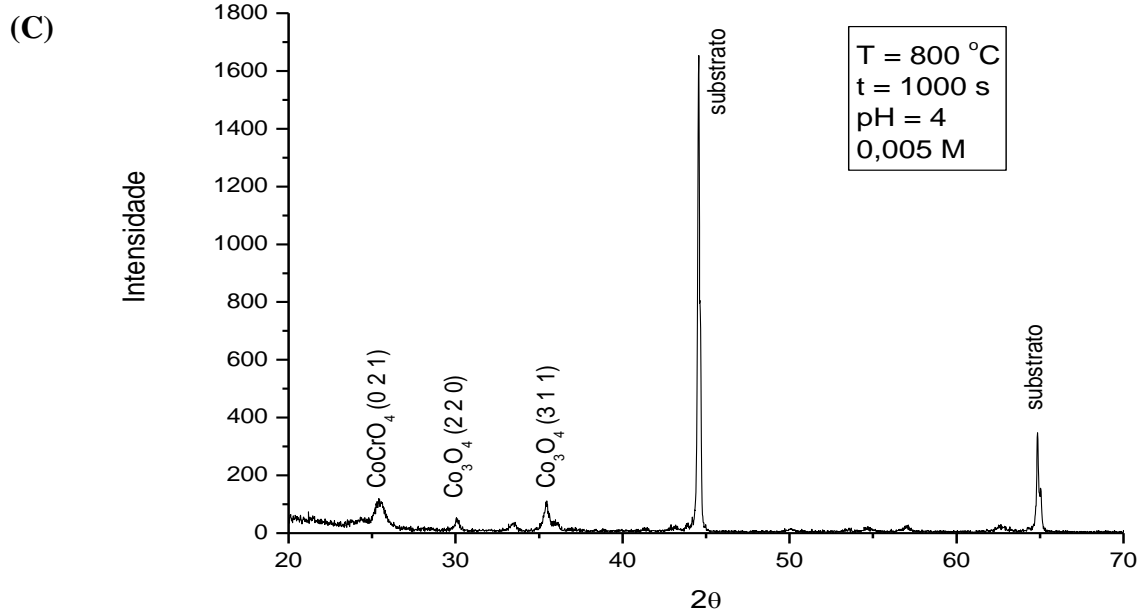


Figura 5.30. Difratoograma dos filmes F700 eletrodepositados em pH = 4. (A) 0,06 M - 1000 s (B) 0,06 M - 3000s (C) 0,005 M - 1000s (D) 0,005 M - 3000s.

### 5.5.3.3. Espectroscopia Eletroquímica de Impedância dos Filmes F800

Nas Figuras 5.31 e 5.32 estão apresentados os diagramas de Nyquist para todas as amostras submetidas a tratamento térmico a 800 °C (F800). O circuito equivalente utilizado é o mesmo mostrado na Figura 5.20.

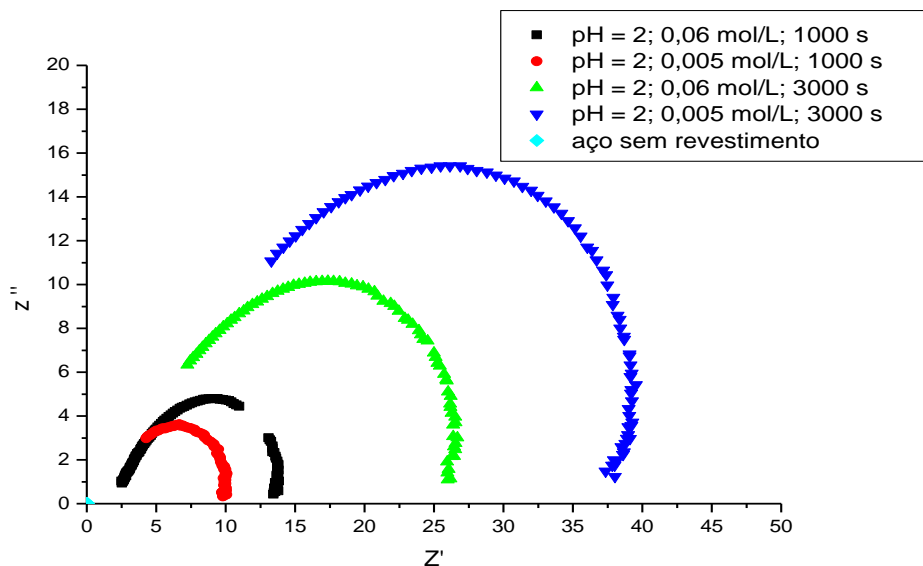


Figura 5.31. Diagrama de Nyquist, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,5 mol/L, para amostras F800, eletrodepositadas em pH = 2.

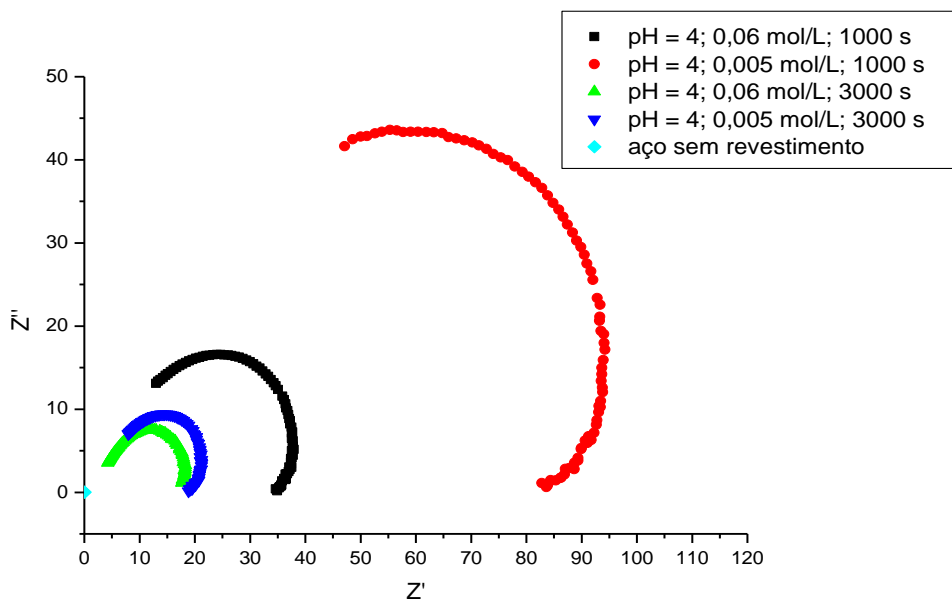


Figura 5.32. Diagrama de Nyquist, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,5 mol/L, para amostras F800, eletrodepositadas em pH = 4.

Os parâmetros de ajuste das medidas de EEI para as amostras F800 são mostrados na Tabela 5.6. A identificação destes parâmetros é indicada no item 5.5.1.3. Na Tabela 5.7 são apresentados a corrente e taxa de corrosão para cada amostra, esses dados foram calculados por meio das Equações 5.2 e 5.3.

**Tabela 5.6. Parâmetros de ajuste das medidas de EEI em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol/L para amostras F800.**

pH	Tempo (s)	Concentração (mol/L)	E (V)	R <sub>1</sub> (ohm)	R <sub>2</sub> (ohm)	Q <sub>1</sub> (F.cm <sup>-1</sup> )	n
<b>Aço sem revestimento</b>			-0,48	3 x 10 <sup>-03</sup>	1,89x10 <sup>-02</sup>	1,16x10 <sup>-01</sup>	0,86
2	1000	0,06	-0,50	3,00	7,142	6,169x10 <sup>-05</sup>	1,00
2	3000	0,06	-0,46	5,50	37	8,7x10 <sup>-06</sup>	0,86
2	1000	0,005	-0,45	2,00	12,98	1,833x10 <sup>-05</sup>	0,74
2	3000	0,005	-0,45	4,00	25,36	2,033x10 <sup>-05</sup>	0,82
4	1000	0,06	-0,45	10	86,35	2,89x10 <sup>-06</sup>	0,94
4	3000	0,06	-0,45	3,00	19,21	2,16x10 <sup>-05</sup>	0,91
4	1000	0,005	-0,46	6,00	32,38	1,263x10 <sup>-05</sup>	1,00
4	3000	0,005	-0,48	3,00	16,80	4,924x10 <sup>-05</sup>	0,89

Em todos os casos o erro para os parâmetros ajustados foi menor que 10 %.

**Tabela 5.7. Corrente e taxa de corrosão das amostras F800 a partir da EEI.**

pH	Tempo (s)	Concentração (mol/L)	i <sub>0</sub> (A)	Tc (mm/ano)
<b>Aço sem revestimento</b>			21,9579140	215859,63
2	1000	0,06	0,0492999	881,35
2	3000	0,06	<b>0,0108235</b>	<b>154,80</b>
2	1000	0,005	0,0300401	470,82
2	3000	0,005	0,0153270	261,74
4	1000	0,06	<b>0,0046705</b>	<b>67,64</b>
4	3000	0,06	0,0202611	293,44
4	1000	0,005	0,0119854	182,84
4	3000	0,005	0,0239899	397,80

A 800 °C, os resultados evidenciam que para amostras em pH = 2 quanto maior o tempo de eletrodeposição, menor é a taxa de corrosão, comportamento evidenciado para as amostras em pH = 4, para as quais tanto menor é a taxa de corrosão quanto menor é o tempo de eletrodeposição. As Amostras de menor taxa de corrosão, do mesmo modo que para F700, foram as obtidas em pH = 4, 0,06 mol/L, 1000s, seguida da pH = 2, 0,06 mol/L, 3000s. Esta última apresentou microscopia de grãos extremamente finos e compactos, com alta

composição de cobalto e oxigênio, fato que propicia a formação de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  evidenciado nos difratogramas. Para a amostra de menor taxa de corrosão, as imagens MEV mostraram grãos um pouco mais grosseiros em relação a outras amostras, mas ainda assim bastante compactos e com a maior concentração de cobalto dentre todas as amostras obtidas a essa temperatura. A DRX identificou neste caso picos de alta intensidade de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e baixa intensidade de picos referentes ao substrato, indicando uma cobertura espessa e homogênea.

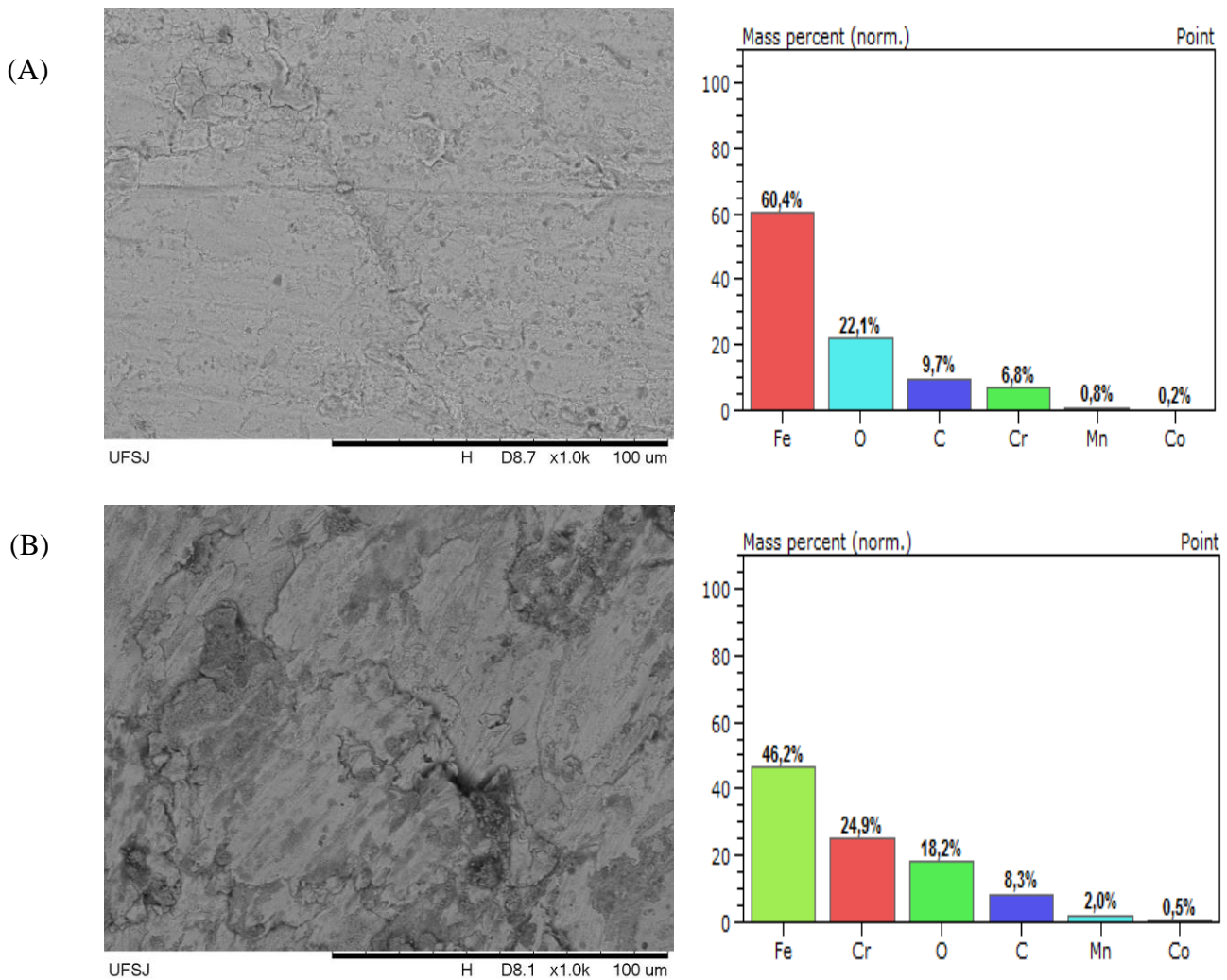
#### **5.5.4. Tratamento Térmico a 600 °C por 24 horas dos filmes eletrodepositados**

As amostras que obtiveram melhores resultados de taxa de corrosão dentre os tratamentos térmicos anteriormente citados foram aquelas submetidas a 600 °C por 30 min, obtidas em pH = 2 e pH = 4, 0,06 mol/L por 3000 s. Essas amostras foram então submetidas a tratamento térmico à mesma temperatura por 24 horas para evidenciar a influência do fator tempo. Em seguida, foram submetidas à espectroscopia eletroquímica de impedância, para estudo da taxa de corrosão.

##### **5.5.4.1. Caracterização Microestrutural e de Composição dos Filmes F600\_24**

As microestruturas dos filmes F600\_24 e aço (no mesmo tratamento térmico) foram analisadas antes e após as medidas de EEI e são mostradas na Figuras 5.33 e 5.34.





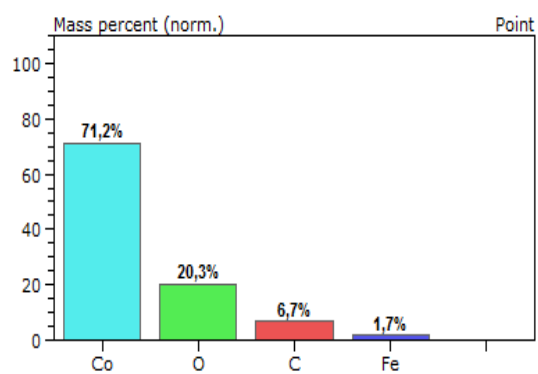
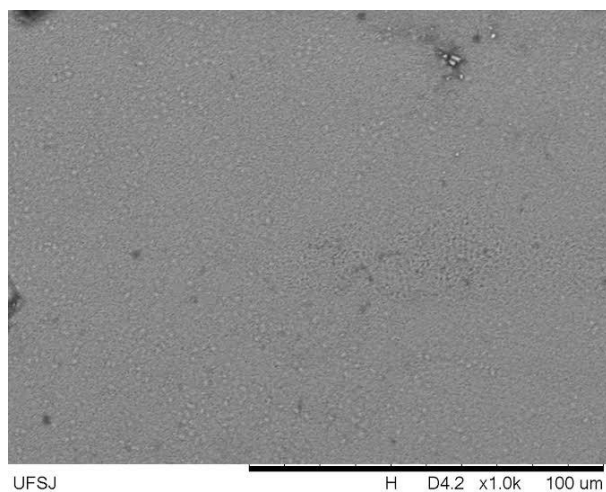
**Figura 5.33. Micrografias com aumento de 1000X e EDS, para aço sem revestimento. (A) antes da EEI (B) Após EEI.**

Observa-se, na figura 5.33, que o aço apresentou pontos de corrosão após o contato com o meio ácido das medidas de EEI.

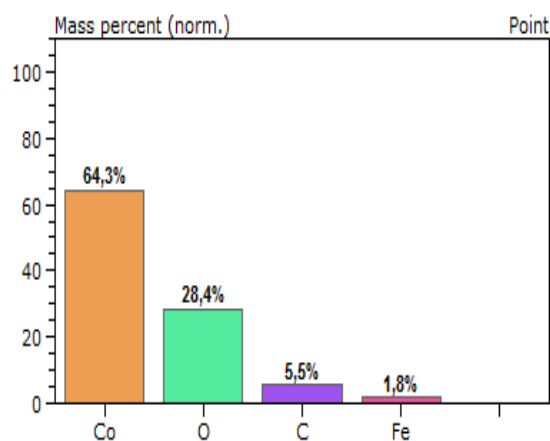
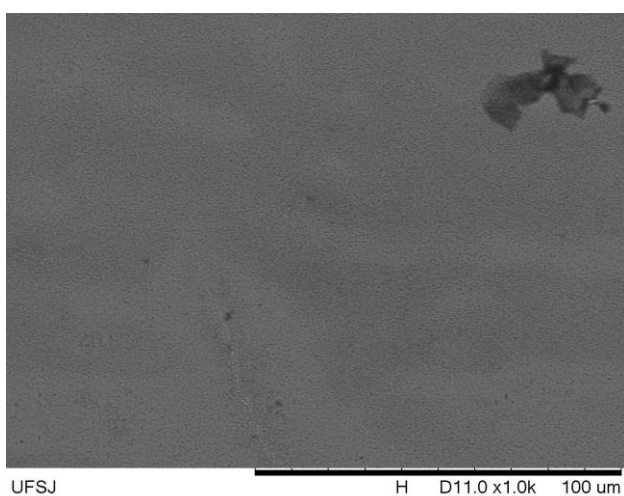
Para os revestimentos F600\_24h é notável, conforme figura 5.34, que os revestimentos em ambos pH's, possibilitaram o revestimento do aço uma vez que a porcentagem dos componentes do aço, em especial o ferro, diminuíram e a composição de cobalto aumentou significativamente.

No entanto, após os ensaios de impedância, em meio ácido, a porcentagem de cobalto diminuiu, sendo essa diminuição mais pronunciada em pH =2 onde a taxa de corrosão foi mais acentuada.

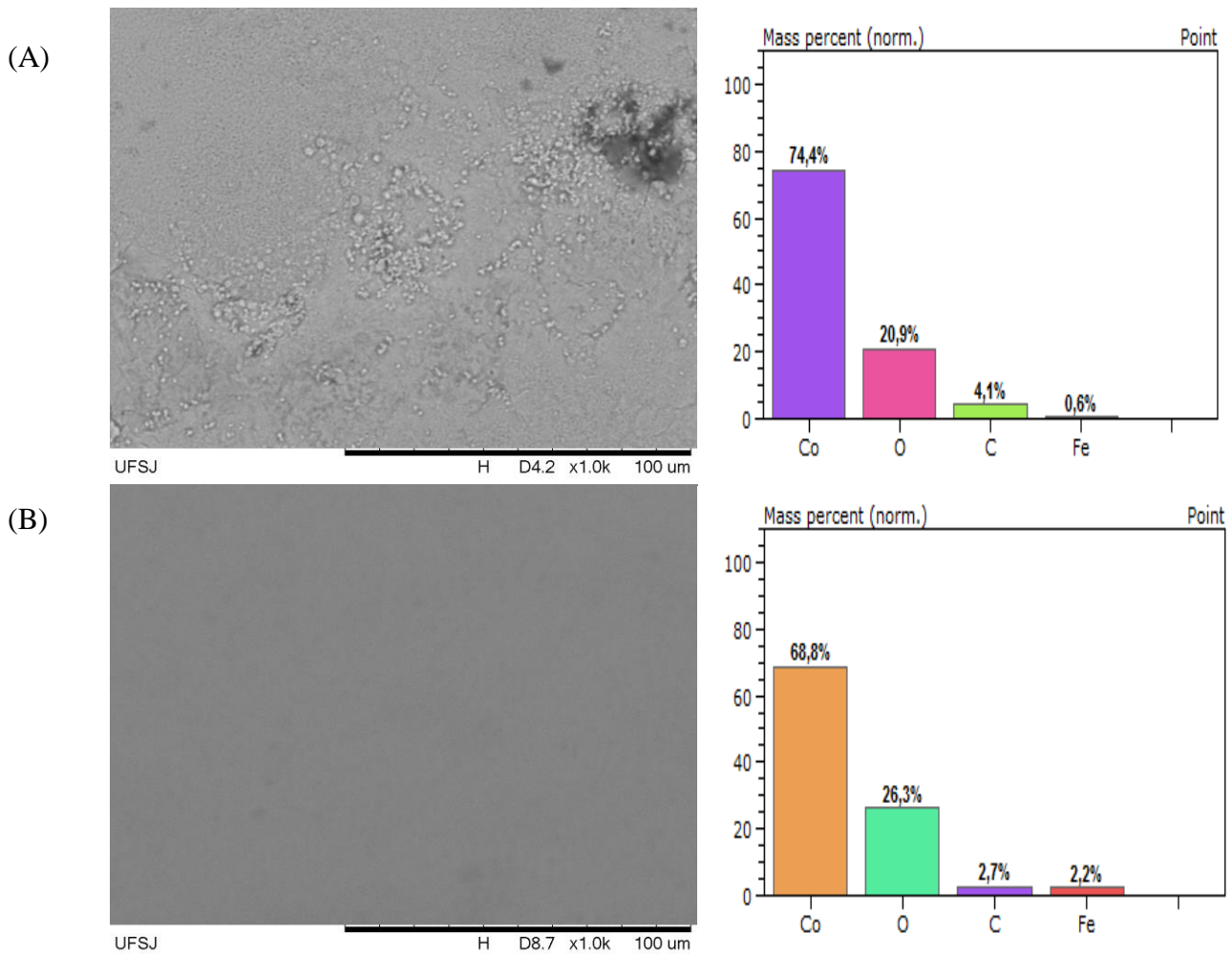
(A)



(B)



**Figura 5.34. Micrografias com aumento de 1000X e EDS, para amostras F600\_24, pH = 2; 0,06 mol/L, 3000 s. (A) antes da EEI (B) Após EEI.**



**Figura 5.35. Micrografias com aumento de 1000X, para amostras F600\_24, pH = 4; 0,06 mol/L, 3000 s. (A) antes da EEI (B) Após EEI.**

#### **5.5.4.2. Espectroscopia Eletroquímica de Impedância e Taxa de Corrosão para Filmes F600\_24**

Os Diagramas de Nyquist são apresentados na Figura 5.36. Para esta condição de tratamento térmico, os parâmetros de ajuste das medidas de EEI são mostrados na Tabela 5.8. Corrente e taxa de corrosão na Tabela 5.9. Os parâmetros da primeira são identificados no item 5.5.1.3, e os da segunda foram calculados a partir das equações 5.2 e 5.3.

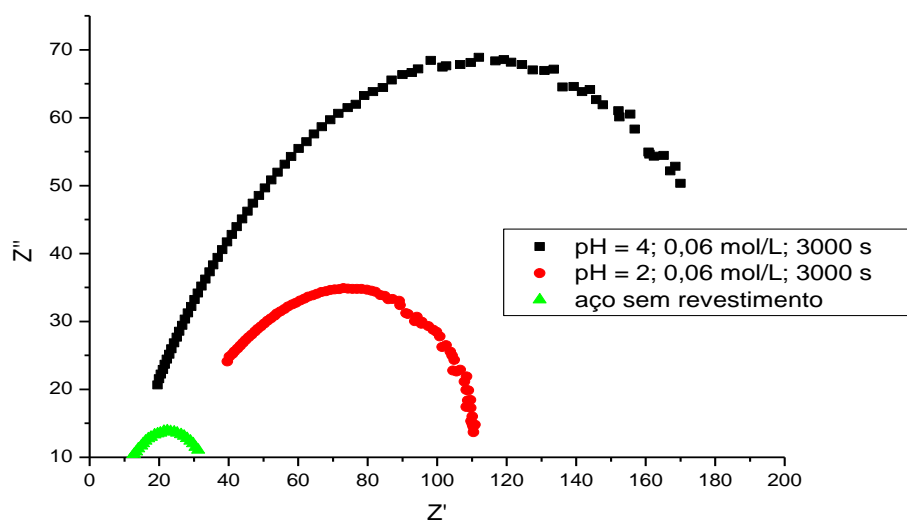


Figura 5.36. Diagrama de Nyquist, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 mol/L, para amostras F600\_24.

Tabela 5.8. Parâmetros de ajuste das medidas de EEI em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol/L, para amostras F600\_24

pH	Tempo (s)	Concentração (mol/L)	E (V)	R <sub>1</sub> (ohm)	R <sub>2</sub> (ohm)	Q <sub>1</sub> (F.cm <sup>-1</sup> )	n
<b>Aço sem revestimento</b>			-0,45	3,105	45,9	3,86x10 <sup>-05</sup>	0,69
<b>2</b>	<b>3000</b>	<b>0,06</b>	-0,42	6,600	126,90	2,41x10 <sup>-07</sup>	0,59
<b>4</b>	<b>3000</b>	<b>0,06</b>	-0,40	25,590	226,80	1,22x10 <sup>-06</sup>	0,69

Tabela 5.9. Corrente e taxa de corrosão obtida por EEI para amostras F600\_24.

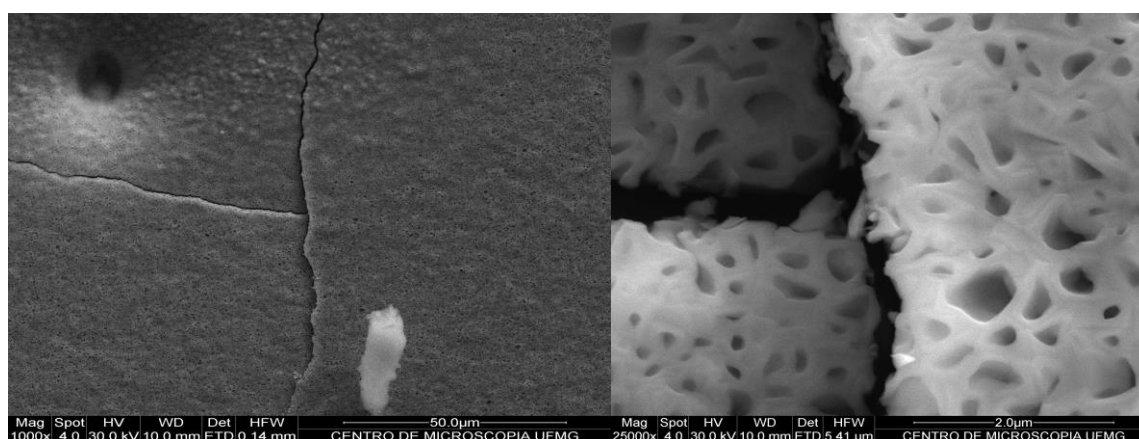
pH	Tempo (s)	Concentração (mol/L)	i <sub>0</sub> (A)	T <sub>c</sub> (mm/ano)
<b>Aço sem revestimento</b>			8,81x10 <sup>-03</sup>	127,44
<b>2</b>	<b>3000</b>	<b>0,06</b>	3,15x10 <sup>-03</sup>	27,1
<b>4</b>	<b>3000</b>	<b>0,06</b>	1,58x10 <sup>-03</sup>	12,6

A partir dos dados expostos na Tabela 5.9 pode-se concluir que o tratamento térmico a 600 °C por 24 horas foi eficiente, diminuindo a taxa de corrosão em relação ao mesmo tratamento por 30 min. A menor T<sub>c</sub> para os filmes F600\_24 foi obtida para a amostra em pH = 4, sendo que para os filmes F600 a menor T<sub>c</sub> foi para pH = 2, apensar da diferença não ter sido significativa. (Tabela 5.10).

Tabela 5.10. Menores valores de Tc obtidos para cada tratamento térmico.

Tratamento Térmico	Amostra	$i_0$ (A)	T <sub>c</sub> (mm/ano)
F700	pH = 4; 0,06M; 1000s	$1,78 \times 10^{-02}$	194,51
F800	pH = 4; 0,06M; 1000s	$4,67 \times 10^{-03}$	67,64
F600	pH = 2; 0,06M 3000s	$4,31 \times 10^{-02}$	37,10
<b>F600_24</b>	<b>pH = 4</b>	<b><math>1,58 \times 10^{-03}</math></b>	<b>12,59</b>

Percebeu-se que o fator tempo foi mais significativo que a temperatura, uma vez que amostra F600\_24h apresentou menor Tc. A temperatura não teve grande influência na diminuição de Tc possivelmente devido a uma maior dilatação do cobalto em temperaturas maiores (700 °C e 800 °C), o que pode ocasionar microfissuras que não foram perceptíveis nos aumentos e resolução das microscopias realizadas nos itens anteriores. Essas fissuras interferem drasticamente na resistência a corrosão porque coloca a solução ácida em contato direto com o substrato. A Figura 5.37 mostra a micrografia em maior aumento, do aço eletrodepositado em pH = 2 por 3000 s e tratado termicamente a 800 °C, em que as fissuras podem ser observadas.



(A)

(B)

Figura 5.37. Micrografia do eletrodeposito em pH = 2, 3000s, após tratamento térmico a 800 °C com aumento de (A) 1000X e (B) 25000X.

Chung e colaboradores (2008) e Fukutsuka e colaboradores (2007) realizaram testes de resistência à corrosão em amostras de aço inoxidável austenítico AISI 304 com e sem revestimento de filmes de carbono. Da mesma forma que neste trabalho, os testes foram feitos

em células de três eletrodos e solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,5M, com o objetivo de simular as condições de funcionamento da PEM. No segundo trabalho foi borbulhado  $\text{N}_2$  na solução ácida. Nos dois trabalhos os autores observaram menores taxas de corrosão para o aço revestido em relação ao não revestido. Os valores de densidade de corrente de corrosão encontrado no primeiro trabalho foram da ordem de  $10^{-5,5} \text{ A/cm}^2$  para o aço não revestido, e de  $10^{-4,5} \text{ A/cm}^2$  para os aços revestidos. No segundo estudo, os valores encontrados foram de  $10^{-2} \text{ mA/cm}^2$  e  $10^{-4} \text{ mA/cm}^2$  respectivamente. Da mesma forma Show (2007) simulou as condições de funcionamento da PEM utilizando placas de titânio com e sem revestimento de carbono. O comportamento corrosivo foi testado por EEI nas temperaturas ambiente,  $500^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ . Os diagramas de Nyquist apresentaram valores de resistências ôhmicas que diminuíram consideravelmente com o aumento da temperatura.

Nas mesmas condições de simulação da PEM citadas acima, Kumagai e colaboradores (2008) analisou a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 310 em pH's variantes entre 1 e 5. Observou-se que o aumento do pH, na condição de operação, leva a diminuição da densidade de corrente de corrosão. Em  $\text{pH} = 2$  o valor encontrado pelos autores foi da ordem de  $10 \mu\text{A/cm}^2$ , enquanto que em  $\text{pH} = 4$  foi da ordem de  $10^{-1} \mu\text{A/cm}^2$ .

Os diferentes valores encontrados em nosso trabalho, se comparado com os obtidos pelos autores, deve-se ao fato de diferentes condições de experimentos, diferentes aços e revestimentos. O que é importante ressaltar é que em todos os casos o revestimento foi eficaz em minimizar a Tc dos aços.

## 6. Conclusões

Este estudo mostrou que o método proposto de dissolução do catodo das baterias de íon lítio, em meio ácido, se mostrou eficiente para obtenção do  $\text{Co}^{2+}$ . As diferentes condições utilizadas na eletrodeposição foram eficientes para a obtenção dos filmes de cobalto. Observou-se que para a solução mais concentrada (0,06 mol/L), a porcentagem em massa de cobalto obtida nos filmes eletrodepositados foi maior. Quanto à microestrutura, as amostras em  $\text{pH} = 2$  apresentaram grãos mais finos e compactos.

A maior eficiência no depósito (cerca de 50%) foi obtida para as soluções de  $\text{pH} = 4$ , o que possibilitou depósitos de espessura maior nesse  $\text{pH}$ , ainda que os grãos sejam irregulares e menos compactos que em  $\text{pH} = 2$ .

Os resultados de taxa de corrosão, obtidos por EEI, mostraram que, o tratamento térmico a temperaturas mais altas (700 °C e 800 °C) não foi eficiente para diminuir a taxa de corrosão do aço revestido em relação a 600 °C. O fator tempo foi mais influente que o fator temperatura. Na mesma temperatura e condição de deposição, a amostra F600 ( $\text{pH} = 4$ ; 0,06M 3000s ) apresentou Tc igual a 43,29 mm/ano, enquanto que F600\_24 ( $\text{pH} = 4$ ; 0,06M 3000s ) apresentou Tc igual a 12,59 mm/ano, sendo que nesta última condição, a amostra apresentou menor Tc dentre todas as condições estudadas. Isso pôde ser explicado pelo favorecimento, nesta condição, de maior formação de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , fato evidenciado pela maior concentração de oxigênio nas análises de EDS e pelos picos de maior intensidade destes óxidos, na DRX.

Assim, com este trabalho percebe-se que o material obtido a partir dos catodos reciclados é propício para revestimentos de interconectores de aço AISI430 em células a combustível do tipo PEM. O custo do dispositivo pode ser minimizado, uma vez que se utiliza um aço de menor preço e o reveste com materiais reciclados de baterias de celular. Além disso, o trabalho possui um forte apelo ambiental, uma vez que retira dos depósitos sanitários o material tóxico das baterias exauridas e o utiliza em uma fonte de energia limpa e renovável.

## **7. Sugestão para Trabalhos Futuros**

Com os resultados obtidos até então, sugere-se para etapas futuras :

1. Realizar testes dos interconectores obtidos com revestimentos de uma célula PEM;
2. Testar o uso de agentes tamponantes nas soluções de eletrodeposição;
3. Estudar tempos diferentes de tratamentos térmicos.



## 8. Referências Bibliográficas

- Ahmad, Z. **Principles of corrosion engineering and corrosion control**. John Wiley & Sons Limited. Canada, 2006.
- **Azevedo Jr, W. F. Difração** de Raios-X. Laboratório de Sistemas Biomoleculares. Departamento de Física-Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas-UNESP, São José do Rio Preto. São Paulo, 2004.
- Barbieri, E. M. S.; Lima, E. P. C.; Cantarino, S. J.; Lelis, M. F. F.; Freitas, M. B. J. G. **Recycling of spent ion-lithium batteries as cobalt hydroxide, and cobalt oxide films formed under a conductive glass substrate, and their electrochemical properties**. Journal of Power Sources, v.269, p.158-163, 2014.
- Bard, A. J.; Faulkner, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. J. Wiley & Sons, 2ed, 864p, New York, 2001.
- Bateni, M. R.; Wei, P.; Xiaohua, D.; Petric, A. **Spinel coatings for UNS 430 stainless steel interconnects**. Surface & Coatings Technology, v.201, p.4677–4684, 2007.
- Brady, M. P.; Pint, B. A.; Lu, Z. G.; Zhu, J. H.; Milliken, C. E.; Kreidler, E. D.; Miller, L.; Armstrong, T. R.; Walker, L. R. **Comparison of oxidation behavior and electrical properties of doped NiO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forming alloys for solid oxide fuel cell metallic interconnects**. Oxidation of Metals. vol.65, p.237, 2006.
- Cabouro, G.; Chevalier, S.; Piccardo, P. **Opportunity of metallic interconnects for ITSOFC: reactivity and electrical property**. Journal of Power Sources, v.156, p.39, 2006.
- Callister, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução**. LTC Livros Técnicos e Científicos S.A. 8ed, 724p. Rio de Janeiro, 2008.
- Castillo, S.; Ansart, F.; Laberty-Robert, C.; Portal, J. **Advances in the recovering of spent lithium battery compounds**. Journal of Power Sources, v.112, p. 247–254, 2002.

- Castro, G. M. **Estudo da oxidação a quente no aço inoxidável ferrítico ABNT 430**. 2005. 139f. Dissertação (Mestrado em Metalurgia Física) - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
  
- Celso, F. **Desenvolvimento de membranas poliméricas para células a combustível baseadas em poli (éter-éter cetona sulfonado) contendo derivados do benzoimidazol e ácido fosfotúngstico**. 2007. 123f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
  
- Chu C. L.; Lee J.; Lee T.H.; Chen, Y. N. **Oxidation behavior of metallic interconnectcoated with La–Sr–Mn film by screen painting and plasma sputtering**. Journal Hydrogen Energy, v.32, p.3672, 2007.
  
- Chung, C. Y.; Chen, S. K.; Chiu, P. J.; Chang, M. H.; Hung, T. T.; Ko, T. H. **Carbon Film-Coated 304 Stainless Steel as PEMFC Bipolar Plate**. Journal of Power Sources, v.176, p.276 – 281, 2008.
  
- Conselho Nacional Do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução no.401, 4 de novembro, 2003, Diário Oficial da União (DOU), Brasil, Novembro 4, 2008.
  
- Contestabile, M.; Panero, S.; Scrosati, B. **A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process**. Journal of Power Sources, v.92, p.65-69, 2001.
  
- Dorella, G.; Mansur, M, B. **A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues**. Journal of Power Sources, v.170, p.210-215, 2007.
  
- Disponível em <http://www.anatel.gov.br>. Acesso em novembro de 2015.
  
- Disponível em <http://www.kloeknermetals.com.br/pdf/3.pdf>. Acesso em dezembro de 2015.
  
- Disponível em <https://www.lme.com/>. Acesso em janeiro de 2016.

- Disponível em <http://www.teleco.com.br/ncel.asp>. Acesso em dezembro de 2015.
  
- Disponível em <http://www.usgs.gov>. Acesso em setembro de 2015.
  
- Fathollahzade, N.; Raeissi, K. **Electrochemical evaluation of corrosion and tribocorrosion behavior of amorphous and nanocrystalline cobalt-tungsten electrodeposited coatings.** *Materials Chemistry and Physics*, v.148, p.67-76, 2014.
  
- Frank, A. C.; Sumodjo, P. T. A. **Electrodeposition of cobalt from citrate containing baths.** *Electrochimica Acta*, v.132, p.75–82, 2014.
  
- Freitas, M. B. J. G.; Garcia, E. M. **Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries.** *Journal of Power Sources*, v.171, p.953–959, 2007.
  
- Freitas, M. B. J. G.; Celante, V. G.; Pietre, M. K. **Electrochemical recovery of cobalt and copper from spent Li-ion batteries as multilayer deposits.** *Journal of Power Sources*, v.195 p. 3309 – 3315, 2010.
  
- Fukutsuka, T.; Yamaguchi, T.; Miyano, S. I.; Matsuo, Y.; Sugie, Y.; Ogumi, Z.; **Carbon-Coated Stainless Steel as PEFC Bipolar Plate Material.** *Journal of Power Sources*, v.174, p.199 – 205, 2007.
  
- Garcia, E. M. **Aço aisi 430 recoberto com cobalto de pilhas de celular: uso como interconector para pilhas a combustível de óxido sólido.** 2012. 123 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Ciências Exatas. Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
  
- Garcia, E. M. **The electrochemical behavior of cobalt electrodeposits on 430 stainless steel as solid oxide fuel cell interconnect.** *Surface & Coatings Technology*, v.235, p.10 – 14, 2013.

- Garcia, E. M.; Lins, V. F. C.; Matencio, T. **Metallic and Oxide Electrodeposition**. Modern Surface Engineering Treatments. 1 ed. INTECH (2013) v.1. Cap 9, p. 101-122, 2013.
  
- Garcia, L. R. A. **Introdução à Microscopia Eletrônica de Varredura e à Microanálise**. CNEN- Comissão Nacional de Energia Nuclear; CDTN - Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear, 2001.
  
- Garcia, E. M.; Santos, J. S.; Pereira, E. C.; Freitas, M.B.J.G. **Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique**. Journal of Power Sources v.185, p.549 – 553, 2008.
  
- Gentil, V. **Corrosão**. LTC Livros Técnicos e Científicos S.A. 3ed, Rio de Janeiro, 1996.
  
- Giosa, J. A. **Influência de diferentes meios oxidantes na repassivação de um aço inoxidável ferrítico tipo AISI 430**. 2003. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.
  
- Gonçalves, S. L. A.; Taroco, H. A.; Teixeira, R. G. ; Guedes, K. J.; Gorgulho, H. F; Martelli, P.; Fernandes, A. P. L. **Development of non-enzymatic glucose sensor using recycled cobalt from cell phone Li-ion batteries**. Waste Management, v. 46, p. 497 - 502, 2015.
  
- Gonçalves, M. C. A.; Garcia, E. M.; Taroco, H. A.; Gorgulho, H. F.; Melo, J. O. F.; Silva, R. R. A.; Souza, A. G. **Chemical recycling of cell phone Li-ion batteries cell: Application in environmental remediation**. Waste Management, v.40, p.144-150, 2015.
  
- Gratz, E.; Sa, Q.; Apelian, D.; Wang, Y. **A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries**. Journal of Power Sources, v.262, p.255-262, 2014.
  
- J. Milliken, et al., **Program overview Department of Energy Transportation Fuel Cell Program**, 2000.

- Jagadale, A. D.; Kumbhar, V. S.; Lokhande, C. D. **Supercapacitive activities of potentiodynamically deposited nanoflakes of cobalt oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) thin film electrode.** Journal of Colloid and Interface Science, v.406, p.225–230, 2013.
  
- Joulié, M.; Laucournet, R.; Billy, E. **Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries.** Journal of Power Sources, v. 247, p. 551 – 555, 2014.
  
- Junwei, W. **SOFC metallic Interconnect introduction.** Dissertação de mestrado, West Virginia University/Mechanical Aerospace Engineering, 2002.
  
- Keles, H.; Emir, D. M.; Keles, M. **A comparative study of the corrosion inhibition of low carbon steel in HCl solution by an imine compound and its cobalt complex.** Corrosion Science, v.101, p. 19 – 31, 2015.
  
- Kumagai, M.; Myung, S. T.; Kuwata, S.; Asaishi, R.;b, Yashiro, H. **Corrosion behavior of austenitic stainless steels as a function of pH for use as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells.** Electrochimica Acta, v. 53, p. 4205 – 4212, 2008.
  
- Li, L.; Chen, R.; Sun, F.; Wu, F.; Liu, J. **Preparation of LiCoO<sub>2</sub> films from spent lithium-ion batteries by a combined recycling process.** Hydrometallurgy, v.108, p.220 – 225, 2011.
  
- Li, M.; Wang, Z.; Reddy, R. G. **Cobalt electrodeposition using urea and choline chloride.** Electrochimica Acta, v.123, p. 325–331, 2014.
  
- Mannheimer, W. A. **Microscopia dos Materiais Uma Introdução.** E-papers serviços editoriais. 221p, Riode Janeiro, 2002.
  
- Melo, R. L. **Eletrodeposição, caracterização e estudos de corrosão de camadas de Ni-Mo-P.** 2009. 83f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.
  
- Myung, S. T.; Kumagai, M.; Ryo Asaishi, R.; Sun, Y.K.; Yashiro, H. **Nanoparticle TiN-coated type 310S stainless steel as bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cell.** Electrochemistry Communications, v.10, p.480- 484, 2008.

- Natesan, K.; Zeng, Z. **Study of Metallic Materials for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Applications**. Work supported at Nuclear Engineering Division The U.S. Department of Energy, March 2009.
- Oliveira, M. C. L.; Ett, G.; Antunes, R.A.; **Materials selection for bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells using the ashby approach**. Journal of Power Sources, v.206, p. 3 – 13, 2012.
- Paulino, J. F.; Busnardo, N. G.; Afonso, J. C. **Recovery of valuable elements from spent Li-batteries**. Journal of Hazardous Materials, v.150, p.843–849, 2008.
- Ponte, H. A. **Fundamentos da Eletrodeposição**. Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Curitiba, 2012.
- Pistoia, G. **Spent Battery Collection and Recycling**. Batteries for Portable Devices. Cap. 9, p.225-245, 2005.
- Resolução Conama n° 401, de 4 de novembro de 2008. Publicada no DOU n° 215, de 5 de novembro de 2008, Seção 1, página 108-109.
- Rong Ou, D.; Cheng, M.; Wang, X. L. **Development of low-temperature sintered Mn-Co spinel coatings on Fe-Cr ferritic alloys for solid oxide fuel cell interconnect applications**. Journal of Power Sources, v.236, p. 200 – 206, 2013.
- Rogers, G. **Fuel Cell Technology Handbook**. CRC Press LLC, 2003.
- Rosolem, M. F. N. C.; Beck, R. F.; Santos, G.R.; Arioli, V. T. **Baterias de Lítio Íon Conceitos Básicos e Suas Potencialidades**, Cad. CPqD Tecnologia, Campinas, v. 8, n. 2, p. 59-72, 2012.
- Sarli, A. R. D.; Culcasi, J.D.; Tomachuk, C.R.; Elsner, C.I.; Ferreira Jr, J.M.; Costa, I. **A conversion layer based on trivalent chromium and cobalt for the corrosion protection of electrogalvanized steel**. Surface & Coatings Technology, v.258, p.426 – 436, 2014.

- Scrosati, B.; Garche, J. **Lithium batteries: Status, prospects and future.** Journal of Power Sources, v.195, p.2419-2430, 2010.
  
- Shaigan, N.; Qua, W., Douglas, G. Ivey, W.C. **A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects.** Journal of Power Sources, v.195, p.1529, 2010.
  
- Show, Y. **Electrically conductive amorphous carbon coating on metal bipolar plates for PEFC.** Surface and Coatings Technology, v. 202, p.1252 – 1255, 2007.
  
- Silva, A. L. da C.; Mei, P. R. **Aços e Ligas Especiais.** São Paulo: Editora Edgard Blucher, 635p, 2006.
  
- Tarôco, H. A., Andrade, S. T. P., Brant, M. C., Domingues, R. Z. S e Matencio, T. **Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS).** Química Nova, vol. 32, p.1297-1305, 2009.
  
- Ticianelli, E. A.; Gonzales, E. R. **Eletroquímica Princípios e Aplicações.** Editora da Universidade de São Paulo – Edusp. 2ed, São Paulo, 2005.
  
- Vayrynen, A.; Salminen, J. **Lithium-Ion Battery Production.** The Journal of Chemical Thermodynamics, v.46, p.80-85, 2012.
  
- Villulas, Villullas, H. M.; Ticianelli, E. A.; González, E. R. **Células à combustível: Energia limpa a partir de fontes renováveis.** Química Nova na Escola, 2002.
  
- Xiaohua. D.; Wei. P.; Bateni, M. R.; Petric, A. **Cobalt plating of high temperature stainless steel interconnects.** Journal of Power Sources, v.160, p.1225–1229, 2006.
  
- Xu, J.; Thomas, H. R.; Francis, R. W.; Lum, K. R.; Wang, J.; Liang, B. **A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries.** Journal of Power Sources, v.177, p.512–527, 2008.

- Zeng, X.; Li, J.; Singh, N. **Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review.** Critical Reviews in Environmental Science and Technology, p.1129-1165, 2014.
  
- Zhang, T.; He, Y.; Wang, F.; Ge, L.; Zhu, X.; Li, H. **Chemical and Process Mineralogical Characterizations of Spent Lithium-Ion Batteries: An Approach by Multi-Analytical Techniques.** Waste Management, v.34, p.1051 – 1058, 2014.
  
- Wolyneć, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** Editora da Universidade de São Paulo- Edusp. São Paulo, 2003.
  
- Wu, J.; Jiang, Y., Johnson, C., Liu, X. **DC electrodeposition of Mn–Co alloys on stainless steels for SOFC interconnect application.** Journal of Power Sources, v.177, p.376–385, 2008.
  
- Yang, Z.G.; Xia, G. G.; Li, X.S.; Stevenson, J. W. **(Mn, Co)3O4 spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications.** Hydrogen Energy, v.32, p.48-54, 2007.



## **ANEXO:**

Artigo publicado:

Sicele A. Gonçalves, Eric M. Garcia, Hosane A. Taroco, Rodrigo G. Teixeira, Kassílio J. Guedes, Honória F. Gorgulho, Patrícia B. Martelli, Antônio P.L. Fernandes. **Development of non-enzymatic glucose sensor using recycled cobalt from cell phone Li-ion batteries.** Waste Management, v. 46, p. 497-502, 2015.