



ANA CATARINA FERNANDES LEMOS
Licenciada em Engenharia do Ambiente

APLICAÇÃO DE TECNOLOGIA DE BASE ELÉTRICA PARA A SEPARAÇÃO SELETIVA DE LÍTIO A PARTIR DE RECURSOS SECUNDÁRIOS

MESTRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE, PERFIL DE
ENGENHARIA SANITÁRIA

Universidade NOVA de Lisboa
Setembro, 2024

APLICAÇÃO DE TECNOLOGIA DE BASE ELÉTRICA PARA A SEPARAÇÃO SELETIVA DE LÍTIO A PARTIR DE RECURSOS SECUNDÁRIOS

ANA CATARINA FERNANDES LEMOS
Licenciada em Engenharia do Ambiente

Orientadora: Joana Saraiva Rocha de Almeida, Investigadora
Auxiliar, Universidade NOVA de Lisboa

Coorientadora: Alexandra de Jesus Branco Ribeiro, Professora
Catedrática, Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Professora Doutora Maria Teresa Calvão Rodrigues, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA Lisboa

Arguentes: Doutora Carolina Mocelin Gomes Pires, Universidade Federal do Panamá, Curitiba

Vogal: Doutora Joana Saraiva Rocha de Almeida, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA Lisboa

MESTRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE, PERFIL DE ENGENHARIA SANITÁRIA

Universidade NOVA de Lisboa
Setembro, 2024

Aplicação de tecnologia de base elétrica para a separação seletiva de lítio a partir de recursos secundários

Copyright © Ana Catarina Fernandes Lemos, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

A realização do presente trabalho de investigação não seria possível sem o acolhimento do CENSE (*Center for Environmental and Sustainability Research*) e apoio da Professora Alexandra Branco Ribeiro. Neste sentido, começo por agradecer à minha coorientadora a oportunidade que me concedeu para desenvolver trabalho laboratorial no âmbito de um projeto europeu que trouxe para a NOVA FCT.

À minha orientadora, Doutora Joana Almeida, não sinto que um simples obrigado seja suficiente. A dissertação não teria sido possível sem toda a sua disponibilidade e apoio. Obrigada pela paciência e simpatia ao longo desta etapa. Foi um prazer trabalhar e aprender ao seu lado.

Aos meus colegas do RESOLUTION Lab, obrigado pelo suporte e por todos os conselhos que me deram. A companhia, as conversas e a boa disposição que proporcionaram foram sempre motivadoras no decorrer desta etapa.

À minha família e amigos, uns mais próximos que outros, que sempre demonstraram o seu apoio, não só durante o desenvolvimento deste trabalho, como também em todas as fases da minha vida. Obrigado por acreditarem em mim, e por me motivarem durante estes últimos meses. Em particular, gostaria de agradecer à minha mãe Fátima, a minha melhor conselheira e o meu maior apoio. Ao meu irmão Tiago e ao meu pai António, por estarem sempre a meu lado quando é preciso. À minha sobrinha, Beatriz, que sempre esteve interessada e entusiasmada em compreender o que o meu trabalho envolveu, e cujo computador 'roubei' para a análise estatística. À minha sobrinha Bianca pela companhia nos momentos em que precisava de uma pausa. À família que não mencionei, mas que sempre me apoiou, deixo também um especial agradecimento.

Às minhas amigas mais próximas, Catarina e Inês, obrigada pelo apoio, motivação, conselhos e companhia. Aos meus amigos mais distantes, cuja amizade surgiu inesperadamente, mas que se revelou de grande importância na minha vida. AJ, Angela, Katariina e Ryan, o vosso apoio foi indispensável. Aos meus amigos e colegas de mestrado, obrigado por estes últimos dois anos. Foi um prazer trabalhar e aprender a vosso lado. Agradeço, em particular, ao Tiago, que me alertou para este tema.

Um agradecimento especial a todos os que não mencionei, mas que me apoiaram ao longo deste caminho.

O presente trabalho foi financiado pelo programa *Horizon Europe*, acordo de subvenção número 101069789: projeto RELiEF - *Recycling of Lithium from Secondary Raw Materials and Further*. O CENSE é suportado por fundos nacionais através da FCT-Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P., no âmbito dos projetos UIDB/04085/2020 2020 (DOI 10.54499/UIDB/04085/2020) e UIDP/04085/2020 (DOI 10.54499/UIDP/04085/2020). O CHANGE é financiado pela FCT, através do projeto LA/P/0121/2020 (DOI 10.54499/LA/P/0121/2020). O trabalho de investigação foi

ancorado pelo RESOLUTION LAB, uma infraestrutura da NOVA FCT. Aviso Legal: Financi-
ado pela União Europeia. Os pontos de vista e opiniões expressos são apenas dos autores e
não refletem necessariamente os da União Europeia. Nem a União Europeia nem a entidade
que concedeu o financiamento podem ser responsabilizadas pelas mesmas.



Funded by the
European Union

*“It is the time you have wasted for your rose
that makes your rose so important.”*

-Antoine de Saint-Exupéry-

RESUMO

No âmbito da transição energética, o lítio (Li) é um elemento-chave no desenvolvimento de novas tecnologias, em particular na produção de baterias para veículos elétricos. Como consequência, prevê-se que a procura de Li aumente até 18 vezes em 2030 e 60 vezes em 2050, em comparação com os níveis europeus de 2020. Estima-se que, atualmente, cerca de 27% da produção mundial apresente como destino final o aterro sanitário. Tendo em conta que o Li é um recurso finito e se encontra categorizado como matéria-prima crítica e estratégica pela União Europeia, novos processos que possibilitem a recuperação e o reaproveitamento de Li numa perspetiva circular são uma prioridade nas áreas de desenvolvimento e inovação.

A presente dissertação de mestrado foi realizada no âmbito do projeto *Horizon Europe RELiEF – Recycling of Lithium from Secondary Raw Materials and Further* (Grant Agreement 101069789). O principal objetivo centra-se na redução da produção de resíduos de Li em mais de 70%, através da recuperação de Li presente em diferentes recursos secundários.

O trabalho de investigação tem como objetivo a aplicação de tecnologia de base elétrica para recuperar Li seletivamente, a partir dos seguintes recursos secundários: (1) efluente da reciclagem de baterias de Li; (2) solvente orgânico de uma indústria farmacêutica e; (3) lixiviados de resíduos de minas e de resíduos de ligas metálicas alumínio (Al)/Li.

Foram testadas diferentes configurações de reatores electrodialíticos (dois e três compartimentos) e a utilização de membranas de troca iónica (catiónica e/ou aniónica). Estudaram-se outros parâmetros como a intensidade de corrente, tempo de operação, e adição de ácidos. O teor em Li foi analisado por espectrometria de emissão atómica por plasma indutivo nas amostras iniciais e finais.

As recuperações de Li mais elevadas foram obtidas para a amostra de efluente de reciclagem de baterias de Li, atingindo um máximo de 92% e 94% para os ensaios com configuração de 3 e 2 compartimentos, respetivamente. Os ensaios com a amostra de solvente orgânico resultaram em recuperações menores, de 37% e 46% para as configurações com 3 e 2 compartimentos, respetivamente. É de notar que no final dos ensaios com o solvente orgânico, verificou-se a presença de Li no cátodo e no ânodo. Em termos globais, e devido à maior concentração de Li na amostra do solvente orgânico em comparação com o efluente proveniente de reciclagem de baterias de Li, a maior recuperação em massa observou-se para o solvente orgânico, com uma recuperação de 1706,1 mg de Li. Adicionalmente, obtiveram-se recuperações de 78% para o lixiviado de ligas metálicas Al/Li e de 46% para o lixiviado de resíduos de minas.

Realizaram-se dois ensaios teste de captura de gás produzido durante o processo electrodialítico, para as amostras de solvente orgânico e reciclagem de baterias de Li. A produção de H_2 resultou em graus de pureza de 51% e 54%, para o solvente orgânico e para o efluente de reciclagem de baterias de Li, respetivamente.

Foi ainda realizada uma análise económica e energética preliminar, que permitiu determinar os impactes dos ensaios. O ensaio realizado durante 48 h a 100 mA, com neutralização através de ácido oxálico, demonstrou um custo total de energia de 15,55 € e um consumo energético de 0,372 kWh. Aproximadamente 92% do consumo energético foi devido à agitação. Por outro lado, o ensaio com menores custos (15,456 €) e consumos (0,004 kWh) correspondeu à aplicação de 50 mA durante 24 h.

O presente estudo apresenta novas perspetivas para a recuperação de Li a partir de recursos secundários, nomeadamente efluentes líquidos.

Palavas chave: Processo electrodialítico; Economia circular; Matéria-prima crítica; Produção de Hidrogénio; Consumo energético.

ABSTRACT

As part of the energy transition, lithium (Li) is a key element in the development of new technologies, particularly in the production of batteries for electric vehicles. As a result, the Li demand is expected to increase up to 18 times in 2030 and 60 times in 2050, compared to European levels in 2020. Nowadays, it is estimated that around 27% of the world's production ends up in landfills. Once Li is a finite resource and is categorized as a critical and strategic raw material by the European Union, new processes that enable the recovery and reuse of Li in a circular perspective are a priority in the areas of development and innovation.

The present master thesis is part of the *Horizon Europe RELiEF project - Recycling of Lithium from Secondary Raw Materials and Further* (Grant Agreement 101069789), which aims to reduce the production of Li waste by more than 70% by revolutionizing its recycling through the recovery of Li from different secondary resources.

The research work aims to apply electrical-based technologies to selectively recover Li from the following secondary resources: (1) effluent from the recycling of Li batteries; (2) organic solvent from a pharmaceutical industry and; (3) leachate from mining waste and aluminum (Al)/Li alloy waste.

Different electrodialytic reactor configurations (two and three compartments) and the use of ion exchange membranes (cation and/or anion) were tested. Other parameters such as current intensity, operating time and acid addition were studied. After the tests, the Li content was analyzed by inductive plasma atomic emission spectrometry in the initial and final samples.

The highest Li recovery was obtained for the Li battery recycling effluent, reaching a maximum of 92% and 94% for the experiments with a 3- and 2-compartment configuration, respectively. The experiments with the organic solvent resulted in lower recovery, 37% and 46% for the 3- and 2-compartment configurations, respectively. It should be noted that at the end of the tests with the organic solvent, Li was found to be present in both the cathode and the anode. Overall, and due to the higher concentration of Li in the organic solvent sample compared to the effluent from recycling Li batteries, the highest mass recovery was observed for the organic solvent, with a recovery of 1706.1 mg of Li. In addition, the leachate samples showed recovery rates of 78% for the Al/Li metal alloy leachate and 46% for the mine waste leachate.

Two test runs were carried out to capture the gas produced during the electrodialysis process, for the organic solvent and Li battery recycling samples. H₂ production resulted in purity levels of 51% and 54% for the organic solvent and Li battery recycling effluent, respectively.

A preliminary economic and energy analysis made it possible to determine the impacts of the tests. The experiment carried out for 48 h at 100 mA, using oxalic acid, showed a total energy cost of 15.55 € and an energy consumption of 0.372 kWh. Approximately 92% of the energy consumption was due to stirring. On the other hand, the experiment with the lowest associated costs (15.456 €) and consumption (0.004 kWh) included the application of 50 mA for 24 h.

This study presents new prospects for the recovery of Li from secondary resources, namely liquid effluents.

Keywords: Electrodialytic Process; Circular Economy; Critical Raw Material; Hydrogen production; Energy consumption.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	VII
RESUMO.....	XI
ABSTRACT.....	XIII
ÍNDICE.....	XV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XVII
ÍNDICE DE TABELAS	XIX
SIGLAS.....	XX
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVOS E QUESTÕES DE INVESTIGAÇÃO	3
1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	4
2. REVISÃO DE LITERATURA	7
2.1. MATÉRIAS-PRIMAS CRÍTICAS.....	7
2.1.1. <i>Metas da União Europeia</i>	9
2.2. LÍTIO	9
2.2.1. <i>Propriedades</i>	9
2.2.2. <i>Aplicações</i>	10
2.2.3. <i>Distribuição global</i>	14
2.2.4. <i>Extração de lítio</i>	16
2.2.5. <i>Compostos de lítio</i>	20
2.2.6. <i>Produção de resíduos de lítio</i>	22
2.3. RECUPERAÇÃO DE LÍTIO A PARTIR DE FONTES SECUNDÁRIAS.....	23
2.4. PROCESSO ELECTRODIALÍTICO	26
2.4.1. <i>Princípios</i>	26
2.4.2. <i>Reações nos compartimentos</i>	27
2.4.3. <i>Mecanismos de transporte</i>	28
2.4.4. <i>Influência do pH, condutividade e voltagem</i>	30
2.4.5. <i>Adjuvantes</i>	31
2.4.6. <i>Recuperação electrodialítica de matérias-primas críticas</i>	32

2.4.7.	<i>Produção de hidrogénio</i>	34
2.5.	TÉCNICAS ANALÍTICAS	35
2.5.1.	<i>Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado</i>	35
2.5.2.	<i>Cromatografia gasosa</i>	36
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1.	AMOSTRAS	37
3.2.	ENSAIOS LABORATORIAIS	37
3.3.	CÁLCULOS	40
3.4.	PRODUÇÃO DE HIDROGÉNIO	41
3.5.	GESTÃO DOS RESÍDUOS	42
3.6.	CONSUMO ENERGÉTICO	42
3.7.	ANÁLISE ESTATÍSTICA	43
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1.	CARACTERIZAÇÃO INICIAL DAS AMOSTRAS	45
4.2.	REATOR ELECTRODIALÍTICO COM 3 COMPARTIMENTOS	46
4.2.1.	<i>pH</i>	47
4.2.2.	<i>Condutividade</i>	49
4.2.3.	<i>Voltagem</i>	51
4.2.4.	<i>Recuperação de lítio</i>	52
4.2.5.	<i>Recuperação de lítio em função do tempo</i>	55
4.2.6.	<i>Distribuição de lítio nos reatores</i>	57
4.2.7.	<i>Composição final do catolito e anolito</i>	59
4.3.	REATOR ELECTRODIALÍTICO COM 2 COMPARTIMENTOS	63
4.3.1.	<i>pH</i>	63
4.3.2.	<i>Condutividade</i>	65
4.3.3.	<i>Voltagem</i>	67
4.3.4.	<i>Recuperação de lítio</i>	68
4.3.5.	<i>Recuperação de lítio em função do tempo</i>	71
4.3.6.	<i>Distribuição de lítio nos reatores</i>	72
4.3.7.	<i>Composição final do anolito ou catolito</i>	73
4.4.	CONDIÇÕES FAVORÁVEIS PARA A RECUPERAÇÃO DE LÍTIO	75
4.5.	PRODUÇÃO DE HIDROGÉNIO	76
4.6.	CONSUMO E CUSTOS ENERGÉTICOS	77
5.	CONCLUSÕES	81
6.	DESENVOLVIMENTOS FUTUROS	85
	REFERÊNCIAS	87
	ANEXOS	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição das aplicações globais de lítio, em 2023.....	11
Figura 2 - Esquema do funcionamento de uma bateria de íões de lítio.	11
Figura 3 - Depósitos globais de lítio.	15
Figura 4 - Reservas de lítio identificadas em Portugal.	15
Figura 5 - Configuração de um reator electrodialítico com 3 compartimentos.....	26
Figura 6 - Configuração de um reator electrodialítico com 2 compartimentos.....	27
Figura 7 - Esquema das configurações dos reatores electrodialíticos 2C e 3C.	39
Figura 8 - Membranas de troca iónica e eléctrodos submersos em HNO_3	40
Figura 9 - Ensaio de captura de H_2 para a amostra de solvente orgânico.....	42
Figura 10 - Evolução do pH ao longo do tempo de ensaio no solvente orgânico e nos eletrólitos, em reator com 3 compartimentos.....	47
Figura 11 - Evolução do pH ao longo do tempo no efluente de reciclagem de baterias de lítio e nos eletrólitos, em reator com 3 compartimentos.	48
Figura 12 - Evolução do pH ao longo do tempo no lixiviado de ligas metálicas Al/Li e lixiviado de resíduos de minas e eletrólitos, em reator com 3 compartimentos.	48
Figura 13 - Evolução da condutividade ao longo do tempo no solvente orgânico e eletrólitos, em reator com 3 compartimentos.....	49
Figura 14 - Evolução da condutividade ao longo do tempo no efluente de reciclagem de baterias de lítio e eletrólitos, em reator com 3 compartimentos.	50
Figura 15 - Evolução da condutividade ao longo do tempo no lixiviado de ligas metálicas Al/Li e lixiviado de resíduos de minas e eletrólitos, em reator com 3 compartimentos.	51
Figura 16 - Voltagem inicial e final dos ensaios conduzidos em reator com 3 compartimentos.	52
Figura 17 - Percentagem de recuperação de lítio nos ensaios realizados em reator com 3 compartimentos.....	53
Figura 18 - Evolução temporal da recuperação de lítio no anólito em reator com 3 compartimentos.	55
Figura 19 - Evolução temporal da recuperação de lítio no católito, em reator com 3 compartimentos.....	56
Figura 20 - Distribuição de lítio no reator electrodialítico com 3 compartimentos.	57
Figura 21 - Precipitado formado no compartimento do ânodo.	58
Figura 22 - Evolução do pH ao longo do tempo no solvente orgânico e no católito, em reator de 2 compartimentos com membrana de troca catiónica.....	64
Figura 23 - Evolução do pH ao longo do tempo no solvente orgânico e no anólito, em reator de 2 compartimentos com membrana de troca aniónica.	64

Figura 24 - Evolução do pH ao longo do tempo no efluente de reciclagem de baterias de lítio e no catolito, em reator de 2 compartimentos com membrana de troca catiónica.	65
Figura 25 - Evolução da condutividade ao longo do tempo no solvente orgânico e no catolito, em reator de 2 compartimentos com membrana de troca catiónica.	65
Figura 26 - Evolução da condutividade ao longo do tempo no solvente orgânico e do anolito, em reator de 2 compartimentos com membrana de troca aniónica.....	66
Figura 27 - Evolução da condutividade ao longo do tempo no efluente de reciclagem de baterias de lítio e no catolito, em reator de 2 compartimentos com membrana de troca catiónica.	67
Figura 28 - Voltagem inicial e final dos ensaios conduzidos em reator com 2 compartimentos.	67
Figura 29 - Percentagem de recuperação de lítio no eletrólito, em reatores com 2 compartimentos.	68
Figura 30 - Evolução ao longo do tempo da recuperação de lítio no catolito/anolito em reator com 2 compartimentos.....	71
Figura 31 - Distribuição de lítio no reator electrodialítico com 2 compartimentos.	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do elemento lítio.	9
Tabela 2 - Resumo das propriedades físico-químicas e económicas das baterias eléctricas disponíveis.	12
Tabela 3 - Resumo das percentagens de lítio nos recursos primários.	16
Tabela 4 - Compostos de lítio de maior importância, suas propriedades físico-químicas, origem e aplicações.	20
Tabela 5 - Técnicas utilizadas na recuperação de lítio a partir de recursos secundários.	23
Tabela 6 - Recuperação de matérias-primas críticas através de tecnologia de base eléctrica.	33
Tabela 7 - Ensaios realizados para recuperar lítio através do processo electrodialítico.	38
Tabela 8 - Caracterização inicial das amostras em estudo.	45
Tabela 9 - Recuperação de lítio em massa.	54
Tabela 10 - Composição do anólito e católito final em reator com 3 compartimentos.	59
Tabela 11 - Composição de eletrólito final para os ensaios em reator de 3 compartimentos.	62
Tabela 12 - Recuperação de lítio final no católito e anólito em reatores com 2 compartimentos.	70
Tabela 13 - Composição do anólito ou católito final em reator de 2 compartimentos.	73
Tabela 14 - Composição de eletrólito final para os ensaios em reator de 2 compartimentos.	74
Tabela 15 - Análise dos gases recuperados durante a aplicação do processo electrodialítico ao solvente orgânico e efluente de reciclagem de baterias de lítio.	76
Tabela 16 - Consumos e custos de energia associados aos ensaios electrodialíticos.	77

Siglas

2C - Dois Compartimentos
3C - Três Compartimentos
Abs.RP - Entrada absoluta de resíduos perigosos
Al - Alumínio
BM - Baterias de magnésio
BFL - Baterias de fosfato de ferro-lítio
BFR - Baterias de fluxo redox
BIL - Bateria de íão lítio
BIS - Bateria de íão sódio
BLE - Bateria lítio-enxofre
Ca - Cálcio
CCMPP - Célula de combustível de membrana de troca protónica
CE - Comissão Europeia
Co - Cobalto
CO₂ - Dióxido de carbono
Cu - Cobre
EBL - Efluente de reciclagem de baterias de lítio
ED - Electrodialítico
EEA - Espectrometria de emissão atómica por plasma indutivamente acoplado
E.U.A. - Estados Unidos da América
ETAR - Estação de Tratamento de Águas Residuais
Ga - Gálio
GEE - Gases com Efeito de Estufa
H₂ - Hidrogénio
HCl - Ácido clorídrico
HNO₃ - Ácido nítrico
K - Potássio
LDC - Limitação de densidade de corrente
LLM - Lixiviado de resíduos de liga metálica Al/Li
LRM - Lixiviado de resíduos de minas
Li - Lítio
LiBr - Brometo de lítio
LiCl - Cloreto de lítio
Li₂CO₃ - Carbonato de lítio
LiF - Fluoreto de lítio

LiOH - Hidróxido de lítio
Li₃PO₄ - Fosfato de lítio
Li₂SO₄ - Sulfato de lítio
Mg - Magnésio
Mn - Manganês
MPC - Matérias-primas críticas
MTA - Membrana de troca aniónica
MTC - Membrana de troca catiónica
Na - Sódio
NaCl - Cloreto de sódio
NaNO₃ - Nitrato de sódio
Na₂SO₄ - Sulfato de sódio
Ni - Níquel
P - Fósforo
Pb - Chumbo
SO - Solvente orgânico
Ti - Titânio
UE - União Europeia

1. INTRODUÇÃO

A transição energética tem gerado um aumento da procura de matérias-primas para o desenvolvimento de novas tecnologias, em particular no setor dos transportes. Para apoiar a descarbonização desta indústria, que representa um quarto das emissões globais de CO₂, e cujas emissões estão previstas aumentar em 60% até 2050 (Emodi et al., 2022), o lítio (Li) tem-se mostrado essencial. As suas características únicas, como baixa densidade e elevado calor específico, tornam o Li altamente atrativo para diversas aplicações comerciais. Atualmente, o Li é utilizado na produção de baterias de ião Li (BIL) para veículos elétricos, fornecendo uma elevada densidade energética e vida útil (Wu et al., 2022).

O *boom* de veículos elétricos tem resultado num aumento da procura de Li, prevendo-se que até 2030 se intensifique até 18 vezes e em 2050 cerca de 60 vezes, face aos níveis europeus documentados em 2020 (Alessia et al., 2021). Adicionalmente, estima-se que as BIL para veículos elétricos sejam responsáveis pelo consumo de aproximadamente 66% do Li global até 2025 (Swain, 2017). Por outro lado, as reservas e produção de Li não se encontram repartidas uniformemente a nível global. Cerca de 93,5% da produção mundial decorre na Austrália, China, Chile e Argentina, o que torna a Europa altamente dependente da importação deste elemento (U.S. Geological Survey, 2024). Em 2017 apenas cerca de 3% das BIL foram recicladas, no entanto a sua reciclagem com foco na recuperação de Li representou menos de 1%, pelo que a investigação de processos, como o processo electrodialítico, são essenciais para o aumento da reciclagem do Li (Miao et al., 2017). Tendo em conta que os recursos naturais são limitados, verifica-se uma crescente preocupação na estabilidade do fornecimento desta matéria-prima. Como resultado, a Comissão Europeia (CE) incluiu o Li na lista de matérias-primas críticas (MPC) em 2020 (CE, 2020), onde foi igualmente classificado como matéria-prima estratégica (União Europeia, 2024a), dada a sua importância na transição energética.

De forma a alavancar o estudo de novos processos para recuperar e reutilizar Li, promovendo paralelamente a circularidade dos recursos, foi recentemente aprovado o Regulamento das MPC (União Europeia, 2024a), que refere que 25% do consumo de MPC deverá resultar de materiais reciclados. No âmbito da Lei Europeia em matéria de Clima, *fit for 55*, a

neutralidade climática deverá ser atingida até 2050, como resultado de uma redução de 55% das emissões líquidas de gases com efeito de estufa (GEE) até 2030, em comparação com os níveis de 1990 (Erbach et al., 2021). O aumento do uso de MPC recicladas terá ainda efeitos positivos nos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável das Nações Unidas, podendo contribuir para os objetivos 9 e 12, que fomentam a produção, consumo e industrialização sustentável (Nações Unidas, 2015).

A produção massiva de BIL gera, e continuará a gerar, um grande número de BIL usados (quando chegam ao fim do ciclo de vida). As BIL são constituídas por metais e eletrólitos inflamáveis, que acarretam variados riscos ambientais. No entanto, as BIL contêm níquel (Ni), cobalto (Co) e Li, passíveis de serem recuperados, acrescentando valor a recursos secundários gerados pelos processos de reciclagem (Zhang et al., 2020). Adicionalmente, o Li é utilizado em medicamentos para tratar doenças do foro psicológico (Queissner et al., 2021). Por conseguinte, nas águas residuais que resultam da produção deste tipo de substâncias, é possível encontrar teores de Li. Neste sentido, os efluentes gerados pelo setor farmacêutico podem apresentar-se como uma potencial fonte secundária para recuperação de Li.

O processo electrodialítico (ED) tem sido amplamente testado para a recuperação de MPC numa vasta gama de amostras ambientais, apresentando resultados promissores na recuperação de diversos metais pesados como Ni, cobre (Cu), zinco (Zn), crómio (Cr), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) (Gurreri et al., 2020). Os testes foram conduzidos numa grande variedade de efluentes, como é o caso de águas residuais industriais, domésticas, águas residuais tratadas e água salgada. Adicionalmente, o processo ED tem sido testado também para a remoção de fósforo (P) e contaminantes orgânico presentes por exemplo em lamas de Estações de tratamento de águas residuais (ETAR) (Guedes et al., 2014; Guedes et al., 2016). O processo ED consiste na aplicação de corrente de baixo nível de densidade (mA/cm^2), introduzida através de eléctrodos, de forma a separar e/ou remover substâncias presentes numa amostra ambiental. Adicionalmente, são utilizadas membranas de troca iónica na configuração do reator, permitindo melhorar a eficiência do processo ED e manter o eletrólito (solução salina) separado da amostra (Prasad et al., 2005).

Durante o processo ED, inerentemente, é produzido hidrogénio (H_2) no compartimento do cátodo devido à eletrólise da água. Geralmente, o H_2 não é capturado e a maioria dos reatores ED não incluem um sistema de recolha de gás (Almeida et al., 2020; Magro et al., 2019). No entanto, a produção e capacidade de armazenamento de H_2 verde tem-se revelado fundamental para atingir a neutralidade carbónica. Atualmente, o carvão e o gás natural ainda são responsáveis por quase 95% da produção global de H_2 , com 5% da produção a resultar da eletrólise da água (Bairrão et al., 2023). Contudo, ainda não são produzidas quantidades significativas de H_2 provenientes de fontes secundárias. O aumento da recolha de H_2 produzido

através de processos de base eletrocinética pode contribuir para os objetivos estabelecidos pela estratégia nacional portuguesa para a produção de H_2 (Bairrão et al., 2023; Diário da República, 2020).

A presente dissertação foi desenvolvida no âmbito do projeto *Horizon Europe RELiEF - Recycling of Lithium from Secondary Raw Materials and Further* (Grant Agreement 101069789). O objetivo do projeto RELiEF é reciclar recursos secundários de Li de forma a reduzir a produção de resíduos de Li em mais 70%. Assim, o objetivo do trabalho consistiu na aplicação de tecnologias de base elétrica, nomeadamente o processo ED, para recuperar o Li de forma seletiva a partir das seguintes amostras líquidas - recursos secundários: (1) efluente da reciclagem de baterias de Li, (2) solvente orgânico da indústria farmacêutica e (3) lixiviados de resíduos de minas e ligas metálicas de alumínio (Al)/Li. Adicionalmente, estudou-se a viabilidade de produzir H_2 durante a recuperação electrodialítica de Li. No seguimento do trabalho realizado, foi desenvolvido um resumo com o título *Selective electrodialytic recovery of lithium from liquid secondary resources*, o qual foi submetido e apresentado oralmente no simpósio internacional EREM 2024: 19th International Symposium on Electrokinetic Remediation, que decorreu entre 2 e 4 de setembro de 2024 em Jeonju, Coreia do Sul (Anexo A).

1.1. Objetivos e questões de investigação

A presente dissertação pretendeu testar a aplicação do processo ED para recuperar teores de Li presentes em recursos secundários. Neste sentido, estabeleceram-se as seguintes questões de investigação:

- A. Qual a eficiência do processo ED para recuperar lítio de amostras líquidas - recursos secundários?

Para estudar a eficiência do processo de recuperação de Li de recursos secundários, testaram-se as seguintes amostras: (1) efluente da reciclagem de baterias de Li, (2) solvente orgânico da indústria farmacêutica e (3) lixiviados de resíduos de minas e ligas metálicas Al/Li. No total, realizaram-se 24 ensaios experimentais, em duplicado, com exceção de dois ensaios por limitação da quantidade de amostra disponível. Os testes foram realizados no Laboratório de Ensino 231, no Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente (DCEA), NOVA FCT.

As amostras foram analisadas no Laboratório de Análises do REQUIMTE/LAQV, NOVA FCT, por espectrometria de emissão atómica por plasma indutivamente acoplado

(EEA). Esta análise permitiu determinar a recuperação de Li, pela ação do processo ED. Adicionalmente determinou-se a composição final do eletrólito. Durante os ensaios realizou-se o controlo bi-diário das condições de condutividade, pH e voltagem no reator ED.

- B. Quais as condições mais favoráveis do processo ED para uma recuperação seletiva de Li elevada a partir das amostras líquidas - recursos secundários?

Os ensaios realizados testaram diversas variáveis do processo ED, como configurações e condições experimentais distintas, com o objetivo de compreender qual o conjunto de requisitos que gera uma maior recuperação de Li com o processo ED. Assim, durante os 24 ensaios realizados foram testadas configurações do reator ED com 2 e 3 compartimentos, na presença de membranas de troca iónica (catiónica e/ou aniónica). Testou-se também a aplicação de diferentes intensidades de corrente (50 mA e 100 mA), tempos de operação (24 h e 48 h), e adição de ácido orgânico e inorgânico.

- C. Qual o impacto económico e energético da recuperação ED de Li de amostras líquidas - recursos secundários?

Efetuuou-se um estudo económico e energético, preliminar, para determinar o impacto associado à recuperação ED de Li a partir das amostras líquidas, de forma a demonstrar os possíveis benefícios ou desvantagens resultantes da aplicação do processo neste contexto. Para tal, determinou-se o consumo de energético associado à energia aplicada pela fonte de alimentação, para cada um dos ensaios realizados. Calcularam-se as emissões de CO₂ associadas à utilização de energia, obtendo assim a pegada de carbono do processo. Adicionalmente, foi avaliada a produção de H₂ durante a aplicação do processo ED às amostras de efluente da reciclagem de baterias de Li e de solvente orgânico da indústria farmacêutica. O H₂ recolhido foi analisado por cromatografia iónica com detetor de condutividade térmica, para determinação do seu grau de pureza.

1.2. Estrutura da dissertação

A presente dissertação encontra-se repartida em seis capítulos principais, que se subdividem em várias subseções, da seguinte forma:

1. Introdução

No capítulo 1. Introdução contextualiza-se de forma geral a crescente procura de Li, bem como a sua importância económica e ambiental. São ainda definidos os objetivos do trabalho

e as questões de investigação que o presente trabalho pretende responder, terminando com uma breve descrição da estrutura da dissertação.

2. Revisão de Literatura

Neste capítulo apresenta-se o estado de arte como resultado da pesquisa e leitura de diversos documentos científicos, tais como artigos, relatórios, casos de estudo, atas de conferência, e livros, com foco no tópico abordado no presente trabalho. São descritos conhecimentos teóricos fundamentais para a compreensão do estudo desenvolvido. Abordaram-se aspectos relacionados com as MPC e o seu papel na União Europeia (UE). Além disso, é descrito o Li como elemento, assim como as suas aplicações e posição no mercado, a sua distribuição global, processos de extração de fontes primárias e secundárias, e a produção de resíduos associada. São mencionados aspectos relacionados com o processo ED, nomeadamente princípios teóricos, reações e mecanismos de transporte, influência de diversos parâmetros para o desenvolvimento do processo, recuperação de MPC e produção de H_2 . Por fim, apresenta-se um breve enquadramento das técnicas analíticas utilizadas no processamento das amostras.

3. Materiais e Métodos

O capítulo 3 consiste na descrição dos procedimentos experimentais utilizados na execução dos ensaios, bem como detalhes práticos e condições dos testes planeados. São caracterizadas as amostras utilizadas, especificidades metodológicas do processo ED e dos ensaios associados à recolha de gás para análise e validação da produção de H_2 . Adicionalmente, são referidas as metodologias adotadas para realização de cálculos e análises, e descarte dos resíduos gerados durante os ensaios.

4. Resultados e Discussão

Nesta seção os resultados obtidos são descritos, seguidos de uma análise aprofundada e discussão. As condições iniciais das amostras são apresentadas, em termos de composição elementar, bem como valores de condutividade, pH e voltagem. Segue-se uma análise das diferentes configurações de reator ED utilizadas, focando nas variações de pH, condutividade e voltagem, na recuperação de Li global e em função do tempo, a distribuição final de Li no reator ED, bem como a composição final do eletrólito. É ainda realizada uma reflexão sobre as condições que resultaram numa recuperação mais elevada de Li, seguida da apresentação dos resultados relacionados com a produção de H_2 e a análise económica da energia consumida durante os ensaios.

5. Conclusões

No capítulo 5 são enumeradas as principais observações e conclusões a reter sobre os ensaios ED realizados. É apresentado um sumário sobre as eficiências obtidas para a recuperação de Li através dos diferentes testes, das avaliações económica e energética, bem como as vantagens e desafios encontrados no decorrer do presente trabalho de investigação.

6. Desenvolvimentos futuros;

Face às limitações encontradas, no capítulo 6 descrevem-se possíveis estratégias para melhorar a eficiência da recuperação de Li através do processo ED. As medidas apresentadas visam aumentar o conhecimento das amostras estudadas e aferir com maior detalhe quais as condições experimentais mais favoráveis para o objetivo do trabalho.

Referências;

Anexos.

REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Matérias-primas críticas

O conceito atual de MPC emergiu nos Estados Unidos da América (E.U.A.) em 1939. Este tema surge na sequência de uma lei federal que identificava materiais importantes para as necessidades militares, industriais e civis, e que se encontravam em quantidades insatisfatórias para as necessidades mínimas nestas áreas. Desde então, várias definições têm sido utilizadas para descrever este tipo de materiais. No entanto, todas integram conceitos de: 1) importância do material no mercado e 2) risco de fornecimento e possibilidade de ocorrência de ruturas no mercado de distribuição (Alessia et al., 2021).

Em 2008, a Comissão Europeia (CE) lançou a iniciativa europeia para as MPC de forma a prevenir a escassez das matérias-primas, promover a sua reciclagem e favorecer ao máximo o mercado dos materiais. Assim, também em 2008, foi estabelecida como prioridade a identificação destas matérias-primas, surgindo a primeira lista de MPC em 2011, com 14 MPC identificadas (Alessia et al., 2021). Este inventário é atualizado periodicamente, existindo atualmente cinco versões da lista de MPC, publicadas em 2011, 2014, 2017, 2020 e 2023. A sua versão mais recente, de 2023, identifica 34 MPC (CE, 2023a). O Li é um dos elementos incluídos nesta lista, tendo sido denominado como matéria-prima crítica em 2020 pela CE (CE, 2023a).

No que respeita à metodologia de seleção das MPC pela CE, são considerados dois parâmetros essenciais (CE, 2023a):

- 1) Importância económica - fornece uma ideia sobre a relevância e aplicabilidade no mercado. A determinação é feita através de um índice de substituição, que se encontra relacionado com o desempenho técnico e de custos dos possíveis substitutos para aplicações individuais;

- 2) Risco de abastecimento - reflete o risco de distúrbio na distribuição de um designado material na UE. Este fator é baseado na quantidade de abastecimento do material pelos países produtores, considerando o seu desempenho em termos de governo e aspetos comerciais. Dependendo das importações da UE, são contabilizados de forma proporcional os fornecedores globais e os que abastecem a Europa diretamente.

Com o aumento da população de 7,14 para 7,95 mil milhões de habitantes entre 2012 e 2022 (O'Neill, 2024), juntamente com a atual evolução tecnológica, a extração de matérias-primas para produção de bens aumentou. De acordo com Henckens (2021), entre 1980 e 2015, 36 matérias-primas apresentaram um acréscimo na sua extração anual, variando entre 0,7% para o Cd e 9,8% para o gálio (Ga), com o Li a sofrer um incremento de 5,4% (Henckens, 2021).

O desenvolvimento de tecnologias associadas à produção de energia verde, nomeadamente relacionadas com a produção de painéis fotovoltaicos, turbinas eólicas e veículos elétricos, contribuí para uma procura crescente de determinadas matérias-primas (Lewicka et al., 2021).

A produção de energia é um componente fulcral para a saúde e bem-estar da sociedade, com influência no funcionamento de indústrias, transporte e comunicação, assim como na economia em geral (Hofmann et al., 2018). Enquanto uma elevada percentagem da energia global ainda é de origem fóssil, a utilização de energias renováveis já representa um peso significativo. Em 2022, cerca de 30,24% da energia produzida globalmente derivou de energias renováveis (Ritchie et al., 2024). Com a meta definida para a Europa de atingir o mínimo de 42,5% de contribuição das energias renováveis no total da sua produção de energia, e com uma preferência de atingir 45% (CE, 2023b), este valor ainda terá de aumentar nos próximos anos. No entanto, a UE apresenta uma elevada dependência de importação de MPC, as quais são essenciais para a produção das energias renováveis. Em 2017, a China suprimia cerca de 69% das necessidades da UE nesta área (Rabe et al., 2017).

A garantia da segurança de recursos é fundamental para o desenvolvimento económico e sustentabilidade da UE, assim como para alcançar os objetivos da política climática da UE, nomeadamente o Pacto Ecológico, adotado a 11 de dezembro de 2019 (CE, 2019). Com a intenção de reduzir a dependência de importação de MPC, a UE pretende melhorar a utilização dos recursos aos quais possui acessibilidade, aumentando as atividades de reciclagem e recuperação, mantendo um foco especial na circularidade económica (Lewicka et al., 2021).

2.1.1. Metas da União Europeia

O Regulamento das MPC estabelece novas metas europeias no que se refere a MPC, designando, até 2030 (CE, 2024b): (1) pelo menos 10% do consumo anual da UE deverá resultar da extração mineira; (2) pelo menos 40% do consumo anual da UE deverá derivar de transformação; (3) pelo menos 25% do consumo anual da UE deverá ter origem na reciclagem de MPC e; (4) não mais de 65% do consumo anual da UE deverá ser proveniente de um único país terceiro.

A introdução destas novas metas vai implicar uma melhoria na recolha de resíduos com altos teores em MPC, bem como a realização de trabalho de investigação sobre o seu potencial de recuperação.

2.2. Lítio

2.2.1. Propriedades

O Li é um elemento químico incluído no grupo 1 da tabela periódica. Classificado como metal alcalino, o Li é o mais leve de todos os elementos (6,94 g/mol). Além disso, vários dos seus compostos e ligas são produzidos à escala mundial (Dye, 2024). Na Tabela 1, encontram-se resumidas as principais propriedades do Li.

Tabela 1 - Propriedades do elemento lítio (adaptado de Dye, 2024).

<i>Lítio (Li)</i>	
<i>Número atómico</i>	3
<i>Peso atómico</i>	6,94 g/mol
<i>Ponto de fusão</i>	180,5 °C (356,9 °F)
<i>Ponto de ebulição</i>	1 342 °C (2 448 °F)
<i>Densidade relativa</i>	0,53 a 20 °C (68 °F)
<i>Número de oxidação</i>	+1
<i>Configuração eletrónica</i>	2-1 ou 1s ² 2s ¹
<i>Capacidade térmica</i>	3,58 J/(K.g)
<i>Potencial padrão de redução</i>	-3,04 V

Em condições normais de temperatura e pressão, o Li é o elemento que apresenta o menor peso e densidade de todos os elementos sólidos (Chaves et al., 2021), possuindo também uma capacidade térmica (3,582 J/(K.g)) e um potencial padrão de redução (-3,04 V) elevados. Estas propriedades conferem ao Li uma elevada capacidade de armazenar e transferir energia (Choubey et al., 2016; Li et al., 2019).

Algumas das características do Li apresentam semelhanças a metais alcalinos comuns, como o Na e o K. O Li flutua em água devido à sua baixa densidade relativa (0,53), é reativo em água, formando hidróxidos (ex: hidróxido de Li, LiOH) e H₂. O Li é também o único metal alcalino que não forma anião em solução ou no seu estado sólido (Dye, 2024).

Alguns compostos com interesse comercial são por exemplo o cloreto de Li (LiCl), o qual geralmente se encontra presente em salmouras, e o LiOH, um composto higroscópico e inorgânico com uma elevada solubilidade (12,8 g/100g a 20 °C) em água (Dahlkamp et al., 2024).

2.2.2. Aplicações

As propriedades únicas do Li tornam este elemento atrativo para diversas aplicações comerciais, nomeadamente nos setores de produção de baterias e produção de vidro e cerâmicas. Na Figura 1 encontra-se a distribuição das principais aplicações de Li à escala global.

A principal aplicação do Li é na produção de baterias, cujo fabrico implica um consumo global de Li de 87% (U.S. Geological Survey, 2024). A utilização de Li na produção de vidros e cerâmica permite baixar os pontos de fusão, reduzir o coeficiente de expansão e reduzir a viscosidade (Bae & Kim, 2021). Esta utilização apresenta elevada importância para Portugal, uma vez que a indústria cerâmica tem dominado o uso do Li nas últimas décadas (Chaves et al., 2021). O Li é também utilizado na indústria metalúrgica, sob a forma de óleos, lubrificantes e aditivos, permitindo aumentar a fluidez do líquido (Bae & Kim, 2021). A sua capacidade de absorver humidade numa elevada gama de temperaturas torna o Li adequado para sistemas de ar condicionado e refrigeração, nomeadamente na forma de cloreto de Li (LiCl) ou brometo de Li (LiBr). Adicionalmente, outro composto de Li frequentemente usado para fins comerciais é o fluoreto de lítio (LiF), cuja principal aplicação incide na produção de vidros (Dye, 2024).

Outros exemplos de utilizações deste elemento (aproximadamente 4%) são a produção de polímeros de Li, medicina e fármacos. Entre o período de 2010 e 2025, a produção de Li intensificou-se em aproximadamente 6%, estimando-se que o Li atinja uma produção mundial de 95 mil toneladas em 2025 (Li et al., 2019).

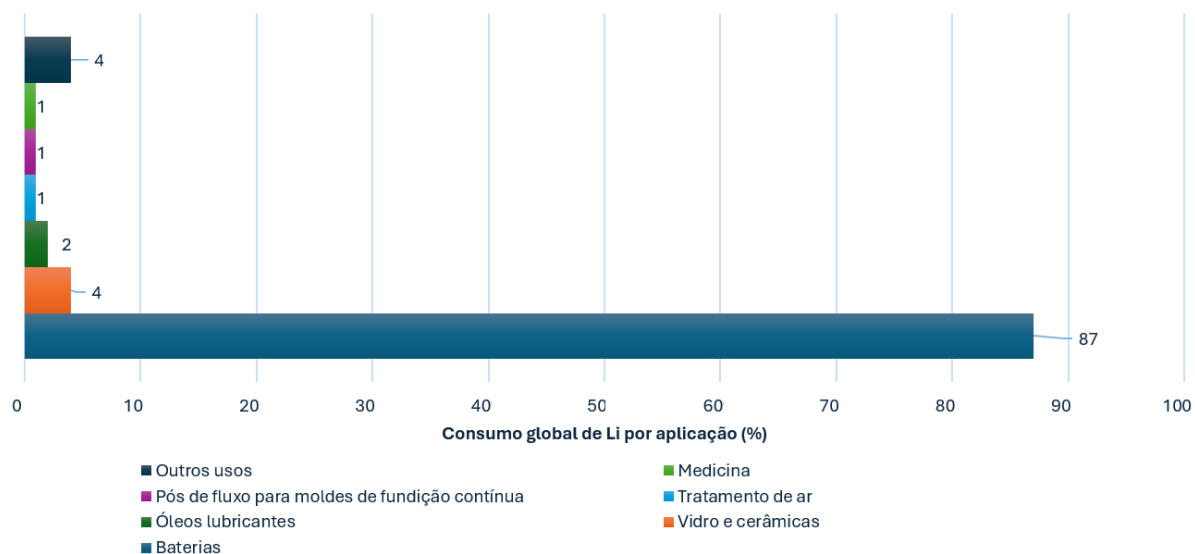


Figura 1 - Distribuição das aplicações globais de lítio, em 2023 (adaptado de U.S. Geological Survey 2024).

2.2.2.1. Baterias elétricas

Atualmente, as BIL são a principal tecnologia utilizada para a maioria das aplicações no setor das novas tecnologias e transportes, devido à sua elevada densidade energética e potência, permitindo um ciclo de vida duradouro. O contínuo decréscimo dos custos associados, que em 2020 apresentava valores da ordem dos 137 \$/kWh, tornam a utilização desta tecnologia economicamente atrativa (Armand et al., 2020; Nordelöf et al., 2019).

À semelhança de outras tecnologias de baterias, o título associado às BIL não se refere aos componentes específicos da célula, mas ao mecanismo de funcionamento, que envolve a deslocação de Li^+ (Eftekhar, 2017). Este movimento contínuo de Li^+ é fundamental para o funcionamento das BIL, e é realizado entre o ânodo, eletrodo de carga negativa, e o cátodo, eletrodo de carga positiva (Nzereogu et al., 2022). Na Figura 2 encontra-se representado um esquema do funcionamento de uma BIL.

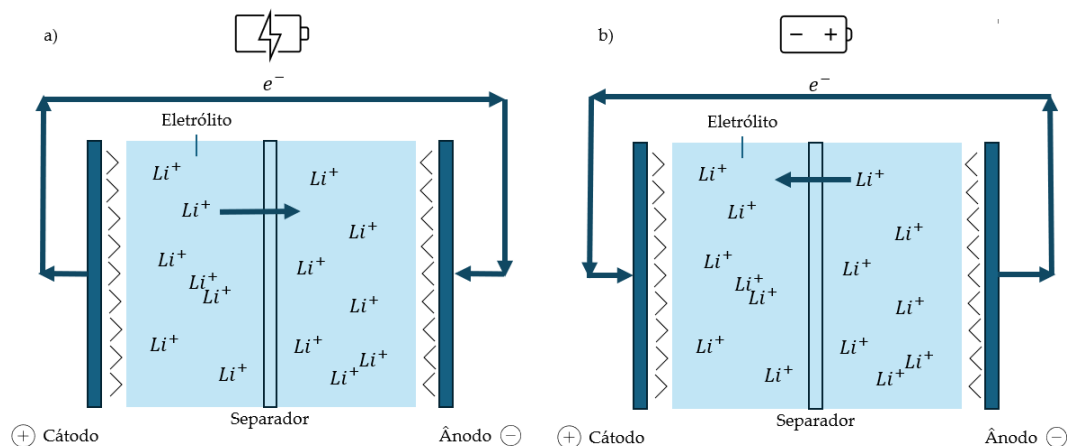


Figura 2 - Esquema do funcionamento de uma bateria de íões de lítio: a) ciclo de carregamento; b) o ciclo de descarregamento (adaptado de Armand et al., 2020; Lee et al., 2014).

Geralmente, o cátodo é constituído por um coletor de alumínio com fosfatos de metais de transição de Li, como LiFePO_4 ou LiMn_2O_4 . Por outro lado, o ânodo é composto por um coletor de cobre revestido com grafite (C6) (Armand et al., 2020; Liu et al., 2021; Manthiram, 2017). No meio da célula encontra-se um separador fino, frequentemente de polietileno ou polipropileno, onde toda a estrutura é preenchida com um eletrólito que contém Li^+ (Lee et al., 2014). Quando a bateria se encontra no ciclo de carregamento, existe um fluxo de elétrons em direção ao ânodo. Com a crescente presença de elétrons no ânodo, os iões Li^+ migram na direção do ânodo, reagindo com a grafite. No ânodo, o Li^+ é armazenado na grafite, que tem uma estrutura cristalina estratificada e que permite que o Li^+ permaneça entre cada uma das camadas (Eftekhar, 2017). Quando todo o Li^+ se encontra no ânodo, a bateria termina o seu ciclo de carregamento e o processo oposto ocorre.

Apesar dos requisitos de armazenamento de energia serem maioritariamente suportados pela produção em escala de BIL, alternativas que permitam reduzir os custos associados à produção e aumentar a densidade energética das baterias continuam a ser alvo de pesquisa e discussão (Duffner et al., 2021; Väyrynen & Salminen, 2012). Neste sentido, algumas das tecnologias atuais, como alternativa às BIL são: baterias de ião sódio (BIS); baterias de lítio-enxofre (BLE); baterias de magnésio (BM); baterias de fosfato de ferro-lítio (BFL) e; baterias de fluxo redox (BFR) (Bai & Song, 2023; Duffner et al., 2021; Kim et al., 2012; Kulova et al., 2020; Shi et al., 2021). A Tabela 2 resume as características de várias baterias elétricas disponíveis. De notar que existe uma variedade de baterias elétricas cujas vantagens e desvantagens têm sido estudadas, como por exemplo as baterias no estado sólido e as baterias de Ar de Li (Duffner et al., 2021).

Tabela 2 - Resumo das propriedades físico-químicas e económicas das baterias elétricas disponíveis.

Tipo de bateria	Capacidade volumétrica	Energia Específica	Ciclos de vida	Eficiência energética	Custo (\$/kWh)	Referências
BIL – Bateria de ião lítio	2062 mAh/cm ³	220 Wh/kg	20 000	-	137	(Armand et al., 2020; Kulova et al., 2020; Nordelöf et al., 2019; Yamada et al., 2020; Zhang et al., 2022)
BIS - Baterias de ião sódio	2500 mAh/g	150 a 320 Wh/kg	10 000 e 50 000		164 a 264	(Bai & Song, 2023)
BLE - Baterias de lítio-enxofre	-	420 - 600 Wh/kg	3000	99,24 %	-	(Kulova et al., 2020; Shi et al., 2021)
BM - Baterias de magnésio	3833 mAh/cm ³	-	-	-	-	(Zhang et al., 2022)
BFL - Baterias de fosfato de ferro-lítio	170 mAh/g	-	2000 a 10000	85% a 95%	143 a 200	(Bai & Song, 2023; Y. Wang et al., 2022)
BFR - Baterias de fluxo redox	.	-	>27 000	80%	208 a 432	(Bai & Song, 2023)

As BFL representam uma opção frequente, imediatamente a seguir às BIL. Apresentam aplicações em veículos elétricos e energias renováveis, devido à elevada densidade energética (120 a 160 wh/kg) (Wang et al., 2022). Verificou-se uma descida nos custos associados, sendo que o atual preço de mercado varia entre 143 \$/kWh e 200 \$/kWh. Contudo, as BFL apresentam algumas limitações relacionadas com o seu reduzido ciclo de vida, risco de segurança e disponibilidade de Li (Bai & Song, 2023).

As BIS são consideradas como uma possível alternativa às BIL, e poderão ganhar importância no caso de se verificar uma dificuldade extrema na obtenção de Li. A tecnologia de BIS funciona pelos mesmos princípios aplicados às das BIL, substituindo apenas os catiões móveis de Li pelo Na. Uma das principais vantagens das BIS é a sua abundância natural, e custo inferior do Na quando comparado com o Li, apresentando um custo inferior à sua extração e purificação (Abraham, 2020). Encontram-se numa fase inicial de mercado, pelo que o preço atual ainda é superior em relação às alternativas (164 \$/kWh e 264 \$/kWh). Além disso, estudos registaram ciclos de vida entre 10 000 e 50 000 ciclos (Bai & Song, 2023). Esta tecnologia mostra-se promissora para aplicações em veículos elétricos com necessidade de pouca autonomia e sistemas de armazenamento de energia solar, eólica, e outras aplicações, onde a densidade energética pela bateria seja menos exigente do que a fornecida pelas baterias de Li⁺ (Abraham, 2020). Apesar de presentemente não ser capaz substituir as BIL (densidade de energia é menor), em termos de produção, as BIS podem apresentar custos inferiores às BIL após o completo desenvolvimento da tecnologia (Kim et al., 2012; Kulova et al., 2020).

As BFR e as BIS revelam-se promissoras nas mesmas áreas de aplicação, encontrando-se, no entanto, em diferentes estados de maturação e, consequentemente, comercialização. Quando comparadas com as BIS, as BFR encontram-se desenvolvidas para serem comercializadas. O seu ciclo de vida atualmente é superior a 27 000 ciclos, com uma eficiência energética global de 80%, tornando-as adequadas para aplicações em sistemas de armazenamento de energia. Em termos de custos, esta tecnologia apresenta valores elevados, entre 208 \$/kWh e 432 \$/kWh (Bai & Song, 2023)

As BLE têm suscitado interesse por parte de comunidades científicas e indústrias, não só devido ao baixo custo associado ao enxofre, mas também pela sua elevada densidade energética teórica. As BLE apresentam um dos valores mais elevados de energia específica teórica (2600 Wh/kg), cinco vezes mais elevado do que a energia específica teórica para as BIL, pelo que demonstraram elevado potencial. No entanto, apesar do alto valor teórico, na prática as BLE possuem um baixo valor de energia específica, não excedendo os 420 Wh/kg, e uma rápida degradação (Kulova et al., 2020; Shi et al., 2021).

As BM apresentam-se como outra alternativa promissora nesta área, devido às suas características. Quando comparadas, as BM apresentam quase o dobro da capacidade volumétrica (3833 mAh/cm^3) das atuais BIL (2062 mAh/cm^3). Adicionalmente, o magnésio (Mg) ocorre em abundância na crosta terrestre, facilitando a disponibilidade desta matéria-prima e respectivo fornecimento, com baixo custo de produção associado. A utilização deste elemento simplifica o processo de produção nas fases de revestimento. Contudo, também acarreta algumas dificuldades, como a instabilidade eletroquímica e a corrosão de materiais utilizados (Yamada et al., 2020; Zhang et al., 2022).

2.2.3. Distribuição global

A atual dependência global de Li torna a posição dos países produtores como estrategicamente importante. Considerando a sua procura, países que possuam recursos com Li poderão ser autônomos na sua produção e evitar a necessidade de importação, tornando-se igualmente exportadores deste recurso. Existem dois tipos de depósitos de Li: (1) salmoura; e (2) rochas, as quais incluem pegmatitos, espodumena e petalita. As reservas de salmouras encontram-se concentradas no triângulo de Li, que é constituído pela Bolívia, Argentina e Chile. Esta área representa cerca de 30% da produção mundial de Li, 60% das reservas mundiais e 70% dos recursos globais (Chaves et al., 2021; Flexer et al., 2018; Liu et al., 2021). São considerados como recursos os depósitos de Li que se encontram geologicamente disponíveis para exploração e como reservas a quantidade que é viavelmente possível de explorar com recurso às atuais condições tecnológicas e socioeconómicas (Chaves et al., 2021).

Na UE, grande parte do Li encontra-se em pegmatitos, proporcionando um incentivo à abertura de minas para colmatar a elevada dependência europeia de Li (Chaves et al., 2021). Em 2023 foram identificados 105 milhões de toneladas de recursos de Li. Os países com maiores quantidades de Li são: Chile, Austrália, Argentina, China, E.U.A., Canada, Brasil, Zimbábue e Portugal, por ordem decrescente de magnitude. A totalidade dos recursos nos restantes países equivale a 2,8 milhões de toneladas. Por outro lado, no que se refere à produção, a ordem altera-se. Os países que mais contribuíram para a produção de Li em 2023 foram a Austrália, Chile, China, Argentina, Brasil, Canada e Portugal, por ordem decrescente de produção (U.S. Geological Survey, 2024). Na Figura 3 apresenta-se um mapa com os depósitos e produções dos países supramencionados, bem como o tipo de recursos identificados. Encontram-se também referidos os países com recursos consideráveis de Li (não classificados como produtores) identificados por ordem decrescente: (1) Bolívia; (2) Alemanha; (3) Congo-Kinshasa; (4) México; (5) Chéquia; (6) Sérvia; (7) Perú; (8) Rússia; (9) Mali; (10) Espanha; (11) Namíbia; (12) Gana; (13) Finlândia; (14) Áustria e; (15) Cazaquistão.

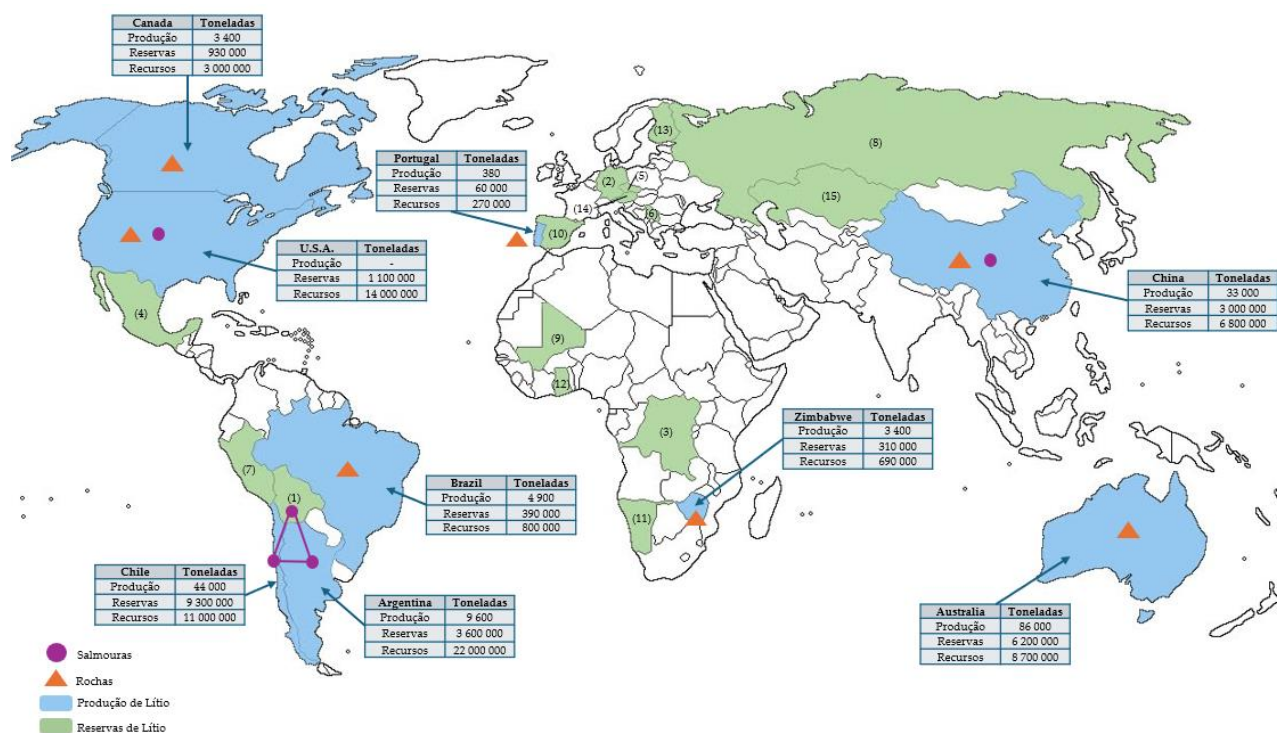


Figura 3 - Depósitos globais de lítio (adaptado de Chaves et al., 2021; Geological Survey, 2024).

Portugal encontra-se classificado em 7º e 9º lugar no que se refere a produção mundial e recursos de Li, respetivamente, totalizando 60 mil toneladas de recursos de Li (Chaves et al., 2021; U.S. Geological Survey, 2024). Portugal é o primeiro produtor europeu de Li, e o país europeu que representa um maior potencial de exploração de Li na UE, devido à elevada quantidade de recursos primários. Em Portugal, os recursos de Li são encontrados sob a forma de rocha, nomeadamente pegmatitos associados a zonas de magma granítico localizadas nas regiões Centro e Norte. Na Figura 4 encontram-se representadas as nove regiões identificadas com mineralizações de Li.

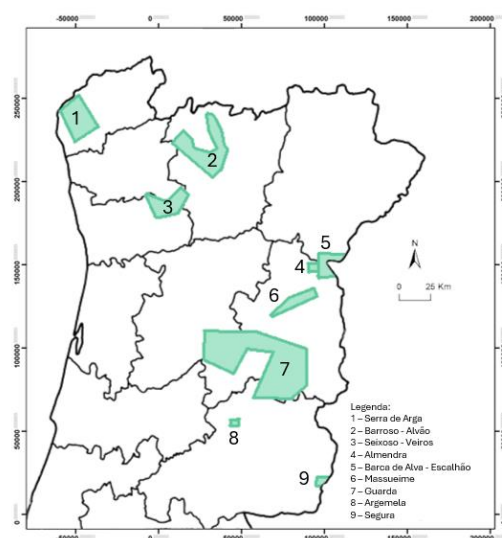


Figura 4 - Reservas de lítio identificadas em Portugal (adaptado de Chaves et al., 2021; Dunlap & Riquito, 2023).

A região portuguesa reconhecida com uma das maiores reservas de Li e interesse de exploração é a região de Barroso-Alvão, no Norte de Portugal, onde foram identificados 14 milhões de toneladas de Li com uma percentagem média de Li_2O de 1% (Chaves et al., 2021; Dunlap & Riquito, 2023). Estes recursos foram inicialmente explorados com a intenção de alimentar o mercado do vidro e da cerâmica. Contudo, há cada vez mais interesse na exploração dedicada à produção de BIL (Chaves et al., 2021).

2.2.4. Extração de lítio

Apesar da crescente atenção na recuperação de Li proveniente da reciclagem de BIL, a extração de Li de recursos primários é ainda a principal rota para a produção nas indústrias. Tal, deve-se à limitação da quantidade de Li a circular no mercado quando comparado com a procura deste elemento (Liu et al., 2023).

Na Tabela 3, encontram-se reunidas as percentagens de Li estimadas para os diversos recursos de Li. A extração de Li pode ser realizada por recursos em rocha ou por salmoura, que apesar das sua concentração de Li inferior (entre 0,001% e 0,14%) aos 0,59% a 1,6% encontrados em pegmatitos (Tabela 3), envolve menos dificuldades e custos.

Tabela 3 - Resumo das percentagens de lítio nos recursos primários (adaptado de Ann Munk et al., 2016; Chaves et al., 2021; Gu et al., 2020; Kesler et al., 2012; Meng et al., 2021).

Recurso primário	Formula química	Percentagem de lítio
Salmoura	-	0,001 - 0,14%
Hectorita	$\text{Na}_{0.3}(\text{Mg},\text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1,2 %
Jadarita	$\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$	1,4 %
Espodumena	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	1,9 - 3,3 %
Lepidolite	$\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$	1,53 - 3,6%
Petalita	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	1,6 - 2,1 %
Amblygonite	$(\text{Li},\text{Na})\text{AlPO}_4(\text{F},\text{OH})$	3,5 - 4,2 %

Adicionalmente, existem também reservas sedimentares do tipo argila. Esta reservas representam aproximadamente 7% das reservas mundiais de Li (Liu et al., 2023). Apesar do seu potencial, poucos registos referem a exploração destes recursos primários (Gu et al., 2020). Os depósitos considerados para este tipo de extração são depósitos de jadarita e de hectorita. Os depósitos de hectorita tendem a ser mais comuns apesar de conterem até 1,2% de Li_2O , inferior aos 1,4% da jadarita, conforme Tabela 3 (Gu et al., 2020; Kesler et al., 2012).

Um processo de extração utilizado para depósitos de argila é a ustulação combinada com um processo de lixiviação. Neste processo, utiliza-se ácido sulfúrico diluído e uma solução de sulfato férrico como agentes lixiviantes. A extração de Li demonstra rendimentos superiores através da ustulação entre 500 °C e 800 °C, com eficiências de aproximadamente 73% (Gu et al., 2020; Liu et al., 2023).

2.2.4.1. Salmouras

As salmouras são soluções salinas com valores de sólidos totais dissolvidos, em média, de 170 a 330 g/L, e com concentrações de Li entre 0,001% e 0,14% (Ann Munk et al., 2016; Chaves et al., 2021). O Li nas salmouras encontra-se misturado com grandes quantidades (~40 mg/L a 200 mg/L) de cloreto de sódio (NaCl) (Zhu et al., 2023). Em menores quantidades, é também frequente a presença de K (~15 g/L), Mg (~75 mg/L) e cálcio (Ca) (~0,1 mg/L) (Flexer et al., 2018; Kesler et al., 2012, Zhu et al., 2023). A extração de Li de salmouras pode ser complexa devido à elevada quantidade de elementos que se encontram presentes para além do Li, nomeadamente Mg, Na, K, Ca e B. Em particular, a presença de Mg representa um desafio para a extração de Li, uma vez que uma elevada proporção Mg/Li (geralmente considerado um rácio superior a 40, por vezes superior a 200) pode tornar inviável a exploração da salmoura para extração de Li (Liu et al., 2023).

O método mais utilizado para a extração inclui tecnologias evaporativas. A salmoura é bombeada para a superfície e armazenada em tanques de evaporação com pouca profundidade. Nos tanques, o Li é concentrado através de evaporação solar e eólica até aproximadamente 6000 ppm, após o qual é recolhido e encaminhado para a etapa de processamento, ocorrendo o tratamento e recuperação do Li da solução (Flexer et al., 2018; Meng et al., 2021; Swain, 2017; Vera et al., 2023).

As espécies químicas que não precipitam na lagoa são submetidas a tratamento químico para remoção. Este tratamento poderá passar por uma extração por solvente no caso dos boratos, ou por uma precipitação com cal, caso ocorra presença de Mg^{2+} . Posteriormente, a solução concentrada é tratada com carbonato de sódio ($NaCO_3$) de forma a precipitar o carbonato de Li ($LiCO_3$). Em diversos casos, o $LiCO_3$ é sujeito a uma pós purificação até atingir a pureza desejada, através da sua dissolução e de uma segunda precipitação (Flexer et al., 2018; Meng et al., 2021). De forma geral, o processo dura entre 10 e 24 meses, não apresentando capacidade de responder a alterações repentinas das exigências do mercado. Como consequência, tecnologias alternativas têm sido estudadas, nomeadamente processos não evaporativos. O processo ED apresenta potencial para tratamento de salmouras geotérmicas, uma vez que permite obter concentrações mais diluídas de Li (Vera et al., 2023). O método de evaporação solar

e eólica é pouco dispendioso, embora não se encontre adaptado a fontes mais diluídas. Adicionalmente, esta tecnologia requer grandes áreas de terreno plano, e depende da radiação solar e da existência de vento, o que pode apresentar uma limitação para o processo (Flexer et al., 2018; Vera et al., 2023).

2.2.4.2. Rochas

Na extração de Li proveniente de rochas, os minérios de Li ocorrem frequentemente na forma de depósito de silicatos de Al complexos, conhecidos como pegmatitos (Liu et al., 2023; Tadesse et al., 2019). Os pegmatitos são rochas ígneas intrusivas compostas por minerais de Li como a espodumena, a petalita, a lepidolite e a amblygonite (Tadesse et al., 2019). Entre estes minerais, a espodumena e a lepidolite são os minerais com maior interesse económico e uma escolha frequente para o processo de extração (Liu et al., 2023).

A espodumena é um mineral tipicamente branco com um tom acinzentado, e uma densidade relativa entre 3,1 e 3,2. A composição química da espodumena, de acordo com Liu et al. (2023), inclui 8,07% de Li_2O , 27,44% de Al_2O_3 , e 64,49% de SiO_2 . À escala comercial, este mineral é importante não só pela sua elevada percentagem de Li, que pode variar entre 1,9% e 3,3% (Tabela 3), mas também pela extensão dos depósitos disponíveis e a capacidade de escala do processo de extração. Por outro lado, a lepidolite apresenta teores de Li entre 1,53% e 3,6% (Tabela 3), sendo o teor em Li utilizado na produção de vidros e cerâmicas (Meng et al., 2021). Outros recursos minerais de Li são a petalita, o filossilicato de Li e Al, com teores de Li entre 1,6% e 2,1% (Tabela 3), e depósitos no sul de Zimbabwe, Namíbia, Brasil e Austrália. Existe ainda a amblygonite, um mineral fluorofosfato com uma composição entre 3,5% e 4,2% de Li (Tabela 3), embora não se encontre com frequência em grandes depósitos (Chaves et al., 2021; Meng et al., 2021).

A espodumena é o principal foco de extração de Li via rocha. Alguns dos métodos mais utilizados para a extração são: calcinação, transição de fase e digestão a ácido sulfúrico, lixiviação ácida direta, lixiviação a alta pressão e ustulação com sal (Liu et al., 2023). O método de calcinação foi o primeiro a ser utilizado na extração de Li a partir de espodumena. Neste método, a espodumena é colocada em contato com cal ou calcário para destruir a estrutura mineral, sendo posteriormente submetida a temperaturas superiores a 1 100 °C. No final, a solução é lixiviada de forma a recuperar o Li sob a forma de LiOH (Liu et al., 2023).

No que se refere aos métodos mais utilizados para extração de Li, com maior escala de mercado surge a transição de fase e digestão com ácido sulfúrico. A elevada utilização deste método deve-se ao processo de purificação simples e à elevada taxa de extração de Li. A espodumena é inicialmente moída a 74 μm e calcinada a uma temperatura superior a 1 000 °C.

Em seguida, a espodumena é misturada com ácido sulfúrico e digerida a cerca de 250 °C. A solução ácida com sulfato de Li (Li_2SO_4) é obtida por lixiviação. O rendimento da extração pode atingir os 98%. Contudo, os elevados consumos energéticos e de reagentes, como o ácido sulfúrico, apresentam-se como uma desvantagem. (Liu et al., 2023).

2.2.5. Compostos de lítio

O Li apresenta uma vasta gama de aplicações. Neste sentido, a utilização de compostos de Li tem expandido rapidamente, em função dos produtos de Li disponíveis (Kamienski et al., 2004). A Tabela 4 resume os compostos de Li de maior importância, bem como as suas propriedades físico-químicas, origem e aplicações.

Tabela 4 - Compostos de lítio de maior importância, suas propriedades físico-químicas, origem e aplicações.

Composto	Aparência	Massa molecular (g/mol)	Ponto de Evaporação (°C)	Ponto de Fusão (°C)	Solubilidade em água (25 °C)	Densidade (g/cm³)	Origem	Aplicações	Referências
LiCl	Sal incolor, em cristais ou pó	42,4	1382	605	84,5 g / 100 g	2,068	Outros cloretos de metais alcalinos, salmouras ou mineração de rochas	Produção de baterias, de desinfetantes, sistemas de ar condicionado e refrigeração	(National Center for Biotechnology Information, 2024h; Song et al., 2019)
LiOH	No estado sólido, forma cristais ou pó granular de cor branca	24,0	924	462	12,8 g/100g (20)	1,46 (anidro)	Sínteses eletroquímicas, reações de precipitação e desenvolvimentos recentes como a extração seletiva de Li ⁺ e reciclagem de resíduos	Produção de baterias, fabrico de produtos de limpeza, eletrônicos, maquinaria, cosméticos e tintas	(Dahlkamp et al., 2024; Hermann et al., 2014; National Center for Biotechnology Information, 2024b)
Li ₂ CO ₃	Sal com aparência de pó branco alcalino, granular e inodoro	73,9	1300 - 1336	723	1,29 g/ 100g	2,1	Reação de carbonato de cálcio com sulfato de Li ou soluções de cloreto de Li	Tratamento de psicoses maníaco-depressivas, produção de vidros e cerâmica, aditivos, catalisadores e revestimento de eletrodos	(Dahlkamp et al., 2024; National Center for Biotechnology Information, 2024c; Stober, 1986)

Composto	Aparência	Massa molecular (g/mol)	Ponto de Evaporação (°C)	Ponto de Fusão (°C)	Solubilidade em água (25 °C)	Densidade (g/cm³)	Origem	Aplicações	Referências
LiF	Pó branco fino	26,0	1673	848,2	0,134 g/100g	2,64	Preparado a partir de hidróxido de lítio e ácido fluorídrico, ou por dissolução de carbonato de lítio em excesso de ácido fluorídrico	Sistemas óticos para luz ultravioleta, visível ou infravermelha; espectroscopia de raios X; em revestimentos de varetas de soldadura; como fundente para alumínio, vidros e vernizes; meio de troca de calor; componente de combustível	(National Center for Biotechnology Information, 2024g)
Li₂O	Pó higroscópico branco inodoro	29,9	2 600	1 438	-	2,01	Produzido quando as ligas de lítio-alumínio são aquecidas por soldadura ou corte	Absorvente de CO ₂ ; preparação de massas lubrificantes resistentes a altas temperaturas; síntese de corantes; produção de cátodos	(Dahlkamp et al., 2024; National Center for Biotechnology Information, 2024f)

Dos compostos de Li utilizados no mercado, o LiCl, LiOH, carbonato de Li (Li_2CO_3), LiF, e Li_2O , são os que surgem mais frequentemente (Tabela 4), tendo aplicações variadas na produção de vidros e cerâmicas, produção de baterias ou seus componentes, produção de cosméticos, tintas e revestimentos, ou mesmo produção de medicamentos (Dahlkamp et al., 2024; Kamienski et al., 2004; Song et al., 2019). O Li_2CO_3 e o LiOH são apresentadas elevada representatividade no mercado global, totalizando 75% da produção de compostos de Li (Dahlkamp et al., 2024).

O Li_2CO_3 tem uma vasta gama de aplicações na indústria, nomeadamente na preparação de BIL, estando presente nos materiais utilizados para a produção de cátodos e eletrólitos (Dahlkamp et al., 2024). Na produção de baterias, em termos de materiais catódicos, o LiOH promove características estruturais superiores em relação ao Li_2CO_3 . Tal deve-se ao facto de LiOH, permitir uma distribuição mais uniforme do tamanho das partículas e da sua morfologia, consequentemente melhorando a estabilidade e desempenho eletroquímico do material (Dahlkamp et al., 2024).

Associado ao processo ED, a concentração de LiOH revela-se um fator importante para otimizar a eficiência da corrente elétrica. Soluções de LiOH altamente concentradas registaram valores de eficiência inferiores, associados a uma possível retromigração de OH^- através das membranas (Dahlkamp et al., 2024). Apesar da elevada produção associada ao Li_2CO_3 e LiOH, prevê-se que entre 2018 e 2028 aumente cerca de 20 vezes, no caso do LiOH, e 3,8 vezes no caso do Li_2CO_3 (Dahlkamp et al., 2024; Martin et al., 2017).

2.2.6. Produção de resíduos de lítio

A crescente procura de Li para atividades produtivas gerou a necessidade de recuperar Li a partir de fontes alternativas. A recuperação de Li através de recursos secundários poderá tornar a exploração de recursos primários menos intensiva, diversificando as formas de extração de Li e a sua disponibilidade. As fontes secundárias de Li provêm principalmente de BIL em fim-de-vida e soluções aquosas, como águas residuais de indústrias (Garcia et al., 2023; Xiong et al., 2022).

No final do ciclo de vida, as BIL podem ser recicladas, maximizando o seu valor ao recuperar o Li existente, para ser reutilizado numa perspetiva circular. Geralmente, é utilizado o método hidrometalúrgico devido à sua elevada eficiência, que pode atingir os 99% de recuperação (Kamberović et al., 2018; Masidiqov & Karshiboev, 2021; Wang & Friedrich, 2015; Xiong et al., 2022). Prevê-se que as BIL provenientes de veículos elétricos aumentem signifi-

cativamente. Alguns estudos têm-se focado em estimar a quantidade de resíduos de BIL através de valores de produção, venda e expectativas de vida previstas (Chang et al., 2009; Richa et al., 2014; Winslow et al., 2018). Winslow et al. (2018), estimou a massa total de BIL produzidas em 2016 para cada aplicação. No caso dos veículos elétricos, se todos os veículos produzidos cumprirem um ciclo de vida de 9 anos, seriam expectáveis cerca de 203 000 toneladas métricas de BIL a entrarem no fluxo de resíduos em 2025 (Winslow et al., 2018). Apesar da elevada quantidade de BIL utilizadas, apenas 29,5% da população as descarta de forma apropriada. Nos EUA, Europa e Austrália foi registado que 2% a 5% das BIL são recolhidas e recicladas (Dobó et al., 2023). Adicionalmente as BIL usadas também consistem em elevadas quantidades de metais, como Li, Al, Ni e Co, pelo que a sua recuperação e reciclagem dos mesmos é de elevada importância para a proteção dos recursos naturais e do ambiente (Dobó et al., 2023).

Devido às aplicações farmacêuticas, o Li é utilizado e encontrado nas águas residuais da indústria (Long et al., 1998). No entanto, a recuperação de Li deste efluente é menos frequente do que a reciclagem de BIL, devido à complexidade associada ao tratamento de águas residuais (Xiong et al., 2022). Um estudo realizado numa indústria farmacêutica fora da UE determinou que a descarga de águas residuais pode alcançar cerca de 500 000 m³/dia, com resíduos e emissões de cerca de 100 000 t/ano (Li & Li, 2015). Adicionalmente, outro estudo realizado sobre a recuperação de Li de águas residuais provenientes de uma indústria farmacêutica relatou uma concentração inicial de Li no efluente de $1\,252,8 \pm 13,5$ mg/L (Le et al., 2024).

2.3. Recuperação de lítio a partir de fontes secundárias

Os métodos tradicionais para a extração de Li de recursos líquidos baseiam-se em processos de evaporação, precipitação química e extração por solventes. A Tabela 5 sumariza técnicas utilizadas na recuperação de Li a partir de recursos secundários, bem como as suas respetivas recuperações.

Tabela 5 - Técnicas utilizadas na recuperação de lítio a partir de recursos secundários.

Recurso	Método	Produto final	Solventes/ácidos e bases adicionados	Temperatura (°C)	Tempo	Recuperação (%)	Referências
Efluente de BIL usadas	Extração por solventes	Li ₂ CO ₃	β -dicetona	25	6 min	>90	(Zhang et al., 2020)
	Precipitação	Li ₃ PO ₄	0,5 mol/L fosfato de sódio (Na ₃ PO ₄)	50	-	93	(Song & Zhao, 2018)

Recurso	Método	Produto final	Solventes/ácidos e bases adicionados	Temperatura (°C)	Tempo	Recuperação (%)	Referências
Efluente de BIL usadas	Técnicas de eletrodiálise	Li ₃ PO ₄	NaOH	60	2 h	95	(Y. Song & Zhao, 2018)
		Li ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	80	3 h	88	(Song & Zhao, 2018)
Salmoura de campo petrolífero	Precipitação	Li ⁺	AlCl ₃ e NaOH	35	6 h	76	(Knapik et al., 2023; Yang et al., 2012)
Efluente produzido por gás de xisto	Extração por solvente	Li ⁺	1,0 M de ácido di-(2-etil-hexil) fosfórico (D2EHPA) e 1,5 M de D ₂ EHPA e 0,3 M de tributilfosfato (TBP)	25	30 min	31	(Jang et al., 2017; Knapik et al., 2023)
	Precipitação adsorção-dessorção	Li ⁺	H ₂ TiO ₃ , Na ₂ CO ₃ (relação molar de 1,2:1)	30	48 h	54	(Jang & Chung, 2018; Knapik et al., 2023)

O processo de evaporação apresenta-se como uma tecnologia frequente, e que consiste em precipitar e cristalizar o Li₂CO₃ presente nos recursos. O processo de evaporação pode demorar entre 10 e 24 meses, e inclui uma segunda fase de purificação devido à presença de sais indesejáveis, como o NaCl, Mg(OH)₂, e MgCO₃ (Li et al., 2019). Por outro lado, o processo de precipitação química consiste na adição de cloreto de alumínio (AlCl₃) ou carbonato de sódio (Na₂CO₃) para induzir a precipitação do Li na forma de carbonato ($2LiCl + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaCl + Li_2CO_3$) ou aluminato ($3LiH + AlCl_3 \rightarrow 3LiCl + AlH_3$) (Duan et al., 2018; Vardanyan & Hruby, 2006).

O método de extração por solvente permite extrair seletivamente o Li na presença de iões metálicos, através da utilização de um agente quelante (Li et al., 2019). Um agente quelante, também designado de quelato, é uma substância que possui a capacidade de fixar iões metálicos e formar complexos (Richey, 1975). No entanto, este método só se aplica a salmouras com baixo teor em Mg²⁺/Li⁺ (rácio <10) (Yuan et al., 2021). Além disso, a adição de quantidades significativas de solvente pode gerar riscos de segurança nos equipamentos (corrosão) e a nível ambiental. Tal, tem alavancado o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para a extração de Li (Li et al., 2019).

A crescente produção de resíduos de Li veio acentuar a importância da reciclagem de recursos secundários como as BIL usadas e salmouras de campos petrolíferos, por exemplo (Baudino et al., 2022). As salmouras são geradas através da extração de óleo e gás, incluindo gás de xisto, e são consideradas como águas residuais da indústria de óleos e gás (Knapik et al., 2023).

A extração por solvente (ou extração líquido-líquido) é um método de separação de compostos com base na solubilidade relativa de duas fases imiscíveis. De forma geral, é adicionado um solvente para formar complexos orgânicos de Li que fiquem retidos na fase orgânica, enquanto os restantes metais se mantêm na solução aquosa (Knapik et al., 2023). Zhang et al. (2020) obtiveram valores de eficiência superiores a 90% para a extração por solvente (Tabela 5).

A extração de Li por precipitação foi testada em efluente de reciclagem de BIL. Inicialmente precipitam-se os íons metálicos indesejados (Al^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+}) de forma a aumentar a pureza da solução. Nesta etapa, o pH é ajustado a 12 e as perdas de Li são inferiores a 4%. Posteriormente, o Li é precipitado na forma de fosfato (Li_3PO_4), com rendimento de 93% a 50 °C. De forma a separar o Li, o Li_3PO_4 é dissolvido em ácido e introduzido como anólito num sistema ED com membranas de troca catiónica, através do qual se obtém um precipitado de Li_3PO_4 com 95% de eficiência. A solução purificada é sujeita a uma segunda separação, com adição de Na_2CO_3 , através do qual o Li_2CO_3 é separado com um rendimento de 88%, a 80 °C.

Yang et al. (2012) aplicaram a precipitação via AlCl_3 e NaOH às salmouras de campos petrolíferos. A adição destes compostos resulta na formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$, promovendo a precipitação do Li. Em seguida, o precipitado que contém Li é separado, e são fornecidas as condições necessárias para isolar o Li na forma de Li^+ . A eficiência de recuperação deste processo atingiu os 75,6% (Knapik et al., 2023; Yang et al., 2012).

A recuperação de Li foi também testada a partir do efluente produzido do gás de xisto (águas residuais hipersalinas geradas após fracturação hidráulica), através de extração por solvente (Jang et al., 2017). Jang et al. (2017) aplicaram a extração de solventes por duas fases, verificando uma extração total de 30,8%, e uma perda de Li de 25,1% na primeira fase do procedimento. Este processo apresenta limitações no que se refere ao volume elevado de solvente orgânico necessário durante o processo (Jang et al., 2017; Knapik et al., 2023). A aplicação de adsorventes à base de manganês (Mn) e titânio (Ti) foi igualmente testada. Jang & Chung (2018) estudaram a recuperação de Li através do método adsorção-dessorção por precipitação. A eficiência da adsorção alcançou os 96%, onde o processo de dessorção resultou numa recuperação de Li final de 54,4% (Jang & Chung, 2018; Knapik et al., 2023).

2.4. Processo electrodialítico

2.4.1. Princípios

O processo ED foi desenvolvido na Universidade Técnica da Dinamarca em 1992 e patenteado em 1995 (Jensen & Villumsen, 1995). Este processo funciona de forma semelhante à remediação eletrocinética, recorrendo à utilização de membranas de troca iónica, de separação seletiva.

O processo ED consiste na aplicação de uma corrente contínua de baixa densidade, que induz o movimento de contaminantes ou elementos presentes na amostra em direção aos compartimentos dos elétrodos. Os elétrodos são colocados em posições opostas, e entre cada compartimento introduz-se uma membrana de troca catiónica (MTC) ou membrana de troca aniónica (MTA), de forma a limitar a passagem de elementos em função da carga. Esta configuração promove a concentração de elementos nos compartimentos onde se encontram colocados os elétrodos, e a diluição do compartimento que contém a amostra inicial (Bazinet & Geoffroy, 2020; Jakobsen, 2004). A densidade de corrente elétrica aplicada na ordem dos mA/cm² resulta numa queda de tensão da ordem dos V/cm (Guedes et al., 2016).

O processo ED surge como um aprimoramento da remediação eletrocinética, capaz de remover metais pesados de solos e outras matrizes ambientais. As membranas de troca iónica permitem aumentar a eficiência da remoção, diminuindo o consumo de energia e promovendo estabilidade química ao processo numa ampla gama de pH (Gaspar, 2021). A Figura 5 apresenta um reator ED de 3 compartimentos (3C), na presença de uma MTA e de uma MTC.

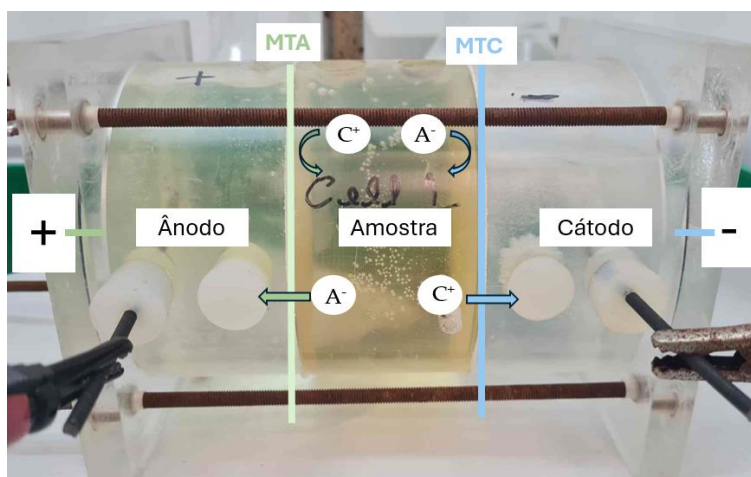


Figura 5 - Configuração de um reator electrodialítico com 3 compartimentos.
MTA – membrana de troca aniónica; MTC- membrana de troca catiónica.

A MTC entre o compartimento do cátodo e o central (onde a amostra é colocada), permite bloquear a passagem dos aniões que se encontram na amostra para o compartimento do

cátodo, deixando apenas passar cátions. Da mesma forma, a MTA aplicada entre o compartimento do ânodo e o compartimento central, promove o bloqueio da migração de cátions, deixando apenas passar os aniões que migram da amostra para o compartimento do ânodo (Almeida et al., 2015). A utilização de membranas de troca iônica permite aumentar a eficiência do processo. No entanto, as membranas devem apresentar boa condutividade, de forma a reduzir o consumo de energia e a manter uma estabilidade química adequada. É importante que as membranas sejam de um material com dilatação térmica baixa, uma vez que pode afetar a estabilidade, seletividade, e condutividade elétrica e hidráulica do processo (Zuo et al., 2012).

O reator ED pode apresentar diversas configurações, uma das quais envolve o uso de apenas dois compartimentos (2C). Nesta situação, a membrana de troca iônica a utilizar irá depender da natureza e comportamento do elemento (ou elementos) que se pretendem isolar. Na Figura 6 encontra-se representada uma configuração de reator 2C com MTC.

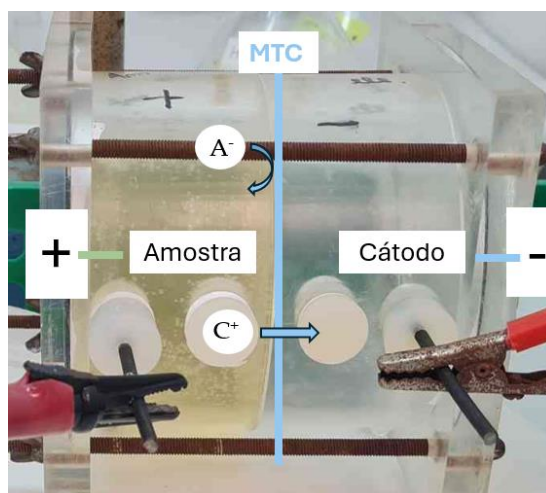
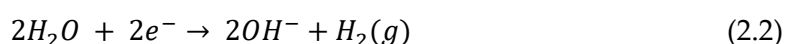
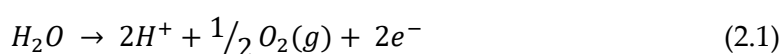


Figura 6 - Configuração de um reator electrodialítico com 2 compartimentos (MTC- membrana de troca catiônica).

2.4.2. Reações nos compartimentos

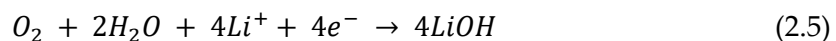
Durante o processo ED ocorrem diversos mecanismos e reações de transporte de eletrões. A reação mais importante é a eletrólise da água, resultante da indução de corrente elétrica nos elétrodos (Guedes et al., 2014). As Eq. 2.1 e 2.2 descrevem as reações que ocorrem no ânodo e no cátodo, respetivamente:



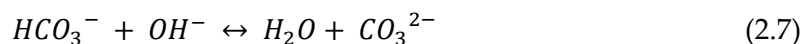
Alguns dos H^+ resultantes das reações no compartimento do ânodo conseguem atravessar a MTA e migrar para o compartimento do cátodo, diminuindo o pH no seu interior. Tal deve-se à permeabilidade da MTA, que não é 100% efetiva (Guedes et al., 2014). Durante o processo ED, podem ocorrer reações redox, como por exemplo a produção de cloro no compartimento do ânodo em casos que o sistema apresente elevado teor em cloretos, como demonstra a Eq. 2.3 (Magro et al., 2019):



A presença de certos elementos nas amostras pode potencializar a formação de complexos de Li durante o processo ED. A aplicação de membranas de troca iônica faz com que apenas espécies carregadas sejam capazes de migrar para os compartimentos adjacentes do reator ED (Jakobsen, 2004). Caso se formem complexos, com carga neutra, pode ocorrer a sua retenção no compartimento da amostra, dificultando o processo de separação dos elementos. O LiOH resulta da reação de Li com água e oxigênio, de acordo com a Eq. 2.5 (Zhang et al., 2022):



Na presença de CO_3^{2-} (Eq. 2.6 e 2.7) pode ocorrer uma reação com Li^+ , levando à formação de Li_2CO_3 (Eq. 2.8). A precipitação de cristais de Li_2CO_3 promove uma redução do pH e da condutividade no sistema (B. Han et al., 2020).



Além disso, a presença de Cl^- em elevadas concentrações pode gerar $LiCl$, de acordo com a Eq. 2.9 (Yuan et al., 2018):



2.4.3. Mecanismos de transporte

No processo ED existem três mecanismos de transporte principais: electromigração, electroosmose e eletroforese. Outros mecanismos de transporte poderão ocorrer, como a difusão (Ribeiro e Rodríguez-Maroto, 2006; Pinto et al., 2015).

Electromigração

Electromigração é o movimento de iões quando aplicada uma corrente elétrica. Os iões presentes movimentam-se na direção dos elétrodos de carga oposta. Os catiões deslocam-se em direção ao cátodo, eletrodo de carga negativa, enquanto os aniões se deslocam em direção ao ânodo, eletrodo de carga positiva. O fluxo de electromigração (J_m) é dado pela Eq. 2.10, onde, u representa a mobilidade iónica, c a concentração de espécies, e ϕ_e o gradiente de potencial elétrico (Ribeiro & Rodríguez-Maroto, 2006):

$$J_m = -uc\phi_e \quad (2.10)$$

Eletrosmose

Eletrosmose é o movimento de um líquido induzido pela aplicação de corrente elétrica. Este mecanismo de transporte é um dos maiores mecanismos de remoção de contaminantes orgânicos que não apresentem carga e/ou sejam facilmente dissociáveis (Pinto et al., 2015). O fluxo eletroosmótico é descrito pela Eq. 2.11, onde k_e representa a permeabilidade osmótica, c a concentração de espécies e ϕ_e o gradiente de potencial elétrico (Ribeiro e Rodríguez-Maroto, 2006):

$$J_{eo} = -k_e c \phi_e \quad (2.11)$$

Eletroforese

A eletroforese refere-se ao transporte de coloides ou partículas carregadas, sob a ação de um campo elétrico. No entanto, devido à baixa mobilidade das partículas, este processo não é considerado significativo (Han et al., 2021).

Eletrodialise

A eletrodialise é um processo de separação através de membranas, ocorrendo transporte de iões através de membranas seletivas semipermeáveis localizadas entre elétrodos. Este movimento é induzido pela presença de um campo elétrico estabelecido entre os elétrodos. Com a influência da diferença de potencial elétrico, os catiões migram para o compartimento do cátodo, deslocando-se facilmente pela MTC e, da mesma forma, os aniões migram para o compartimento do ânodo, através da MTA. Iões de cargas opostas às membranas ficam retidos nas mesmas, permitindo assim uma separação seletiva relativamente às cargas dos iões (Gmar & Chagnes, 2019; Song & Zhao, 2018; Thang et al., 2005).

Difusão

A difusão é um mecanismo de transporte que ocorre como consequência de um gradiente de concentração. O cálculo deste movimento, no caso de soluções livres, é baseado na primeira lei de Fick (Ribeiro et al., 2007). No caso de um meio poroso, é necessário corrigir o coeficiente de difusão devido aos efeitos de tortuosidade presentes em meios porosos. Tal pode diminuir o transporte em vários graus de magnitude (Almeida et al., 2015; Ribeiro et al., 2007). O fluxo de difusão nos solos pode ser calculado através da Eq. 2.12, onde D representa o coeficiente de difusão efetivo, e ∇_c o gradiente de concentração (Ribeiro e Rodríguez-Maroto, 2006):

$$J_d = -D \nabla_c \quad (2.12)$$

2.4.4. Influência do pH, condutividade e voltagem

O pH de uma solução pode influenciar a separação de metais. O pH afeta a carga da espécie metálica, promovendo alterações na seletividade e na velocidade de migração dos íons através das membranas de troca iônica. Um pH elevado pode resultar na precipitação de espécies metálicas, reduzindo a sua disponibilidade no meio. Um pH ácido tende a ser mais favorável para a lixiviação de metais, facilitando a mobilização dos mesmos (Arana Juve et al., 2022). De forma geral, quando o processo ED é aplicado a soluções que contêm metais pesados utilizam-se pH mais ácidos (Abou-Shady et al., 2012). Contudo, um estudo realizado com o objetivo de avaliar o efeito do pH na separação de Li e B, testou valores de pH, de 9,3, 10,3 e 12,3, onde o Li registou recuperações de 83,7%, 74,9%, e 73,6%, respectivamente (Bunani et al., 2017).

A condutividade elétrica é a capacidade que um certo material possui para conduzir corrente elétrica, normalmente medida em Siemens por metro (S/m). Matematicamente, a condutividade é descrita como o inverso da resistência, de acordo com a Eq. 2.13, na qual, L representa a condutividade elétrica e R a resistência.

$$L = \frac{1}{R} \quad (2.13)$$

Apesar de um sistema com maior intensidade de corrente aplicar uma maior força motriz, promovendo um aumento da velocidade de separação do processo, tal implica consumos energéticos superiores e uma maior possibilidade de danificação das membranas utilizadas (Arana Juve et al., 2022). Geralmente, o processo ED realiza-se a uma intensidade de corrente constante, uma vez que o consumo e eficiência energética são de interesse crítico. Através da lei de Ohm, é possível relacionar a voltagem com a intensidade de corrente. Na Eq. 2.14, R

representa a resistência (Ω), V a voltagem (V) e I a intensidade de corrente (A). A resistência no processo ED pode ser derivada da fricção criada pelo movimento de iões com as membranas e com a solução, bem como pela concentração de metais dissolvidos ou presença de impurezas, podendo variar consoante a amostra (Farrell et al., 2003).

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.14)$$

2.4.5. Adjuvantes

A aplicação de adjuvantes durante o processo ED pode promover um aumento da eficiência de separação de elementos em condições adequadas. Na seleção dos adjuvantes a aplicar, devem considerar-se fatores como os metais a extrair, a natureza da própria amostra e o tipo de eletrodo utilizado. Vários metais pesados são solúveis a pH baixo. Como tal, os ácidos minerais ou orgânicos podem agir como adjuvantes em certos casos (Pedersen, 2002).

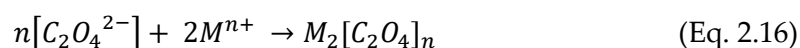
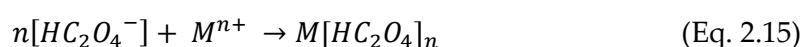
HCl

O HCl é um ácido mineral forte, com valores de pKa de -5,1 a -7,4, e é frequentemente utilizado em investigação e na indústria, nomeadamente em processos de lixiviação (Ropp, 2013; Trummal et al., 2016). Trummal et al. (2016) estudou a acidez de ácidos fortes em água e dimetilsulfóxido, no qual obteve uma estimativa de -5,9 para o pKa de HCl. Adicionalmente, McGrath et al. (2013) realizou um estudo sobre a dissociação de HCl em água, obtendo um valor experimental de pKa de -6,1. Este adjuvante apresenta uma elevada taxa de lixiviação e baixo custo (Rui et al., 2021). O HCl é um composto estável e utilizado para a decomposição de matrizes inorgânicas (Müller et al., 2014; National Center for Biotechnology Information, 2024a). Apresenta algumas vantagens comparativamente a outros adjuvantes. É mais fácil de manusear que o ácido fluorídrico (HF) e forma compostos com solubilidade superior ao Li_2SO_4 (25.7 g/100 mL 25 °C), resultante da lixiviação por H_2SO_4 , como por exemplo LiCl (84,5 g / 100 g a 25 °C) (Rui et al., 2021, ChemicalBook, 2024) .

Estudos sobre a eficiência da aplicação de HCl para extração e lixiviação de metais têm sido desenvolvidos. Guo et al. (2016) obtiveram uma eficiência máxima de extração de Li de 99,4% de materiais do ânodo de BIL usadas, através da aplicação de uma extração por micro-ondas com adição de HCl a 3 mol/L e um rácio de 1:50 g/ml, durante 90 min e a 80 °C (Guo et al., 2016). Margarido et al. (2014) estudaram a extração de Li de para obtenção de Li em formas solúveis. Tal foi realizado através de um tratamento metalúrgico, iniciando por calcinação, seguida de digestão com ácido e lixiviação. Durante a etapa de lixiviação, verificou-se que elevando a concentração de HCl utilizado de 1,4 mol/L para 8,2 mol/L, a eficiência de lixiviação de Li aumentava de 50% para 85% (Margarido et al., 2014).

Ácido Oxálico

O ácido oxálico é o ácido mais forte dos ácidos orgânicos, apesar de ser considerado mais fraco do que os ácidos inorgânicos tradicionais (Verma et al., 2020). O ácido oxálico apresenta uma dissociação em duas fases ($pK_{a1} = 1,3$ e $pK_{a2} = 4,3$) e é considerado um bom lixiviante e redutor (Çalışkan & Zool, 2000; Kumar et al., 2019; Rouquette et al., 2023). A utilização deste ácido tem crescido nos últimos anos, devido ao seu baixo custo, viabilidade comercial, abundância e fácil manuseamento (Amenaghawon et al., 2024). Numa primeira fase, o ácido oxálico dissolve os óxidos metálicos em solução, cf. Eq. 2.15. Após reagir com os íons metálicos, forma complexos de oxalatos metálicos (Eq. 2.16).



O Li forma um oxalato simples solúvel quando reage com o íon oxalato. Assim, o Li pode ser dissolvido utilizando ácido oxálico em condições otimizadas. Ao contrário da maior parte dos restantes íons metálicos, o Al também é solúvel com o ácido oxálico (Rouquette et al., 2023). Rouquette et al. (2023) realizaram um estudo sobre a lixiviação seletiva de Li com ácido oxálico. A lixiviação foi realizada com BIL usadas, as quais foram desmanteladas e fracionadas até consistirem numa fração inferior a 500 μm . Posteriormente, este material foi submetido a um processo de lixiviação no qual os parâmetros utilizados foram 60 °C, 60 min, e 0,6 mol/L de ácido oxálico na relação sólido-líquido fixa de 50 g/L. Os autores observaram uma recuperação de Li de 98,8% e de 100% de Al, demonstrando-se necessária uma purificação posterior (Rouquette et al., 2023).

2.4.6. Recuperação electrodialítica de matérias-primas críticas

O processo ED tem demonstrado um papel importante na recuperação de diversas MPC, bem como elementos ou contaminantes indesejados em amostras. A Tabela 6 resume estudos que testaram a aplicação do processo ED para recuperar MPC, apresentando os parâmetros e as condições chave aplicadas. Entre estes parâmetros encontram-se descritas as MPC recuperadas, os recursos secundários ao qual o processo ED foi aplicado, as configurações do reator e as membranas de troca iónica utilizadas, a duração e intensidade de corrente definida, os reagentes adicionados e o rácio sólido-líquido, caso aplicável. Especificou-se também o conteúdo de cada um dos compartimentos. De notar que certos estudos foram realizados com mais do que uma condição, pelo que os valores se encontram separados por "/". A taxa de recuperação apresentada para cada estudo corresponde à recuperação mais elevada observada, e as condições associadas encontram-se destacadas a **negrito**.

Tabela 6 - Recuperação de matérias-primas críticas através de tecnologia de base elétrica.

MPC/ Recuperações	Recurso Secundário	Configuração do reator ED	Membrana(s)	Duração	Corrente aplicada	Reagentes adicionados	Rácio L:S	Compartimento central	Compartimento do ânodo	Compartimento do cátodo	Referência
As (60%), Cu (1%), Sn (0%) e W (0%)	Lama de resíduos mineiros	2C	MTA/MTC	8/14 dias	50/100 mA	-	9	-	Amostra /0,01 mol/L NaNO ₃	Amostra/ 0,01 mol/L NaNO₃	(Almeida et al., 2021)
As (63%), Cu (13%), Sn (10%) e W (13%)		3C	MTA e MTC	5 dias	100 mA	Água de salmoura		Lama de resíduos mineiros + água de salmoura	0,01 mol/L NaNO ₃	0,01 M NaNO ₃	(Almeida et al., 2021)
Li (62%), Co (33%)	LiCoO ₂	3C	MTC	6 dias	50 mA	HCl 0,1 M	200	Partículas de Li-CoO ₂ em HCl 0,1 M	0,1 mol/L HNO ₃	0,1 mol/L HCl	(Cerrillo-Gonzalez et al., 2020)
Co (51%)	Carboneto de tungstênio-cobalto (WC-Co)	2C	MTC	1 dia	100/150/ 200 mA	HNO ₃ 0.19 M, e Na ₂ SO ₄ (0.1 M)	1:10 (massa: volume)	-	WC-Co + HNO ₃ 0.19 mol/L, e Na ₂ SO ₄ (0.1 M)	Na ₂ SO ₄ (0,1 mol/L), com HNO ₃ (50 % de água).	(Guedes et al., 2024)
Zn (53%), P (68%)	Efluente de ETAR	3C	MTA e MTC	1 dia	100 mA	-	-	Efluente de ETAR	0,01 mol/L NaNO ₃	0,01 mol/L NaNO ₃	(Ebbers et al., 2015)
Ni (82,34%)	Revestimento de Ni eletrolítico usado	2C	MTA	3 h	3,5 mA/cm ²	-	-	-	100 mL de solução 20 g/L de Na ₂ SO ₄	100 mL de revestimento de Ni eletrolítico e diluído	(Yan et al., 2022)
Li (32,69 %)	Lixiviado de BIL usadas	3C	MTA e MTC	2 h	15 V	-	-	Lixiviado de BIL usadas e água desionizada	Solução de NaSO ₄ a 2,4% em peso	Solução de NaSO ₄ a 2,4% em peso	(Xing & Srinivasan, 2023)
Cr (97,9%), Ni (97,1%)	Soluções-modelo de Cr (VI) e Ni (II)	3C	MTC e MTA	1,5 h	25 V	Na ₂ SO ₄	-	Soluções-modelo de Cr (VI) e Ni (II)	Água destilada (pH ajustado a 3 com H ₂ SO ₄)	Água destilada (pH ajustado a 3 com H ₂ SO ₄)	(Kırmızı & Karabacakoglu, 2023)

Verifica-se um foco na recuperação de arsénio (As), Cu, Co, Li e Zinco (Zn). Vários estudos foram realizados com recursos secundários, como efluentes de ETAR, lixiviados de BIL em fim-de-vida e lamas de resíduos mineiros. Alguns autores, como Kırmızı & Karabacakoglu (2023), utilizaram soluções químicas para simular artificialmente os recursos secundários. As recuperações mais elevadas ocorreram durante a recuperação de Cr e Ni, atingindo 97,9% e 97,1%, respetivamente (Kırmızı & Karabacakoglu, 2023). Pelo contrário, a taxa de recuperação mais baixa verificou-se para o caso do Li (32,69%) (Cerrillo-Gonzalez et al., 2023), enfatizando a necessidade de otimização deste tipo de processos para aumentar a recuperação deste elemento.

No que se refere à configuração dos reatores ED, utilizaram-se reatores 2C e 3C. As eficiências obtidas não demonstraram ser afetadas pela configuração dos reatores. Nos ensaios realizados com mais do que uma condição, as extrações mais elevadas (As com 60% e Co com 51%) encontraram-se associadas a aplicações de corrente de maior intensidade (100 mA e 200 mA) ou a durações de ensaio superiores, de 14 dias (Almeida et al., 2021; Guedes et al., 2024).

Os eletrólitos utilizados durante os processos ED são múltiplos, tais como soluções de nitrato de sódio (NaNO_3), ácido nítrico (HNO_3), ácido clorídrico (HCl), sulfato de sódio (Na_2SO_4) e água destilada com outras soluções, com ajustes de pH a 3 com H_2SO_4 . A seleção de NaNO_3 e Na_2SO_4 demonstrou ser a mais consensual. Entre os trabalhos consultados, a recuperação máxima obtida com NaNO_3 foi de 68% para o P, enquanto o valor máximo registado com Na_2SO_4 foi de 82% para o Ni, tendo Na_2SO_4 atingido um valor de recuperação mais elevado. No entanto, além da diferença de eletrólitos, a configuração do reator, corrente aplicada, duração dos ensaios e elemento recuperado não foram os mesmos. Como tal, a eficácia do eletrólito deve de ser analisada caso a caso.

2.4.7. Produção de hidrogénio

O processo ED tem demonstrado resultados promissores na separação de substâncias de matrizes ambientais. No entanto, uma das desvantagens é o elevado consumo energético, em particular quando se utiliza agitação. Um reator ED 3C a 100 mA pode apresentar consumos de cerca de 0,0024 kWh e 0,0026 kWh, enquanto reatores a operar a intensidades de corrente de 50 mA podem consumir entre 0,0013 kWh e 0,0015 kWh (Almeida et al., 2020; Magro et al., 2019).

Contudo, durante o processo ED, é produzido H_2 inerentemente no compartimento do cátodo, devido à eletrólise da água (Eq. 2.2). Esta produção pode apresentar-se como uma potencial fonte de energia, permitindo reduzir os custos associados ao processo. De forma

geral, os reatores ED são concebidos para permitir que os gases sejam libertados para a atmosfera, minimizando a pressão no interior do reator. Assim, a captura de H_2 não é habitualmente implementada durante o processo de tratamento. No entanto, foi testada a possibilidade de recuperar o H_2 produzido no compartimento do cátodo para alimentar uma célula de combustível de membrana de troca protónica (CCMTP), gerando energia elétrica (Magro et al., 2019). Estas células são capazes de converter e armazenar a energia química contida no H_2 , transformando-a em energia elétrica eficientemente, embora o seu desempenho dependa das propriedades das membranas de troca protónica (Teixeira et al., 2020).

Magro et al. (2019) testaram a produção e grau de pureza do H_2 a partir do tratamento ED de água salgada, efluente resultante do processo de tratamento de água residual e frações rejeitadas da atividade mineira. No que se refere à pureza do H_2 capturado, os autores verificaram uma pureza máxima de 90,4% de H_2 para o efluente, e mínima de 72,4 % para os resíduos da atividade mineira, em % (p/p), ou seja, expressa em g de soluto por 100 g de solução. Em % (mol/mol), a pureza do H_2 foi mais elevada, variando entre 99,26% e 97,41% para as mesmas amostras, respetivamente. Esta prova de conceito estimou que é possível reduzir aproximadamente 7% dos custos totais do processo (Magro et al., 2019).

Almeida et al. (2020) analisaram a produção e pureza do H_2 gerado pela aplicação do processo ED a efluente de ETAR, lamas de ETAR e suspensões de resíduos de minas. As purezas de H_2 obtidas variaram entre 33% para as lamas e 71% para as suspensões de resíduos de minas com efluente. No que se refere à possibilidade de produção de energia, estimaram que pode suprir cerca de 5% a 8 % da energia requerida pelo processo ED.

2.5. Técnicas analíticas

2.5.1. Espectrometria de emissão atómica por plasma indutivamente acoplado

A espectrometria de emissão atómica (EEA) por plasma indutivamente acoplado é uma técnica de emissão espectroscópica baseada no princípio de que cada elemento químico, quando excitado, emite comprimentos de onda específicos. Assim, através da identificação dos comprimentos de onda emitidos, é possível determinar qual a composição das amostras analisadas (Murray et al., 2000). A EEA tem a capacidade de registar simultaneamente diversos espectros de elementos vestigiais, desde que não se sobreponham num comprimento de onda característico. A seleção adequada dos comprimentos de onda permite que o grau de interferência seja mínimo (Melville et al., 2014).

A intensidade da energia emitida num determinado comprimento de onda é diretamente proporcional à concentração desse elemento, possibilitando a quantificação da sua presença na amostra analisada. Esta técnica é apenas aplicável a soluções e efluentes líquidos, sendo que os equipamentos utilizados não se encontram adaptados para a análise de amostras sólidas (Murray et al., 2000). A EEA é amplamente utilizada para medir a concentração ou presença de elementos vestigiais em amostras e utilizada em variados testes ambientais (Melville et al., 2014).

2.5.2. Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa foi inventada por Martin e James em 1952, e tornou-se numa das técnicas analíticas mais importantes e com diversas aplicações na química atualmente. O método baseia-se na separação de iões em função das suas interações entre a fase móvel (fase gasosa), e a fase estacionária (geralmente uma resina com grupos funcionais carregados) (Bartle & Myers, 2002; Jackson, 2000; Schäfer et al., 2023). Os iões movem-se através de colunas com resina no seu interior e, dependendo da sua afinidade com a mesma, movem-se a velocidades diferentes. A interação dos iões entre si, com base nas suas cargas e tamanhos, também proporciona a sua separação. Quanto menor for a afinidade de um ião à coluna, mais rapidamente estes se movem através dela (Jackson, 2000). Na saída da coluna encontra-se um detetor que monitoriza a composição do fluxo de gás à medida que este sai da coluna com os componentes separados. A cromatografia gasosa pode ser aplicada à análise de misturas, que contêm compostos com pontos de ebulição desde perto de zero até mais de 700 K (Bartle & Myers, 2002).

A cromatografia gasosa, atualmente, é um método analítico padrão que sustenta a investigação, o desenvolvimento e o controlo de qualidade em muitas indústrias, especialmente no fabrico de produtos petroquímicos e na análise ambiental, de contaminantes alimentares, de resíduos de drogas e forense (Bartle & Myers, 2002).

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Amostras

Durante o presente trabalho foram testadas quatro amostras distintas: (1) efluente de reciclagem de baterias de Li (EBL); (2) solvente orgânico de indústria farmacêutica (SO); (3) lixiviado de resíduo de liga metálica Al/Li (LLM) e; (4) lixiviado de resíduos de minas (LRM). Todas as amostras foram fornecidas pelos parceiros do projeto RELiEF.

Precedente à obtenção das amostras, LLM e LRM foram submetidas a um processo de extração realizado por parceiros do projeto RELiEF. O método aplicado foi a digestão ácida assistida por micro-ondas, sendo as condições do processo informação confidencial do projeto.

3.2. Ensaaios laboratoriais

Os ensaios laboratoriais foram realizados com recurso ao processo ED, testando o desempenho da remoção de Li das diferentes amostras. Testaram-se diferentes intensidades de corrente (50 mA e 100 mA), diferentes tempos de operação (24 h e 48 h) e adição de ácidos para neutralização de amostras, nomeadamente HCl e ácido oxálico, permitindo assim compreender quais as condições mais adequadas para melhorar a recuperação de Li dos recursos secundários estudados. A Tabela 7 sistematiza os ensaios laboratoriais realizados, assim como as respetivas condições. Os ensaios foram executados em duplicado, com exceção das amostras LRM e LLM, por limitações em termos de quantidade de amostra disponível. No total foram realizados 24 ensaios laboratoriais com o processo ED. As amostras LLM e LRM foram estudadas de forma preliminar, no seguimento do trabalho realizado por Branco (2024).

Tabela 7 - Ensaios realizados para recuperar lítio através do processo electrodialítico (2C – reator com 2 compartimentos; 3C – reator com 3 compartimentos).

Código	Configuração do reator ED	Amostra	Adjuvante	Duração (h)	Intensidade de corrente (mA)
A3.24	3C	SO	-	24	50
A3.24'		SO	-	24	100
A3.48		SO	-	48	50
A3.48'		SO	-	48	100
A3.48'b		SO	HCl	48	100
A3.48'c		SO	Ácido oxálico	48	100
B3.24		EBL	-	24	50
B3.24'		EBL	-	24	100
B3.48		EBL	-	48	50
B3.48'		EBL	-	48	100
D3.48'		LLM	-	48	100
E3.48'		LRM	-	48	100
A2.24	2C	SO-MTC	-	24	50
A2.24'		SO-MTC	HCl	24	100
A2.48		SO-MTC	HCl	48	50
A2.48'		SO-MTC	HCl	48	100
B2.24		EBL	-	24	50
B2.24'		EBL	-	24	100
B2.48		EBL	-	48	50
B2.48'		EBL	-	48	100
C2.24		SO-MTA	HCl	24	50
C2.24'		SO-MTA	HCl	24	100
C2.48		SO-MTA	HCl	48	50
C2.48'		SO-MTA	HCl	48	100

Nos ensaios realizados com neutralização (HCl e ácido oxálico), para cada adjuvante foi realizado um teste, prévio aos ensaios, para determinar a proporção amostra/ácido a utilizar na mistura. Para o HCl, determinou-se um rácio de 3,5, o que equivale a uma mistura de 390 mL de amostra e 110 mL de HCl, perfazendo os necessários 500 mL para a realização dos ensaios com réplica. No caso do ácido oxálico, determinou-se um rácio de 5,6, equivalendo a 418 mL de amostra e 74,5 g de ácido oxálico. A seleção dos ácidos teve por base as características de ambos os ácidos, sendo ambos considerados ácidos fortes, bem como na consulta de artigos e estudo previamente realizados por variados autores com resultados positivos. Adicionalmente, com esta seleção permite testar o comportamento da amostra na presença de um ácido mineral e de um ácido orgânico. Para o ensaio conduzido na presença do ácido oxálico, uma vez que se encontra no estado sólido, foi necessário incluir agitação de forma a homogeneizar a amostra.

Os reatores ED utilizados são constituídos por células de acrílico XT (RIAS A/ S, Roskilde, Denmark) que variaram em configuração, 2 (2C) ou 3 compartimentos (3C), sendo os compartimentos separados por MTC e/ou MTA. Os compartimentos utilizados apresentam um diâmetro interno de 8 cm e um comprimento de 5 cm cada, perfazendo um comprimento total de 10 e 15 cm, para os reatores 2C e 3C, respetivamente.

No reator 2C, os dois compartimentos encontram-se separados por uma membrana de troca iónica (catiónica ou aniónica). Na configuração 3C, a MTC separou o compartimento central do compartimento do cátodo e a MTA a amostra do compartimento do ânodo. As membranas de troca iónica utilizadas foram as seguintes: MTC (CR67, MKIII, Blank) e MTA (AR204 SZRA B02249). Os eléctrodos inertes utilizados como ânodo e como cátodo são constituídos por uma mistura de óxidos com Ti, com um diâmetro de 3 mm e um comprimento de 50 mm (Bergsøe Anti Corrosion A/S, Herfølge, Denmark). Como catolito e anolito, utilizou-se uma solução de NaNO_3 a 0,02 mol/L. Para manter uma intensidade de corrente constante ao longo do tempo, utilizou-se uma fonte de alimentação E3612A (Hewlett Packard, Palo Alto, USA). Na Figura 7 encontram-se as representações esquemáticas das configurações dos reatores utilizados durante os ensaios laboratoriais.

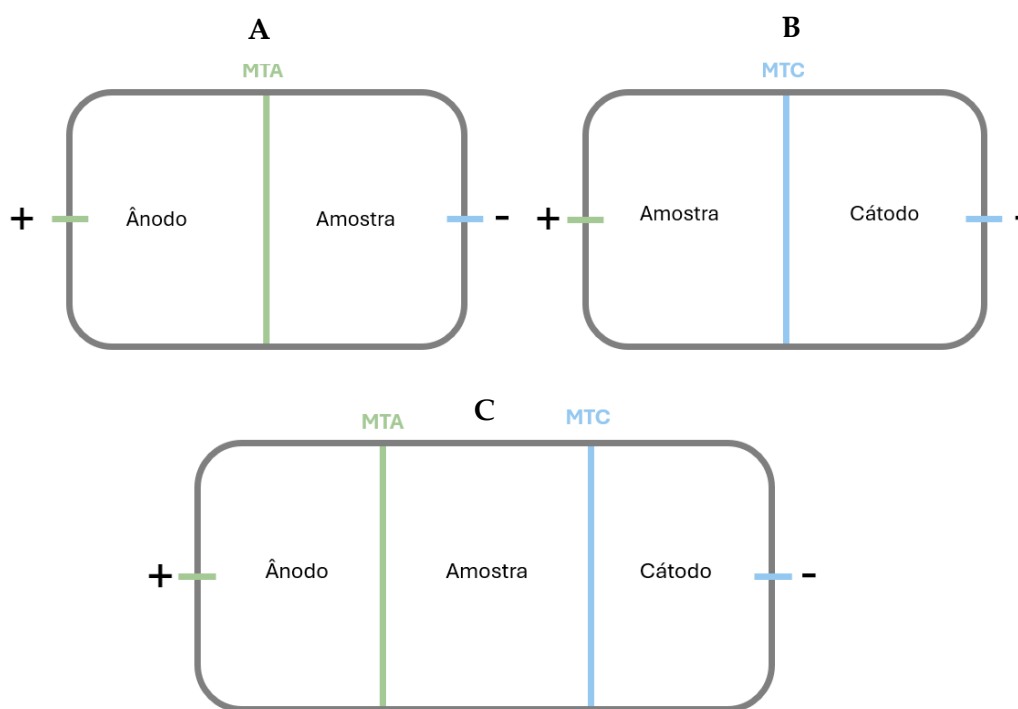


Figura 7 - Esquema das configurações dos reatores electrodiálíticos 2C (A e B) e 3C (C).
MTA – membrana de troca aniónica; MTC - membrana de troca catiónica.

A voltagem (V), o pH e a condutividade (mS/cm) foram medidos duas vezes por dia, ao longo dos ensaios. As medições de pH e condutividade foram realizadas através de sensores da Hanna Instruments, com um medidor multiparâmetros edge® - HI2020-02 (Hanna Instruments, 2024b), e um Medidor edge® - HI2003-02 (Hanna Instruments, 2024a), respetivamente.

Além disso, realizou-se a recolha de amostras de eletrólito (5 mL) a cada 24 h, de forma a analisar a concentração de Li ao longo do tempo, e outros elementos presentes, como o P, o Na, o K e o Al. No final de cada ensaio, as membranas de troca iónica e os eléctrodos foram submersos em soluções de HNO_3 , com concentrações de 1 mol/L e 5 mol/L, respetivamente, durante 24 h, de forma a dessorver quaisquer elementos que possam ter ficado retidos. Na Figura 8 encontram-se os eléctrodos e as membranas após um ensaio ED. Estas componentes são submersas em soluções com HNO_3 , armazenadas em placas de Petri de vidro e celadas com película de laboratório Parafilm M® (Neenah, Wisconsin), evitando que o conteúdo evapore.

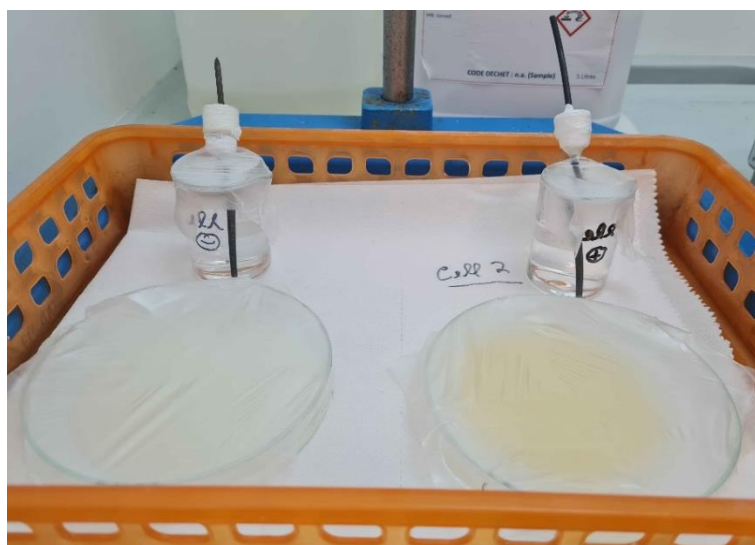


Figura 8 - Membranas de troca iónica e eléctrodos submersos em HNO_3 .

Posteriormente, os volumes de ácido utilizados para cada membrana e eléctrodo foram medidos, recolheram-se as amostras, e as mesmas foram enviadas para análise em EEA, no laboratório LAQV-REQUIMTE. Os resultados das análises por EEA foram obtidos em mg/L para todos os componentes analisados.

3.3. Cálculos

A quantidade de Li foi determinada para os vários componentes do reator: amostra, eletrólitos, membranas e eléctrodos. Para determinar o valor em massa de Li (mg) contido em cada amostra analisada, foi aplicada a Eq. 3.1:

$$Li \text{ (mg)} = Volume \text{ (L)} \times Concentração \text{ de Li (mg/L)} \quad (3.1)$$

Para o catolito, anolito e amostras, foi medido e registado o volume contido em cada um dos compartimentos no final do ensaio. No caso dos eléctrodos e das membranas, mediu-se o volume de solução de HNO_3 onde os componentes foram submersos. Para a determinação da

distribuição de Li, em percentagem, nos vários componentes do reator ED, foi aplicada a Eq. 3.2, onde $Li_{secção}$ representa a massa de Li (mg) medida numa determinada secção do reator ED e Li_{total} representa o somatório da massa de Li (mg) medida no interior do reator ED.

$$Li (\%) = \frac{Li_{secção} (mg)}{Li_{total} (mg)} \times 100 \quad (3.2)$$

No caso dos ensaios realizados durante 48 h foi calculada a percentagem de Li recuperada em função do tempo, através da Eq. 3.3:

$$Variação de Li (\%) = \frac{Li_{pt} (mg)}{Li_{máx} (mg)} \times 100 \quad (3.3)$$

onde o Li_{pt} representa a massa de Li medida no eletrólito num determinado tempo (mg), e $Li_{máx}$ a quantidade máxima de Li medido no eletrólito durante o processo ED (mg).

3.4. Produção de Hidrogénio

A pureza do H_2 inerentemente produzido durante o processo ED foi analisada. Para tal, as características do ensaio mantiveram-se semelhantes às descritas no capítulo 3.2, utilizando-se uma configuração 3C e intensidade de corrente de 100 mA, de acordo com Magro et al. (2019).

O H_2 produzido no compartimento do cátodo foi recolhido para um saco de amostragem Tedlar ($V = 600$ mL), através de uma ligação ao respiradouro de saída do compartimento com um tubo. O conteúdo do saco foi analisado por cromatografia gasosa com detetor de condutividade térmica, para determinar a pureza do H_2 produzido. No total foram realizados dois testes preliminares de H_2 , com EBL e SO. Na Figura 9 apresenta-se o sistema utilizado para coletar o H_2 produzido durante o ensaio ED.

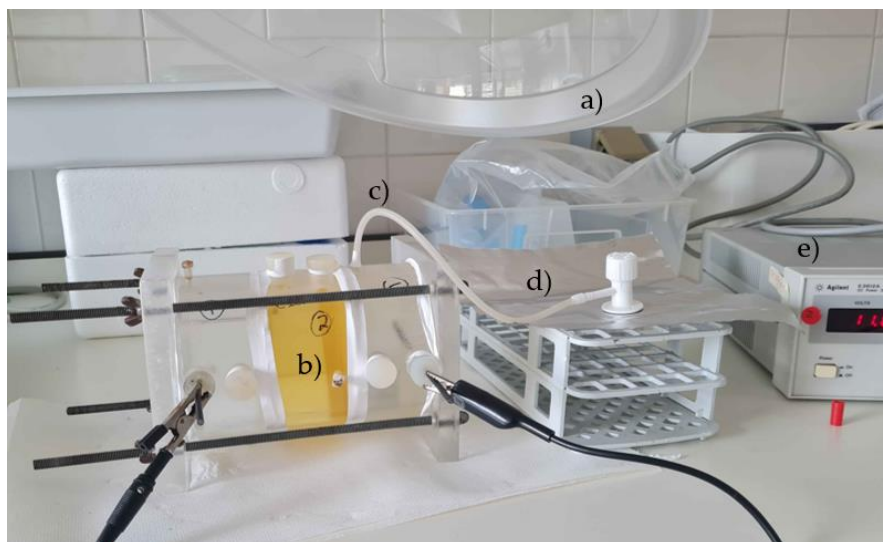


Figura 9 - Ensaio de captura de H_2 para a amostra de solvente orgânico. a) Sistema de extração portátil; b) reator electrodiálítico; c) tubo; d) saco de amostragem Tedlar e; e) fonte de alimentação.

3.5. Gestão dos resíduos

Durante os ensaios laboratoriais, os resíduos gerados foram armazenados num recipiente adequado a resíduos ácidos para posterior descarte. Os resíduos foram identificados com o código LER 06 01 06*, referente a 'Outros ácidos', considerando uma mistura de HNO_3 , HCl e ácido oxálico. Esta categoria de resíduos é identificada como uma entrada absoluta de resíduos perigosos (Abs.RP), que diz respeito a resíduos que são sempre classificados como perigosos.

3.6. Consumo energético

Os requisitos de energia necessários durante o processo ED são frequentemente menores durante o tratamento de matrizes líquidas, em comparação com amostras sólidas. Tal, deve-se ao facto de os valores de condutividade das amostras serem mais elevados, exigindo menos energia para as reações de eletrólise (Almeida et al., 2020). Em matrizes líquidas, nem sempre é necessária a aplicação de agitação elétrica. Neste sentido, a energia consumida apenas se encontra associada à energia elétrica do gerador de corrente.

No presente estudo, os ensaios foram realizados a uma intensidade de corrente constante de 50 mA e 100 mA. A energia aplicada pela fonte de corrente contínua pode ser calculada através da Eq. 3.4, onde E é a energia consumida (kWh), U_c é a voltagem média da célula (V), I representa a intensidade de corrente (A), e t o tempo final em horas (Tran & Drogui, 2013).

$$E = \frac{U_c \times I \times t}{1000} \quad (3.4)$$

Para estimar as emissões de CO₂ emitidas para a atmosfera, e analisar o impacto da energia consumida, considerou-se um fator de conversão de 0,23314 kg CO₂/kWh (Almeida, et al., 2021). Excepcionalmente, durante um ensaio, foi necessária a aplicação de um agitador elétrico para garantir que a mistura permanecia em suspensão durante o tratamento ED. A potência (W) associada ao consumo energético do agitador foi calculada através da Eq. 3.5. Na Eq. 3.5, o T representa Torque (Nm), e f (r.p.m) representa o número de rotações por minuto. O resultado é obtido em W, pelo que para converter esta potência em consumo de energia (kWh), o valor obtido foi multiplicado pelo tempo de funcionamento, em horas (Branco, 2024). Derivado das características do modelo, foi utilizado um Torque de 0,4 Nm (Heidolph Instruments, 2024).

$$P = T \times \pi \times \frac{f}{30} \quad (3.5)$$

Adicionalmente, para o cálculo dos custos associados ao consumo energético foram consideradas as seguintes taxas: (1) imposto especial de consumo de eletricidade (IEC) a 0,001 €/kWh; (2) taxa de exploração da Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG) a 0,07 €/mês; (3) contribuição para o audiovisual (CAV), com 6% IVA, a 3,021 €/mês e; (4) IVA, o qual foi considerado de 23% associado à categoria de energia a estrutura comercial (DGEG, 2024; EDP, 2024). Para as taxas mensais foram considerados cinco meses, associado ao tempo total de realização dos ensaios laboratoriais.

3.7. Análise estatística

Para validar os resultados obtidos, realizou-se uma análise estatística para determinar as diferenças estatísticas significativas entre ensaios. A análise estatística foi realizada com recurso ao software GraphPad Prism (versão 10.3.1.509). Aplicou-se o teste *one-way ANOVA* e o teste de Tukey, com análise de variância simples, a um nível de confiança de 95% (*p value* < 0,05) de forma a perceber quais as diferenças estatísticas entre as amostras e entre as configurações de reator ED utilizadas. As diferenças estatísticas significativas entre ensaios foram determinadas para os resultados de recuperação de Li (%) de acordo com as seguintes condições: (1) ensaios com a mesma configuração, amostras diferentes e; (2) ensaios com a mesma amostra, configurações diferentes. Os lixiviados LLM e LRM não foram consideradas na análise estatística, uma vez que apenas se realizou um teste preliminar para cada amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização inicial das amostras

Para analisar a eficiência dos procedimentos aplicados, realizou-se uma caracterização inicial das amostras consideradas. Neste sentido, mediram-se os valores de pH e condutividade através de sensores. Além disso, foi analisada e quantificada a presença dos elementos Al, K, Li, Na e P, através de EEA. A Tabela 8 sistematiza os resultados referentes à composição inicial de cada uma das amostras.

Tabela 8 - Caracterização inicial das amostras em estudo.

Parâmetro	Unidades	SO	EBL	LLM	LRM
pH amostra	-	$13,53 \pm 0,03$	$13,06 \pm 0,07$	$0,44 \pm 0,00$	$0,70 \pm 0,01$
EC amostra	<i>mS/cm</i>	$>200,00 \pm 0,00$	$43,29 \pm 0,92$	$>200,00 \pm 0,00$	$159,05 \pm 0,35$
Al	<i>mg/L</i>	$0,77 \pm 0,21$	$5,74 \pm 0,16$	$724,11 \pm 0,57$	$2534,51 \pm 13,73$
K	<i>mg/L</i>	$56,32 \pm 9,16$	$62,70 \pm 2,48$	$162,70 \pm 0,43$	$591,78 \pm 3,97$
Li	<i>mg/L</i>	$4\,028,40 \pm 1\,150,77$	$1796,02 \pm 60,35$	$19,94 \pm 0,41$	$67,31 \pm 4,39$
Na	<i>mg/L</i>	$82\,452,08 \pm 36\,523,74$	$229,65 \pm 147,63$	$386,08 \pm 3,84$	$177,35 \pm 3,80$
P	<i>mg/L</i>	$0,32 \pm 0,27$	$23,56 \pm 1,32$	$1,86 \pm 0,03$	$173,25 \pm 2,60$

O SO e o EBL apresentam um valor de pH extremamente alcalino ($13,53 \pm 0,03$ e $13,06 \pm 0,07$, respetivamente), resultante de elevadas quantidades de NaOH, o qual é considerado uma base forte. Pelo contrário, LLM e LRM, apresentaram um pH inicial ácido ($0,44 \pm 0,00$ e $0,70 \pm 0,01$, respetivamente), atribuído ao método de extração aplicado pelos parceiros do projeto (digestão ácida assistida por micro-ondas). As diversas amostras verificaram valores de

condutividade elevados ($> 43,29 \pm 0,92$ mS/cm), garantindo assim a passagem de corrente durante o processo ED. No caso do SO, a condutividade é superior a 200 mS/cm. Além disso, verificou-se uma quantidade de Na ($159\,683,61 \pm 113\,219,87$ mg/L) bastante elevada em relação aos restantes elementos. O Li foi o segundo elemento com maior presença ($7\,751,74$ mg/L), tendo os restantes revelando um peso mínimo na constituição total (0,03%).

O EBL, à semelhança do SO, também apresenta Na ($229,65 \pm 147,63$ mg/L) e Li ($1\,796,02 \pm 60,35$ mg/L) em grande quantidade, não apresentando, no entanto, uma discrepância tão elevada entre eles. A sua condutividade também se revelou a mais baixa das amostras analisadas ($43,29 \pm 0,92$ mS/cm). Ambos os lixiviados revelaram uma condutividade superior a 200 mS/cm (LLM) e $159,05 \pm 0,35$ mS/cm (LRM). No que se refere à presença de elementos, ambos os lixiviados apresentaram Al em abundância. O Al em LRM = $2\,534,51 \pm 13,73$ mg/L e em LLM = $724,11 \pm 0,57$ mg/L. Ao contrário de SO e EBL, a presença de Li é menor, apresentando uma concentração de Li de $19,94 \pm 0,41$ mg/L e $67,31 \pm 4,39$ mg/L, para LLM e LRM, respetivamente. A caracterização inicial das amostras, nomeadamente referente à concentração de Li, permite fornecer uma perspetiva sobre o potencial de recuperação de Li. Concentrações mais elevadas de Li tendem a proporcionar recuperações de magnitudes mais altas (Murphy & Haji, 2022).

4.2. Reator electrodiálítico com 3 compartimentos

Para facilitar a análise e compreensão dos resultados obtidos, dividiu-se a secção resultados e discussão por configuração e por parâmetros analisados. A análise é efetuada pela mesma ordem para ambas as configurações, iniciando-se no pH, condutividade e voltagem, seguindo para os resultados da recuperação de Li e composição final do eletrólito. No fim da análise para ambas as configurações, realizou-se uma abordagem sobre as condições que resultaram em recuperações mais elevadas de Li nas amostras estudadas.

Os ensaios iniciaram-se com a configuração de reator ED 3C (Figura 7 - secção 3.2), realizando-se um total de 12 testes. Recolheram-se dados de pH, condutividade, voltagem e concentração de elementos presentes nas amostras. Através da configuração 3C, é possível obter uma abordagem mais geral do comportamento dos elementos no reator, tendo em conta a sua migração para o ânodo e/ou cátodo.

4.2.1. pH

A Figura 11 apresenta os valores de pH registrados no início e no final dos ensaios com a amostra SO (anolito, catolito e amostra). O eletrólito inicial utilizado foi o mesmo para ambos os compartimentos, pelo que os valores iniciais para o anolito e o catolito são coincidentes em todos os ensaios.

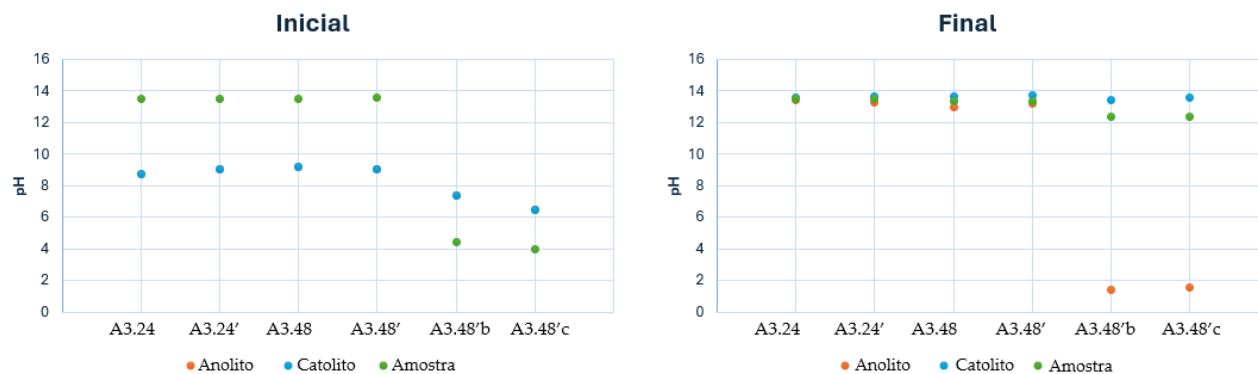


Figura 10 - Evolução do pH ao longo do tempo de ensaio no solvente orgânico e nos eletrólitos, em reator com 3 compartimentos.

No anolito são geradas espécies de carga positiva (H^+) na superfície do ânodo (Guedes et al., 2016), devido à eletrólise da água. Como consequência, seria expectável que o pH neste compartimento reduzisse ao longo do tempo. No entanto, durante os ensaios com SO, o pH aumentou em ambos os compartimentos, com o anolito a registar valores finais de pH entre $12,95 \pm 0,20$ e $13,41 \pm 0,04$, e o catolito entre $13,57 \pm 0,01$ e $13,72 \pm 0,03$. No final, o valor de pH é semelhante ao valor inicial da amostra em todos os compartimentos, resultado da forte alcalinidade da amostra (valor médio de $pH = 13,08 \pm 0,51$). O pH desempenha um papel importante na mobilização de metais pesados e apresenta um grande impacto nas espécies de iões móveis carregados, influenciando assim a taxa de extração electrodialítica (Chen et al., 2018). De forma a compreender se a basicidade da amostra inicial poderia afetar o decorrer do processo, realizaram-se dois testes com neutralização da amostra com ácidos durante 48h, a 100 mA.

As neutralizações foram realizadas com HCl e ácido oxálico. Quando os ensaios se realizaram após a neutralização da amostra, com HCl e ácido oxálico, respetivamente, verificaram-se variações de pH expectáveis: pH final ácido no anolito ($1,39 \pm 0,01$ e $1,53 \pm 0,02$) e pH básico no catolito ($13,02 \pm 0,01$ e $12,93 \pm 0,01$). A Figura 12 apresenta os valores iniciais e finais de pH obtidos nos ensaios realizados com EBL.

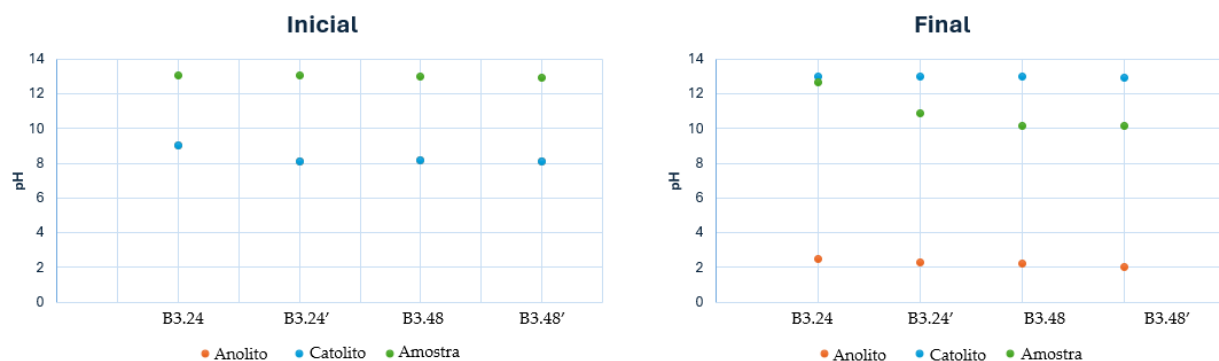


Figura 11 - Evolução do pH ao longo do tempo no efluente de reciclagem de baterias de lítio e nos eletrólitos, em reator com 3 compartimentos.

À semelhança do SO, o EBL apresenta um pH inicial básico ($\text{pH} = 13,06 \pm 0,07$). A variação dos valores de pH ao longo do tempo verificou-se dentro do expectável, sem adição de reagentes. Os valores de pH no anólito diminuíram drasticamente, terminado o ensaio com um valor médio de $\text{pH} = 2,26 \pm 0,17$. Por outro lado, o pH no católito sofreu um aumento, atingindo um valor médio $= 12,98 \pm 0,04$. O pH no compartimento central sofreu um ligeiro decréscimo, mais acentuado com o aumento da intensidade de corrente e da duração dos ensaios. A acidificação da suspensão é afetada pela dissociação da água em H^+ e OH^- e a consequente migração destes iões, como resultado da corrente aplicada, bem como possíveis fugas de prótons através da MTA (Kirkelund et al., 2015). Na Figura 13 encontram-se os valores de pH obtidos para os ensaios com LLM e LRM.

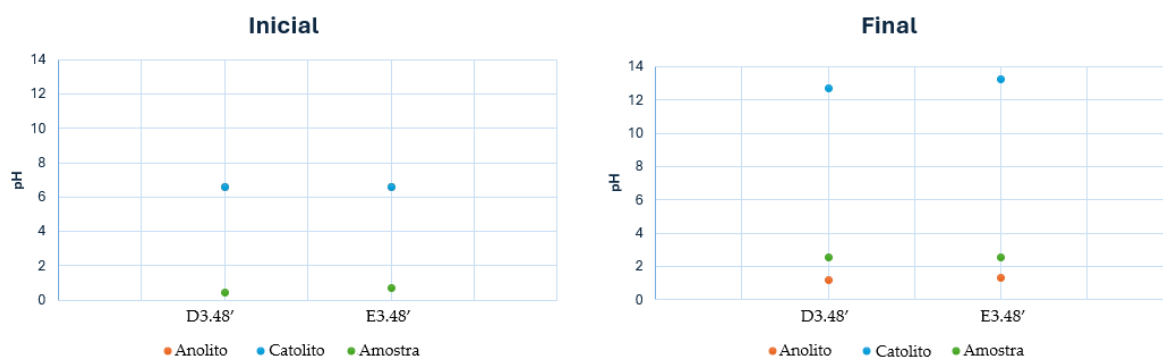


Figura 12 - Evolução do pH ao longo do tempo no lixiviado de ligas metálicas Al/Li e lixiviado de resíduos de minas e eletrólitos, em reator com 3 compartimentos.

Contrariamente aos restantes efluentes, o pH inicial das amostras LLM e LRM é fortemente ácido (LLM = 0,44 e LRM = 0,70). O pH final demonstrou um comportamento expectável para ambos os ensaios, com um aumento ligeiro do pH da amostra. O pH no católito aumentou significativamente, terminando o ensaio a pH básico (LLM = 12,71 e LRM = 13,23), enquanto o pH no anólito diminuiu (pH LLM = 1,18 e LRM = 1,33).

4.2.2. Condutividade

A condutividade foi igualmente medida duas vezes ao dia, ao longo dos ensaios ED. Os valores de condutividade inicial e final obtidos para os ensaios realizados com SO encontram-se representados na Figura 14.

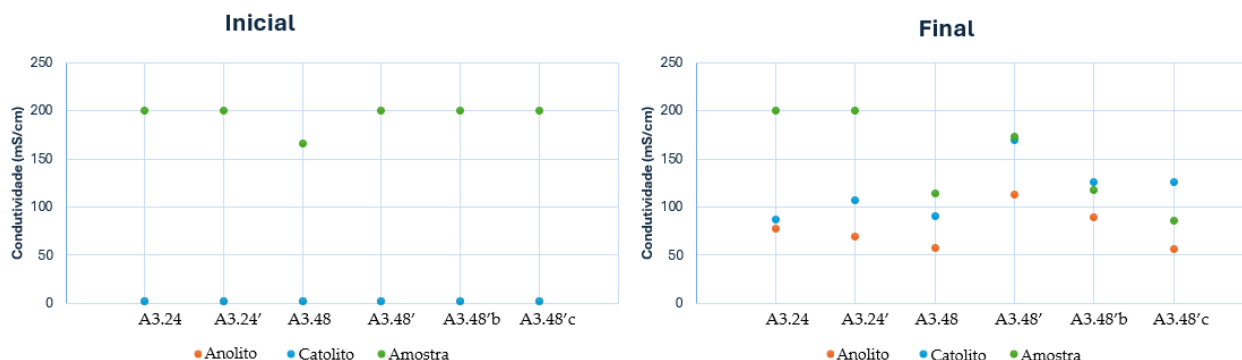


Figura 13 - Evolução da condutividade ao longo do tempo no solvente orgânico e eletrólitos, em reator com 3 compartimentos.

A condutividade inicial do SO é elevada. Todos os valores iniciais dos ensaios realizados com esta amostra revelaram uma condutividade superior a 200 mS/cm, com exceção do ensaio A3.48 ($166,30 \pm 0,00$ mS/cm). Os valores finais obtidos para SO demonstram que a condutividade da amostra reduz ao longo do processo (valor médio = $148,25 \pm 44,81$ mS/cm). Em termos gerais, este decréscimo tende a ser mais acentuado com o aumento da intensidade de corrente e duração dos ensaios. A exceção verifica-se no ensaio A3.48, que apesar da menor intensidade de corrente aplicada (50 mA), terminou com uma condutividade inferior ($113,55 \pm 15,25$ mS/cm) ao ensaio A3.48' ($172,95 \pm 3,05$ mS/cm) realizado a uma intensidade de corrente aplicada superior (100 mA). Tal poderá dever-se à condutividade inicial dos ensaios, como já referido, o ensaio A3.48 iniciou-se com uma condutividade inferior aos restantes ($166,30 \pm 0,00$ mS/cm), com tal é de esperar que o seu valor de condutividade final também se revele inferior aos restantes.

A aplicação de corrente elétrica promove a migração de espécies carregadas através das membranas de troca iónica, do compartimento central para os compartimentos dos eléctrodos de carga oposta. Esta eletromigração traduz-se num decréscimo da condutividade no compartimento central, devido à diminuição de espécies carregadas, pelo que a diminuição da condutividade da amostra era esperada (Bazinet & Geoffroy, 2020; Strathmann, 2010). No sentido oposto, o aumento da condutividade do catolito e do anolito resulta da migração dos respetivos cátions e aniões através das MTC e MTA, e, conseqüente, aumento da concentração de espécies carregadas nos compartimentos do cátodo e ânodo (Bazinet & Geoffroy, 2020; Strathmann, 2010).

Verifica-se que a solução de NaNO_3 0,02 mol/L utilizada como catolito e anolito, apresenta uma condutividade média reduzida ao início ($1,93 \pm 0,11$ mS/cm). Com a migração das espécies iónicas para os compartimentos laterais ao longo do processo, observa-se também um aumento consistente na condutividade do catolito e do anolito. Este aumento foi ligeiramente mais acentuado para o catolito (valor médio = $117,65 \pm 28,11$ mS/cm) do que para o anolito (valor médio = $77,13 \pm 19,65$ mS/cm). A diferença de condutividade entre o catolito e o anolito pode indicar uma maior presença de espécies catiónicas do que aniónicas (Strathmann, 2010). Na Figura 15 observam-se os resultados de condutividade obtidos para os ensaios com EBL.

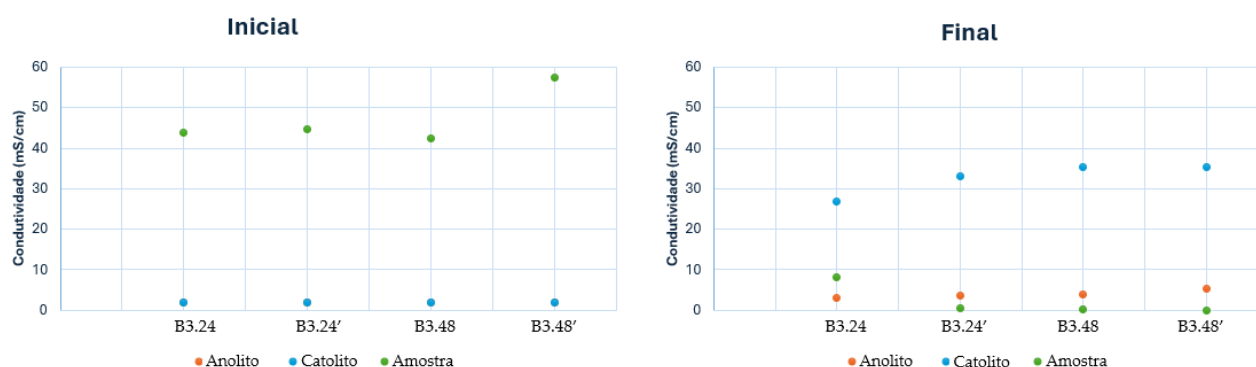


Figura 14 - Evolução da condutividade ao longo do tempo no efluente de reciclagem de baterias de lítio e eletrólitos, em reator com 3 compartimentos.

Os resultados associados a EBL apresentaram tendências mais definidas de aumento e decréscimo de condutividade, em relação ao SO (Figura 15). Os valores de condutividade inicial da amostra demonstraram uma média de $47,08 \pm 5,96$ mS/cm, e a solução de NaNO_3 utilizada como eletrólito apresentou valores na mesma ordem de grandeza dos ensaios anteriores (valor médio = $1,82 \pm 0,03$ mS/cm). A condutividade da amostra reduziu ao longo do tempo, observando-se um decréscimo mais acentuado nos ensaios realizados durante 48 h ou com uma intensidade de 100 mA. No final, a condutividade média foi de $2,16 \pm 3,46$ mS/cm.

Apesar da condutividade aumentar em ambos os compartimentos com eletrólito, os ensaios revelaram um acréscimo mais acentuado na condutividade do catolito ($32,58 \pm 3,50$ mS/cm) do que do anolito ($3,96 \pm 0,78$ mS/cm). À semelhança de SO, também EBL revelou uma maior presença de espécies de carga positiva, o que poderá justificar as diferenças observadas na condutividade. Enquanto o aumento no catolito foi superior nos ensaios realizados com intensidade de corrente de 100 mA ou durante 48 h ($32,58 \pm 3,50$ mS/cm), o anolito demonstrou uma condutividade mais constante durante os 4 ensaios ($3,96 \pm 0,78$ mS/cm). Na Figura 16 apresentam-se as flutuações de condutividade para as amostras LLM e LRM.

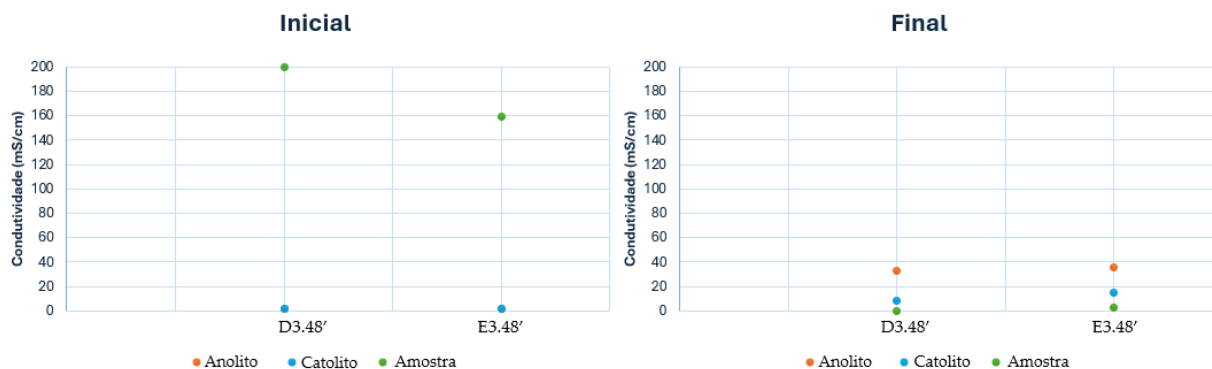


Figura 15 - Evolução da condutividade ao longo do tempo no lixiviado de ligas metálicas Al/Li e lixiviado de resíduos de minas e eletrólitos, em reator com 3 compartimentos.

Para os lixiviados, a condutividade inicial mostrou-se elevada em ambos os casos, com LLM superior a 200 mS/cm e LRM a 159,05 mS/cm. A condutividade da amostra reduziu ao longo do processo, apresentando uma condutividade final de 0,02 mS/cm (LLM) e 2,67 mS/cm (LRM). Ao contrário do comportamento verificado nas amostras SO e EBL, verificou-se uma maior condutividade final no anolito (LLM = 33,20 mS/cm e LRM = 35,20 mS/cm) do que no catolito (LLM = 8,01 mS/cm e LRM = 14,52 mS/cm). Esta discrepância da condutividade relativamente aos restantes ensaios poderá resultar dos baixos valores de pH registados nas amostras (LLM = 0,44 e LRM = 0,70). A valores baixos de pH, geralmente, verifica-se um aumento significativo da presença de H^+ , o qual apresenta uma condutividade molar bastante elevada (350.1 S.cm²/mol a 25 °C) (Cerrillo-Gonzalez et al., 2023). Adicionalmente, este aumento significativo pode causar um efeito de competição entre o H^+ e os restantes catiões, afetando a recuperação no cátodo (Cerrillo-Gonzalez et al., 2023).

4.2.3. Voltagem

A voltagem dos ensaios laboratoriais foi medida com uma periodicidade bi-diária. Na Figura 17 encontram-se representadas as medições iniciais e finais da voltagem de todos os ensaios realizados com a configuração 3C.

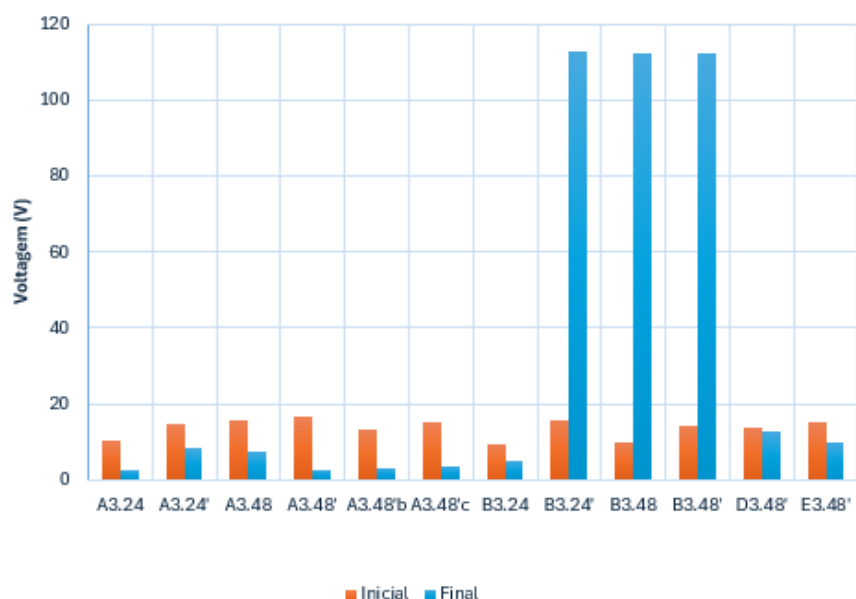


Figura 16 - Voltagem inicial e final dos ensaios conduzidos em reator com 3 compartimentos.

Na Figura 17 observa-se que a voltagem no início dos ensaios é superior à final, com exceção de B3.24' (24 h a 100 mA), B3.48 (48 h a 50 mA) e B3.48' (48 h a 100 mA). Este decréscimo da voltagem é atribuído a uma diminuição da resistência interna do reator. De acordo com a lei de Ohm (Eq. 2.14, capítulo 2 - secção 2.4.4.3), considerando que os ensaios foram realizados a uma intensidade constante (50 mA ou 100 mA), com a diminuição da resistência verifica-se também a redução da voltagem. O aumento significativo verificado nos ensaios B3.24', B3.48 e B3.48', pode dever-se a uma diminuição significativa da condutividade no interior da célula, entre o início ($44,80 \pm 0,00$ mS/cm, $42,40 \pm 0,00$ mS/cm e $57,30 \pm 13,20$ mS/cm) e final dos ensaios ($0,36 \pm 0,03$ mS/cm, $0,11 \pm 0,04$ mS/cm e $0,03 \pm 0,01$ mS/cm).

Como discutido no subcapítulo 4.2.2, a reduzida condutividade final observada em EBL corrobora a separação dos elementos para os compartimentos laterais, dos eléctrodos. Pela Eq. 2.13., a condutividade é dependente da resistência. Em consequência, a diminuição da condutividade da amostra provocou um aumento da resistência e da voltagem, tendo resultado em valores de voltagem finais de $112,85 \pm 24,65$ V, $112,60 \pm 25,00$ V e $112,55 \pm 24,95$ V, para B3.24', B3.48 e B3.48', respetivamente.

4.2.4. Recuperação de lítio

Para cada experiência foi avaliada a quantidade de Li recuperada, ou seja, a quantidade de Li que no final do processo ED ficou concentrada no anólito e no católito. A recuperação de Li obtida nos vários ensaios laboratoriais encontra-se representada na Figura 18.

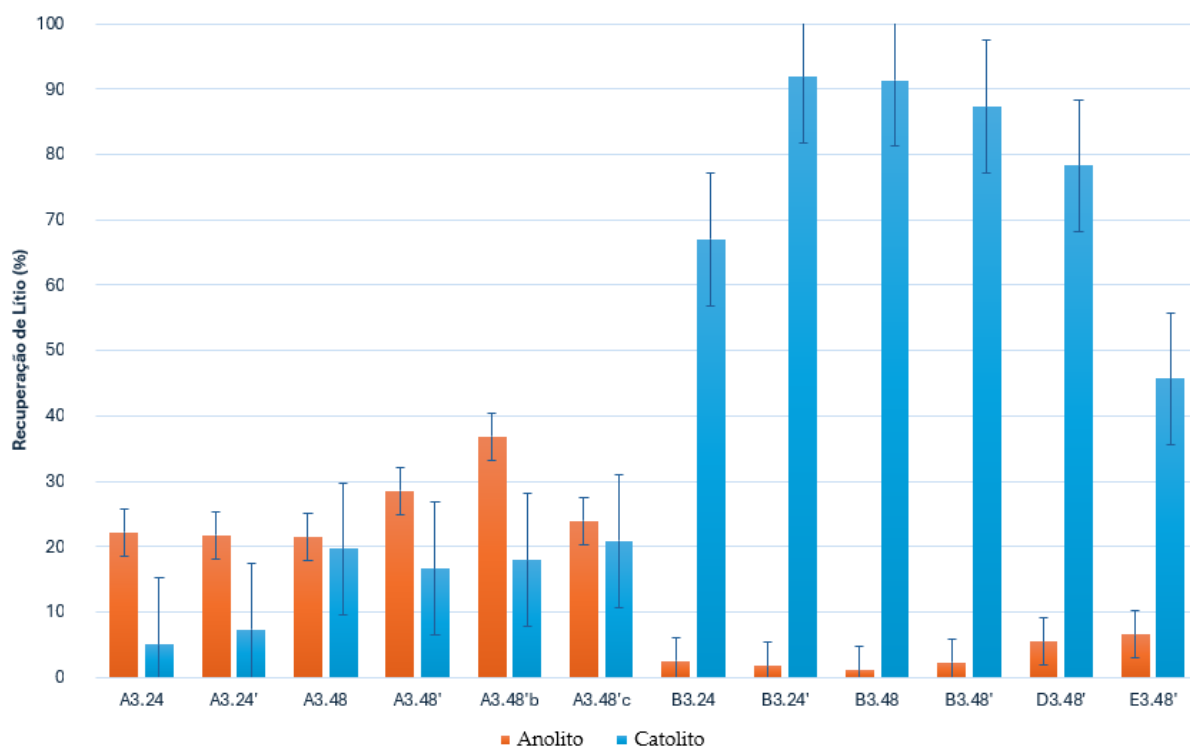


Figura 17 - Percentagem de recuperação de lítio nos ensaios realizados em reator com 3 compartimentos.

Na Figura 18 observam-se as recuperações de Li a partir do SO, em comparação com as restantes amostras. As diferenças devem-se à natureza da própria amostra. As águas residuais da indústria farmacêutica apresentam uma composição complexa, com elevadas concentrações de compostos orgânicos e metais, nomeadamente flúor, mercúrio, cobre, crómio, e solventes orgânicos que contêm etanol, benzeno, éter de petróleo (Li & Li, 2015). O SO, apresenta uma maior complexidade em termos de composição de amostra.

A análise estatística realizada para as recuperações percentuais de Li (Tabela B1 em Anexo), indica que para a mesma configuração e condições, os resultados obtidos para os ensaios A e B apresentam diferenças estatísticas significativas, a 95% de confiança, corroborando os diferentes comportamentos das amostras. De forma geral, o Li forma um ião positivo (Li^+), sendo expectável que ocorra migração na direção do catolito. Tal foi verificado nos ensaios efetuados com EBL, LLM e LRM. Neste caso, observou-se uma recuperação de Li reduzida no anolito (entre 1% e 7%) e elevada no catolito (entre 46% e 92%), atingido um máximo de 92% para o ensaio B3.24' (EBL, 24 h a 100 mA). Os resultados preliminares de LLM e LRM demonstraram recuperações de Li significativas, de 78% e 46% para D3.48' (LLM, 48 h a 100 mA) e E3.48' (LRM, 48 h a 100 mA), respetivamente.

No caso do SO, o Li foi detetado em ambos os eletrólitos (catolito e anolito), registando-se valores de recuperação de Li no catolito (entre 5% e 21%) e, com maior predominância, no

anolito (entre 21% e 37%). Como esperado, a migração do Li^+ para o catolito ocorreu, uma vez que a aplicação de corrente elétrica induz a deslocação de íons no sentido das cargas opostas, através do mecanismo de electromigração (Pinto et al., 2015). Os cátions movimentam-se no sentido do compartimento do cátodo, onde se localiza o eletrodo negativo, e o oposto ocorre para os aniões (Claisse, 2014). Por outro lado, a concentração de Li detetada no anolito pode dever-se à concentração elevada de Na no SO ($159\,683,61 \pm 113\,219,87$ mg/L, Tabela 8 - secção 4.1), uma vez que o Na pode afetar a seletividade das membranas, nomeadamente no caso da membrana aniónica (Luo et al., 2018; Ounissi et al., 2022).

Quando a concentração de Na é mais elevada do que o Li no compartimento central, pode ocorrer uma estabilização da taxa de recuperação de Na e diminuição da taxa de recuperação de Li, consequente de uma redução da seletividade da membrana (Luo et al., 2018; Ounissi et al., 2022). Sun et al. (2021) verificou que existe uma correlação linear negativa entre o número de transporte de sais (NaCl e LiCl) e a sua concentração inicial. Quanto maior a concentração, menor é a extensão do transporte de sais (Sun et al., 2021). Além disso, a exposição prolongada das membranas a valores de pH extremos pode afetar o seu desempenho, estrutura e propriedades, reduzindo igualmente a sua seletividade (Bdiri et al., 2019).

Derivado das variações dos teores de Li nas amostras estudadas, consideraram-se não só as recuperações percentuais, mas também a quantidade em massa de Li recuperado em cada ensaio. Na tabela 9 encontram-se os valores totais, em massa, da recuperação de Li.

Tabela 9 - Recuperação de lítio em massa (mg).

Ensaio	Anolito (mg)	Catolito (mg)	Recuperação total (mg)
A3.24	488,07 ± 43,27	111,75 ± 11,91	599,82 ± 55,18
A3.24'	446,95 ± 30,40	150,24 ± 10,20	597,19 ± 40,61
A3.48	200,69 ± 64,20	180,33 ± 39,25	381,02 ± 103,45
A3.48'	521,80 ± 62,11	305,88 ± 50,71	827,68 ± 112,82
A3.48'b	1 145,22 ± 163,22	560,88 ± 0,49	1 706,10 ± 163,71
A3.48'c	574,32 ± 171,87	489,98 ± 34,76	1 064,29 ± 206,62
B3.24	11,00 ± 0,94	294,59 ± 46,20	305,60 ± 47,14
B3.24'	5,89 ± 0,14	310,35 ± 53,86	316,23 ± 53,99
B3.48	3,84 ± 0,03	323,49 ± 3,01	327,33 ± 3,04
B3.48'	6,53 ± 0,37	252,37 ± 20,95	258,90 ± 21,32
D3.48'	0,19	2,80	3,00
E3.48'	3,14	21,79	24,93

Apesar das elevadas recuperações observadas para EBL (valor médio de 84%), LLM (78%) e LRM (46%), a recuperação em massa mais elevada ocorreu no SO, nomeadamente no ensaio A3.48'b ($1\,706,10 \pm 163,71$ mg), realizado a 100 mA, durante 48 h e com neutralização

com HCl. De acordo com a caracterização inicial (secção 4.1, Tabela 8), verifica-se que o SO regista uma quantidade inicial de Li superior ($7\,751,74 \pm 5\,348,76$ mg/L), seguida de EBL ($1\,796,02 \pm 60,35$ mg/L), LRM ($67,31 \pm 4,39$ mg/L) e LLM ($19,94 \pm 0,41$ mg/L), sequencialmente.

Apesar das recuperações do SO serem inferiores às das restantes amostras (21% a 37% no anolito e 5% a 21% no catolito), ocorreu uma recuperação de Li superior ($200,69 \pm 64,20$ mg a $1\,145,22 \pm 163,22$ mg no anolito e $111,75 \pm 11,91$ mg a $560,88 \pm 0,49$ mg no catolito). Adicionalmente, o ensaio A3.48'b demonstrou a maior recuperação mássica entre todos os ensaios 3C, com uma recuperação total de $1\,706,10 \pm 163,71$ mg de Li, dos quais cerca de $1\,145,22$ mg foram recuperados no anolito e $560,88$ mg no catolito. Por outro lado a recuperação mais elevada em percentagem verificou-se para B3.24' (24h a 100 mA), com 92% do Li recuperado.

4.2.5. Recuperação de lítio em função do tempo

A análise da recuperação de Li em função do tempo permite compreender o comportamento do elemento no reator, ao longo do ensaio. Desta forma, é possível otimizar o processo ED para futuros ensaios, realizados posteriormente ao presente estudo, ajustando a duração e as condições do tratamento consoante os resultados obtidos. Nas Figuras 19 e 20 encontram-se as recuperações percentuais de Li no anolito e catolito, respetivamente, para os ensaios 3C realizados durante 48 h. A análise não considerou os ensaios de 24 h, uma vez que a taxa de recuperação correspondia apenas ao tempo inicial (0%) e tempo final (100%).

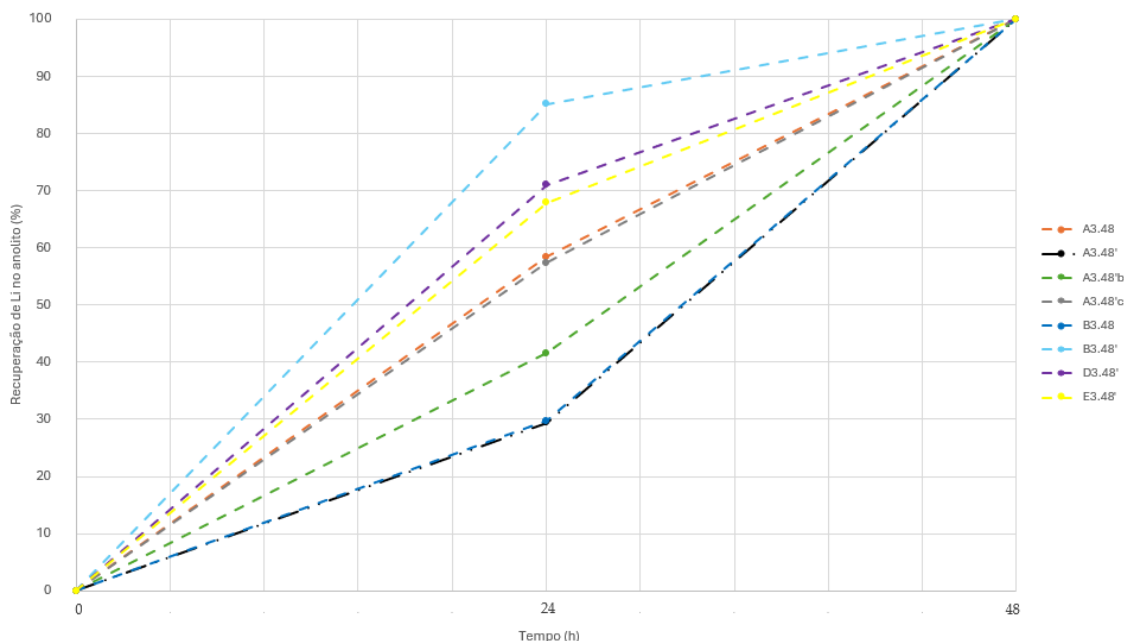


Figura 18 - Evolução temporal da recuperação de lítio no anolito em reator com 3 compartimentos.

No geral, os ensaios realizados para o SO obtiveram uma recuperação de Li inferior nas primeiras 24 h (entre 29% e 58%) no anolito. Os ensaios A3.48' (SO, 48 h a 100 mA) e A3.48'b

(SO, 48 h a 100 mA com adição de HCl) demonstraram recuperações inferiores a 50%. Por outro lado, A3.48 e A3.48'c exibiram uma taxa de crescimento quase constante durante as 48 h, totalizando 58% e 57% do Li inicial, respetivamente. No caso do EBL, observam-se diferenças notáveis entre os ensaios com intensidades de corrente de 50 mA e 100 mA. Enquanto o ensaio operado a 50 mA apenas permitiu recuperar 30% do Li total nas primeiras 24 h, a 100mA este valor alcançou 85%. As amostras LRM (D3.48') e LLM (E3.48') alcançaram recuperações de Li de 68% e 71%, respetivamente, sendo semelhantes ao final das 24 h.

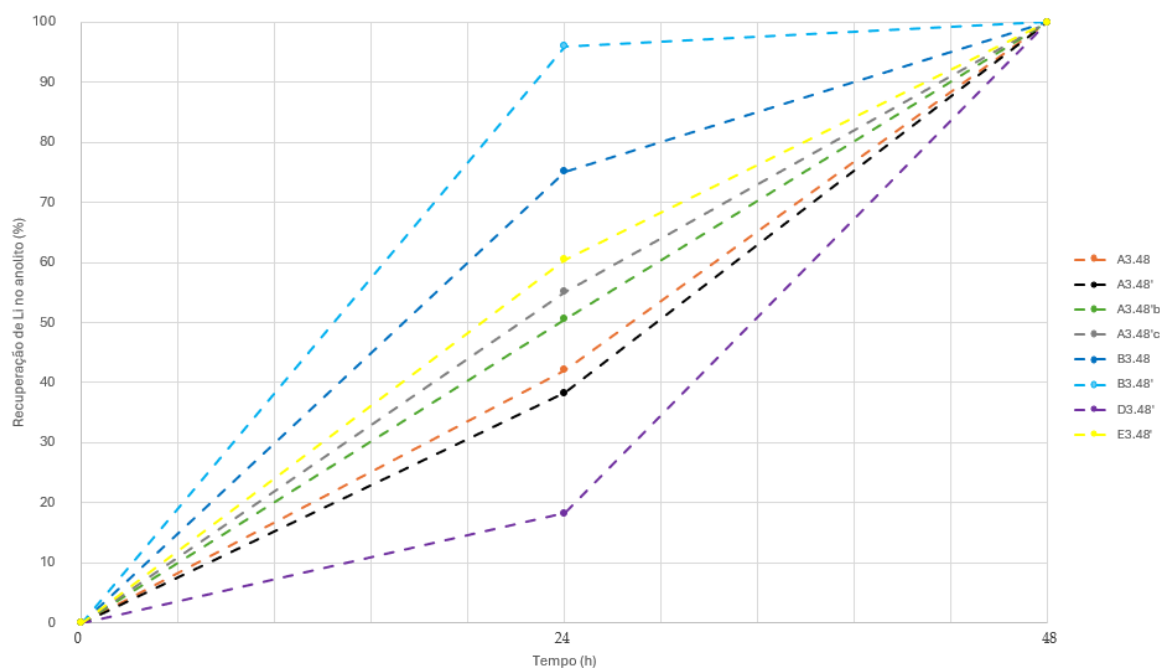


Figura 19 - Evolução temporal da recuperação de lítio no catolito, em reator com 3 compartimentos.

No catolito, o SO apresentou valores com flutuações mínimas ao longo das 48 h de ensaio, oscilando entre 38% e 55%. Os ensaios que incluíram a neutralização da amostra com HCl e ácido oxálico alcançaram recuperações ligeiramente superiores ao final das primeiras 24 h (51% e 55%). Os ensaios sem neutralização verificaram recuperações de 42% e 38%, para A3.48 (50 mA) e A.48' (100 mA), respetivamente.

No EBL, em B3.48 e B3.48', observaram-se as mais rápidas recuperações de Li no catolito, para ambas as intensidades de corrente de 50 mA e 100 mA. No ensaio realizado a 100 mA, ao final das primeiras 24 h, 96% do Li presente na amostra electromigrou para o catolito. Neste sentido, estudos complementares permitirão aferir se operar o processo ED por 48 h poderá trazer outros benefícios, considerando os gastos energéticos necessários para manter o processo em funcionamento durante mais 24 h. Esta análise deverá ter em conta a escala e o valor económico do Li, uma vez que à escala laboratorial 4% da recuperação total representa 10,09 mg de Li.

No caso de LLM e LRM, a recuperação de Li em função tempo para o catolito resultou em maiores variações, ao contrário da recuperação no anolito. No LLM ocorreu uma electro-migração do Li inferior ao fim das 24 h (18%), enquanto o LRM alcançou uma recuperação de Li quase constante (60%).

4.2.6. Distribuição de lítio nos reatores

Para estudar o comportamento do Li perante as condições analisadas, determinou-se a distribuição do Li nos vários compartimentos e componentes do reator ED, com 3 compartimentos. Na Figura 21, encontra-se a distribuição de Li, em percentagem.

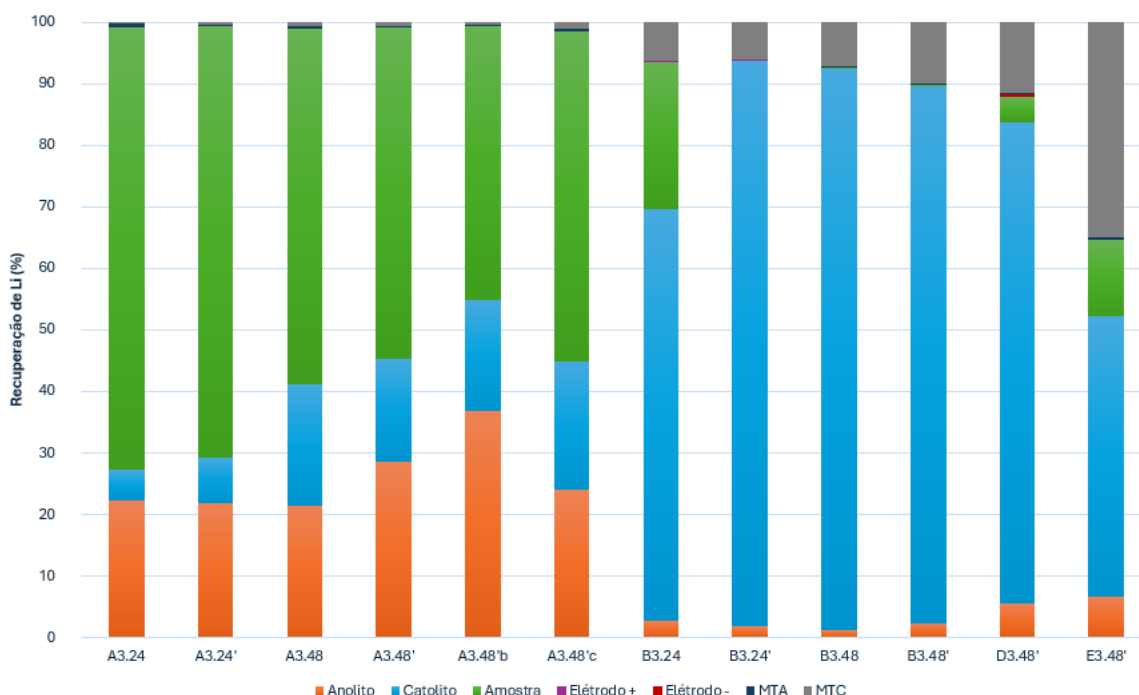


Figura 20 - Distribuição de lítio no reator electrodialítico com 3 compartimentos.

À semelhança da Figura 18 (secção 4.2.4), verifica-se uma diferença acentuada das recuperações de Li entre os ensaios com SO e com EBL, LLM e LRM. Nos ensaios com SO, a recuperação de Li foi mais elevada no anolito (entre 21% e 37%). Verifica-se que nem todo o Li presente na amostra inicial se deslocou, permanecendo no compartimento central da célula (entre 45% e 72%).

O SO apresenta maior concentração inicial de Li ($7\,751,74 \pm 5\,348,76$ mg/L), o que significa que cerca de $3\,488,28 \pm 2\,406,94$ a $5\,581,25 \pm 3\,851,11$ mg/L do Li total não está a ser recuperado no eletrólito pelo processo ED, variando consoante o ensaio. De acordo com as Eqs. 8 e 9 (capítulo 2, secção 2.4.2.3.), o Li pode reagir com água e oxigénio, gerando LiOH, e com CO_3^{2-} para formar Li_2CO_3 . A aplicação das membranas seletivas MTA e MTC no reator permitem apenas a passagem de espécies com carga positiva, no caso da MTC, e negativa para a

MTA. As reações mencionadas promovem a formação de complexos de carga neutra, afetando a sua mobilidade no meio. Tal, pode explicar a reduzida recuperação observada para o SO.

Adicionalmente, durante o ensaio A3.48 (48 h a 50 mA) com SO, observou-se a formação de um precipitado de coloração branca no compartimento do ânodo (Figura 22), o que poderá dever-se à formação de Li_2CO_3 . Alguns estudos introduziram CO_2 para precipitar Li_2CO_3 durante o processo ED. Considerando que o CO_2 é um gás presente na atmosfera e que o reator ED se encontra em contacto com o ar, considera-se como uma possibilidade que o Li tenha reagido no ânodo formando Li_2CO_3 , de acordo com as Eqs. 6, 7 e 8 (capítulo 2 - secção 2.4.2.) (B. Han et al., 2020; Torres et al., 2020). No capítulo 2, secção 2.2.5. (Tabela 4), é referido um estudo sobre os diversos compostos de Li, no qual se corrobora que o Li_2CO_3 quando precipita apresenta uma coloração branca (Figura 22), não eliminando a possibilidade de que seja este o composto formado.



Figura 21 - Precipitado formado no compartimento do ânodo (ensaio A3.48).

Na presença de EBL, o processo ED promoveu uma separação eficiente do Li, maioritariamente no catolito (67% a 92%). Apenas o ensaio realizado durante 24 h, a 50 mA (B3.24) demonstrou a presença de Li no compartimento central (24%). Tal, pode dever-se ao facto do processo ED não ter operado o tempo necessário para separar o Li presente na amostra.

Os resultados observados para LLM apresentaram semelhanças ao EBL, com uma predominância da quantidade de Li no catolito no final do ensaio (78%), onde 12% ficou retido na MTC. No LRM observa-se uma percentagem de recuperação de Li de 46%. Adicionalmente, uma elevada percentagem do Li ficou retida na MTC (35%). Esta elevada percentagem de retenção na membrana poderá derivar da saturação da MTC, diminuindo o transporte de iões através das mesmas e gerando um aumento da resistência no interior do reator ED (Alexander et al., 1979; Lindstrand et al., 2000). A saturação das membranas é mais acentuada na presença de iões de carga mais elevada, pelo que a natureza da própria amostra poderá afetar o grau de saturação (Lindstrand et al., 2000; Luo et al., 2018; Strathmann, 2010). Considerando

a presença de Al nas amostras (tabela 8), o qual é um ião trivalente, é de ressaltar a possibilidade de contribuição do mesmo para a saturação das membranas.

4.2.7. Composição final do catolito e anolito

As análises conduzidas por EEA permitiram uma caracterização da composição final do anolito e do catolito considerando outros elementos, nomeadamente Al, K, P e Na. Na Tabela 10 encontra-se a composição do anolito e catolito no final de cada ensaio.

Tabela 10 - Composição do anolito e catolito final em reator com 3 compartimentos.

Ensaio	mg									
	Al		K		Li		P		Na	
	Anolito	Catolito	Anolito	Catolito	Anolito	Catolito	Anolito	Catolito	Anolito	Catolito
A3.24	0,17 ± 0,00	0,38 ± 0,08	6,55 ± 0,24	4,57 ± 0,40	488,07 ± 43,27	111,75 ± 11,91	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	83,97 ± 12,51	34,63 ± 5,22
A3.24'	0,12 ± 0,07	0,21 ± 0,09	6,24 ± 0,75	5,13 ± 0,07	446,95 ± 30,40	150,24 ± 10,20	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,01	74,82 ± 4,25	38,72 ± 0,61
A3.48	0,06 ± 0,03	0,32 ± 0,28	4,61 ± 1,80	4,36 ± 0,32	200,69 ± 64,20	180,33 ± 39,25	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,01	31,33 ± 6,87	35,11 ± 7,43
A3.48'	0,09 ± 0,02	0,01 ± 0,00	10,05 ± 0,28	10,13 ± 0,50	521,80 ± 62,11	305,88 ± 50,71	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	9 009,31 ± 323,61	6 948,41 ± 1067,65
A3.48'b	0,10 ± 0,04	0,00 ± 0,00	8,65 ± 0,56	5,76 ± 0,32	1145,22 ± 163,22	560,88 ± 0,49	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,00	19 301,51 ± 3345,29	102 82,65 ± 382,49
A3.48'c	0,35 ± 0,33	0,00 ± 0,00	8,20 ± 1,79	8,59 ± 0,13	574,32 ± 171,87	489,98 ± 34,7	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,00	5 498,24 ± 1841,82	4 990,39 ± 451,74
B3.24	0,17 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,56 ± 0,04	18,87 ± 0,50	11,00 ± 0,94	294,59 ± 46,20	0,04 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,37 ± 0,04	0,63 ± 0,08
B3.24'	0,85 ± 0,01	0,02 ± 0,02	0,49 ± 0,04	29,73 ± 2,27	5,89 ± 0,14	310,35 ± 53,86	6,08 ± 1,43	0,05 ± 0,00	81,44 ± 1,05	178,14 ± 9,08
B3.48	0,74 ± 0,05	0,01 ± 0,00	0,60 ± 0,02	24,62 ± 0,64	3,84 ± 0,03	323,49 ± 3,01	1,37 ± 0,13	0,08 ± 0,00	37,01 ± 33,28	43,63 ± 3,37
B3.48'	1,15 ± 0,24	0,08 ± 0,08	0,47 ± 0,14	20,76 ± 6,23	6,53 ± 0,37	252,37 ± 20,95	0,86 ± 0,12	0,07 ± 0,00	98,66 ± 37,32	191,65 ± 24,81
D3.48'	0,31	20,61	2,81	42,84	0,19	2,80	0,07	0,04	101,35	170,35
E3.48'	0,32	16,25	11,40	195,02	3,14	21,79	7,24	0,06	105,21	152,53

Os dados obtidos para a composição dos eletrólitos finais encontram-se em concordância com as recuperações de Li apresentadas na Figura 18 (secção 4.2.4.). Em termos gerais, o eletrólito final é constituído maioritariamente por Li e Na, tanto no anolito (Li = 0,19 mg a 1 145,22 mg e Na = 0,37 mg a 19 301,51 mg) como no catolito (Li = 111,75 ± 11,91 mg a 560,88 ± 0,49 mg e Na = 34,63 ± 5,22 mg a 10 282,65 ± 382,49 mg).

O Li presente no SO foi detetado no anolito e no catolito. Em particular, os ensaios A demonstraram concentrações elevadas de Li (entre 200,69 ± 64,20 mg e 1145,22 ± 163,22 mg) e Na (entre 31,33 ± 6,87 mg e 19 301,51 ± 3345,29 mg), no anolito final. Apesar das quantidades

de Li recuperado (mg) em A3.24, A3.24' e A3.48, tanto no anolito ($488,07 \pm 43,27$ mg, $446,95 \pm 30,40$ mg e $200,69 \pm 64,20$ mg, respetivamente) como no catolito ($111,75 \pm 11,91$ mg, $150,24 \pm 10,20$ mg e $180,33 \pm 39,25$ mg, respetivamente), serem inferiores, proporcionam um maior isolamento do Li. Tal deve-se à reduzida presença de Al, K, P e Na, cujos valores se verificaram inferiores a $0,17 \pm 0,00$ mg (Al), $0,61 \pm 1,80$ mg (K), $0,02 \pm 0,00$ mg (P) e $83,97 \pm 12,51$ mg (Na) no anolito e $0,38 \pm 0,08$ mg (Al), $5,13 \pm 0,07$ mg (K), $0,02 \pm 0,01$ mg (P) e $38,72 \pm 0,61$ mg (Na) no catolito. Nos ensaios A3.48', A3.48'b e A3.48'c, apesar a quantidade de Li ser superior, o elemento mais prominente é o Na, com $6\,948,41 \pm 1\,067,65$ mg, $10\,282,65 \pm 382,49$ mg e $4\,990,39 \pm 451,74$, para o catolito e $9\,009,31 \pm 323,61$ mg, $19\,301,51 \pm 3\,345,29$ mg e $5\,498,24 \pm 1\,841,82$ mg para o anolito, respetivamente.

Os ensaios A e B apresentaram tendências semelhantes em termos de composição de elementos no catolito. Nos ensaios B verificaram-se valores mínimos de P (entre $0,03 \pm 0,00$ mg e $0,08 \pm 0,00$ mg) e de Al (entre $0,01 \pm 0,00$ mg e $0,08 \pm 0,08$ mg), alguma presença de K (entre $18,87 \pm 0,50$ mg e $29,73 \pm 2,27$ mg), e, maioritariamente, Na (entre $0,63 \pm 0,08$ mg e $191,65 \pm 24,81$ mg) e Li (entre $252,37 \pm 20,95$ mg e $323,49 \pm 3,01$ mg).

O ensaio B3.24 apresenta uma maior seletividade de Li, com baixa presença de Na ($0,63 \pm 0,08$ mg) e K ($18,87 \pm 0,50$ mg). Em termos de massa de Li, não se verificam diferenças significativas de B3.24 para os restantes ensaios, aumentando apenas 15,76 mg de B3.24 para B3.24'. O anolito das amostras B apresenta concentrações baixas de todos os elementos analisados, o que seria esperado derivado da elevada presença de elementos com forma catiónica na sua caracterização inicial (Al, K, Li, Na – tabela 8, secção 4.1). O elemento identificado em maior quantidade foi o Na (variando entre $0,37 \pm 0,04$ mg e $98,66 \pm 37,32$ mg), com exceção do ensaio B3.24, cuja quantidade de Li ($11,00 \pm 0,94$ mg) foi superior ao Na ($0,37 \pm 0,04$ mg).

Para LLM e LRM, a composição final do anolito é maioritariamente constituída por Na ($101,35$ mg e $105,21$ mg, respetivamente). O LLM apresentou menores quantidades de Li ($0,19$ mg), Al ($0,31$ mg), K ($2,81$ mg) e P ($0,07$) comparativamente a LRM (Li = $3,14$ mg, Al = $2,32$ mg, K = $11,40$ mg e P = $7,24$ mg). No catolito, os ensaios D e E, realizados com LLM e LRM, apresentaram uma composição elementar mais variada do que no anolito. Com a exceção do P (LLM = $0,04$ mg; LRM = $0,06$ mg), tanto LLM como LRM expuseram valores consideráveis de Na, K, Al e Li. No catolito da amostra LLM, dominou o Na ($170,35$ mg) e o K ($42,84$ mg), tal como no LRM, onde se verificou igualmente uma quantidade elevada de Na ($152,53$ mg) e K ($195,02$ mg) face aos outros elementos analisados. A recuperação de Li no catolito foi de $2,80$ mg e $21,79$ mg para LLM e LRM, respetivamente. Adicionalmente é de salientar que as quantidades de Al verificadas para LLM ($0,31$ mg no anolito e $20,61$ mg no catolito) e LRM ($0,32$ mg no anolito e $16,25$ mg no catolito) no final dos ensaios apresentou-se reduzida comparativamente às concentrações iniciais verificadas nas amostras ($724,11 \pm 0,57$ mg/L e $2534,51 \pm$

13,73 mg/L – tabela 8) o que poderá apoiar uma contribuição do Al na saturação da MTC mencionada na secção 4.2.6.

As diversas amostras demonstraram discrepâncias na composição final do eletrólito, consequentes da composição inicial de cada amostra. Na Tabela 11 encontram-se os valores de concentração iniciais das amostras, bem como a variação de valores máximos e mínimos registados da composição do eletrólito final nos diversos ensaios. Para LLM e LRM, apenas se apresentam os valores obtidos, uma vez que só se realizou um teste para cada amostra.

Tabela 11 - Composição de eletrólito final para os ensaios em reator de 3 compartimentos (x^b - neutralização prévia realizada com HCl; x^c - neutralização prévia realizada com ácido oxálico).

Elemento	Amostra	Concentração inicial (mg/L)	Mínimo registrado no catolito (mg)	Condições de ensaio	Máximo registrado no catolito (mg)	Condições de ensaio	Mínimo registrado no anolito (mg)	Condições de ensaio	Máximo registrado no anolito (mg)	Condições de ensaio
Al	SO	0,70 ± 0,20	0,00 ± 0,00	48 h/100 mA ^{bc}	0,38 ± 0,08	24 h/50 mA	0,06 ± 0,03	48 h/50 mA	0,35 ± 0,33	48 h/100 mA ^c
	EBL	5,74 ± 0,16	0,01 ± 0,00	48 h/50 mA	0,08 ± 0,08	48 h/100 mA	0,17 ± 0,01	24 h/50 mA	0,85 ± 0,01	24 h/100 mA
	LLM	724,11 ± 0,57	20,61	48 h/100 mA	20,61	48 h/100 mA	0,31	48 h/100 mA	0,31	48 h/100 mA
	LRM	2 534,51 ± 13,73	16,25	48 h/100 mA	16,25	48 h/100 mA	0,32	48 h/100 mA	0,32	48 h/100 mA
K	SO	49,64 ± 13,76	4,36 ± 0,32	48 h/50 mA	10,13 ± 0,50	48 h/100 mA	4,61 ± 1,80	48 h/50 mA	10,05 ± 0,28	48 h/100 mA
	EBL	62,70 ± 2,48	18,87 ± 0,50	24 h/50 mA	29,73 ± 2,27	24 h/100 mA	0,49 ± 0,04	24 h/50 mA	0,60 ± 0,02	48 h/50 mA
	LLM	162,70 ± 0,43	42,84	48 h/100 mA	42,84	48 h/100 mA	0,81	48 h/100 mA	0,81	48 h/100 mA
	LRM	591,78 ± 3,97	195,02	48 h/100 mA	195,02	48 h/100 mA	1,40	48 h/100 mA	1,40	48 h/100 mA
Li	SO	7 751,74 ± 5 348,76	111,75 ± 11,91	24 h/50 mA	560,88 ± 0,49	48 h/100 mA ^b	200,69 ± 64,20	48 h/50 mA	1 145,22 ± 163,22	48 h/100 mA ^b
	EBL	1 796,02 ± 60,35	252,37 ± 20,95	48 h/100 mA	323,49 ± 3,01	48 h/50 mA	3,84 ± 0,03	48 h/50 mA	11,00 ± 0,94	24 h/50 mA
	LLM	19,94 ± 0,41	2,80	48 h/100 mA	2,80	48 h/100 mA	0,19	48 h/100 mA	0,19	48 h/100 mA
	LRM	67,31 ± 4,39	21,79	48 h/100 mA	21,79	48 h/100 mA	3,14	48 h/100 mA	3,14	48 h/100 mA
P	SO	2,05 ± 2,46	0,01 ± 0,00	24 h/50 mA	0,03 ± 0,00	48 h/100 mA	0,01 ± 0,00	24 h/50 e 100 mA	0,03 ± 0,01	48 h/100 mA ^{bc}
	EBL	23,56 ± 1,32	0,03 ± 0,00	24 h/50 mA	0,08 ± 0,00	48 h/50 mA	0,04 ± 0,00	24 h/50 mA	6,08 ± 1,43	24 h/100 mA
	LLM	1,86 ± 0,03	0,04	48 h/100 mA	0,04	48 h/100 mA	0,07	48 h/100 mA	0,07	48 h/100 mA
	LRM	173,25 ± 2,60	0,06	48 h/100 mA	0,06	48 h/100 mA	7,24	48 h/100 mA	7,24	48 h/100 mA
Na	SO	159 683,61 ± 113 219,87	34,63 ± 5,22	24 h/50 mA	10 282,65 ± 382,49	48 h/100 mA ^b	74,82 ± 4,25	24 h/100 mA	19 301,51 ± 3 345,29	48 h/100 mA ^b
	EBL	229,65 ± 147,63	0,63 ± 0,08	24 h/50 mA	191,65 ± 24,81	48 h/100 mA	0,37 ± 0,04	24 h/50 mA	98,66 ± 37,32	48 h/100 mA
	LLM	386,08 ± 3,84	170,35	48 h/100 mA	170,35	48 h/100 mA	101,35	48 h/100 mA	101,35	48 h/100 mA
	LRM	177,35 ± 3,80	152,53	48 h/100 mA	152,53	48 h/100 mA	105,21	48 h/100 mA	105,21	48 h/100 mA

Na Tabela 11, verifica-se uma tendência na composição do catolito e anolito final. As amostras que registaram valores de concentração mais elevados inicialmente (por exemplo Na em SO = $159\,683,61 \pm 113\,219,87$ mg/L) apresentam também uma maior quantidade de elementos na composição final, com valor de recuperação máximo para Na no catolito = $5\,498,24 \pm 1\,841,82$ mg. Tal verifica-se para todos os elementos analisados (Al, K, Li, K e Na).

Observa-se ainda que os cátions, com exceção do Li, tendem a migrar predominantemente para o catolito. O P é o único elemento analisado que pode apresentar uma carga iónica negativa, pois apresenta estados de oxidação com cargas entre -3 e 5 (Reusch, 2013). A reduzida concentração inicial de P em SO ($2,05 \pm 2,46$ mg/L), EBL ($23,56 \pm 1,32$ mg) e LLM ($1,86 \pm 0,03$ mg), não permite aprofundar a tendência de migração do elemento. Em LRM (P = $173,25 \pm 2,60$ mg), o P electromigrou maioritariamente para o anolito (7,24 mg), quando comparado com o catolito (0,06 mg). A electromigração de P poderá resultar da formação de aniões como H_2PO_4^- e PO_3^{4-} , cuja presença e electromigração foi registada em estudos realizados por diversos autores (Guedes et al., 2014; Ottosen & Lima, 2021; Strathmann, 2010).

4.3 Reator electrodialítico com 2 compartimentos

Testou-se a configuração 2C de reator ED (Figura 7, secção 3.2) para o SO e o EBL. Inicialmente, a configuração 2C incluiu uma MTC. O Li, sendo um metal, apresenta carga positiva (Li^+), uma vez que perde um eletrão (ionização), e o número de prótons torna-se superior ao número de eletrões (National Center for Biotechnology Information, 2024e). Neste sentido, uma vez que a MTC permite a passagem dos cátions, como o Li^+ , irá promover a separação das espécies carregadas positivamente no compartimento do cátodo. Aplicou-se, por isso, a configuração 2C na presença da MTC ao SO e EBL.

Por outro lado, pela análise dos resultados obtidos para a configuração 3C, observou-se que no SO o Li foi encontrado no catolito e no anolito final. Desta forma, testou-se também a configuração 2C na presença de MTA para o SO, de forma a aferir o comportamento do Li em ambas as configurações 2C.

4.3.1. pH

O pH dos ensaios 2C foi medido duas vezes ao dia durante a duração dos ensaios. Na Figura 23, encontram-se os valores de pH iniciais e finais para os ensaios realizados com SO na configuração 2C com MTC.

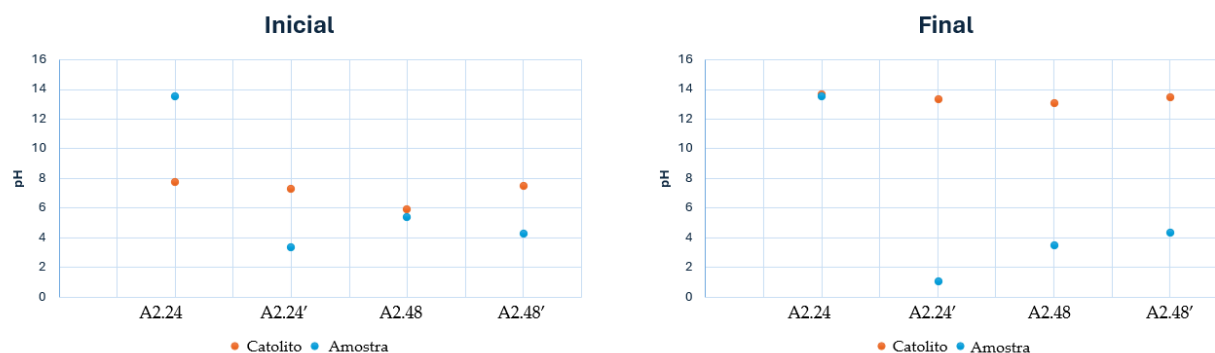


Figura 22 - Evolução do pH ao longo do tempo no solvente orgânico e no catolito, em reator de 2 compartimentos com membrana de troca catiónica.

Em primeiro lugar, testou-se o processo ED sem a adição de ácidos. No entanto, devido ao elevado valor de pH do SO, $13,53 \pm 0,03$ (Tabela 8 - secção 4.1), realizou-se uma neutralização prévia do SO com ácido (National Center for Biotechnology Information, 2024d). Selecionou-se o HCl para a neutralização dos ensaios devido à sua estabilidade química e fácil manuseamento (capítulo 2 secção 2.4.5), mas também face aos resultados obtidos nos ensaios teste A3.48'b (neutralização com HCl) e A3.48'c (neutralização com ácido oxálico). Na Tabela 9 (secção 4.2.4), verificou-se que A3.48'b (anolito = $1\,145,22 \pm 163,22$ mg; catolito = $560,88 \pm 0,49$ mg) alcançou valores de recuperação de Li superiores a A3.48'c (anolito = $574,32 \pm 171,87$ mg; catolito = $489,98 \pm 34,76$ mg).

O pH inicial dos ensaios realizados com SO neutralizado apresenta ligeiras variações, apesar do procedimento aplicado ser igual. Tal, pode dever-se a fatores externos, como variações de temperatura (Barron et al., 2006). O pH inicial do catolito apresentou um valor médio de $7,14 \pm 0,70$. As flutuações de pH ocorreram dentro do que seria esperado para as amostras neutralizadas com HCl. O catolito demonstrou um aumento do pH (valor médio no final = $13,40 \pm 0,21$), atribuído à geração de iões OH^- , enquanto no compartimento da amostra (ânodo) se observou um decréscimo do pH (valor médio no final = $5,63 \pm 4,74$), devido à formação de H^+ (Almeida et al., 2020). A Figura 24 apresenta os valores de pH inicial e final para os ensaios realizados com SO, em configuração 2C na presença de MTA.

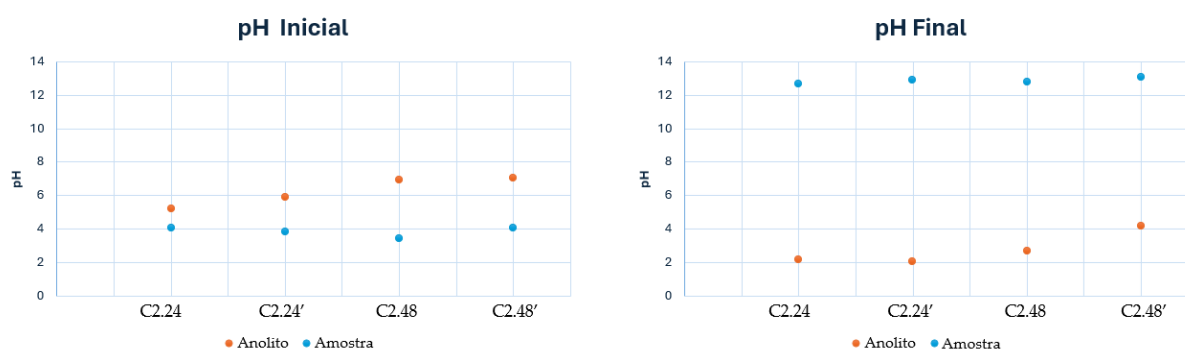


Figura 23 - Evolução do pH ao longo do tempo no solvente orgânico e no anolito, em reator de 2 compartimentos com membrana de troca aniónica.

O pH inicial da amostra apresentou valores ácidos ($3,85 \pm 0,26$). Para o pH inicial do anólito obteve-se o valor médio de $6,27 \pm 0,77$. O pH da amostra aumentou ao longo dos ensaios, atingindo um pH básico no final (valor médio = $12,85 \pm 0,15$). O pH do anólito diminuiu ligeiramente, apresentando um valor médio final = $2,76 \pm 0,84$.

Os valores de pH iniciais medidos para os ensaios com EBL são apresentados na Figura 25. Para o pH dos ensaios com EBL, verifica-se que no ensaio B2.24, tanto a amostra como o católito alcançaram valores de pH elevados ($12,87 \pm 0,00$ e $13,03 \pm 0,01$, respetivamente), o que deriva da natureza extremamente alcalina da amostra. A presença de NaOH, influencia o pH inicial da amostra (National Center for Biotechnology Information, 2024d). Nos ensaios B (B2.24, B2.24', B2.48 e B2.48'), o pH no católito atingiu uma média de $13,0 \pm 0,07$, e da amostra de $2,78 \pm 0,34$.

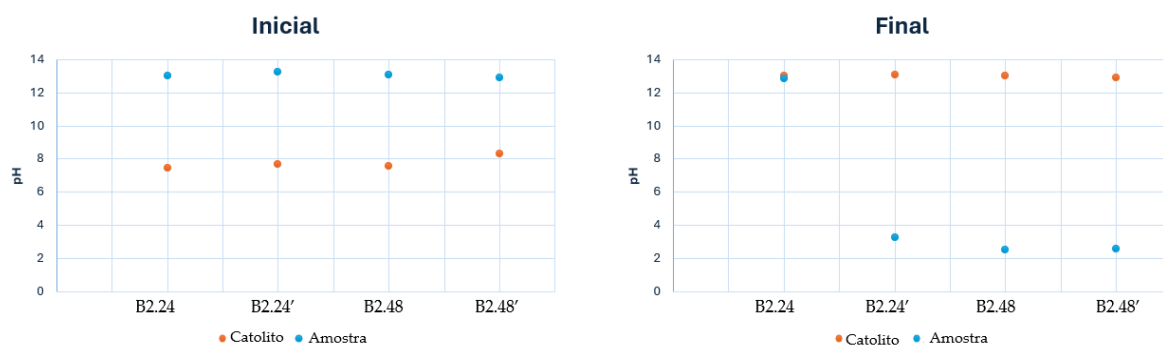


Figura 24 - Evolução do pH ao longo do tempo no efluente de reciclagem de baterias de lítio e no católito, em reator de 2 compartimentos com membrana de troca catiónica.

4.3.2. Condutividade

A condutividade das configurações utilizadas para os ensaios 2C foi medida no seguimento do pH, pelo que apresentam a mesma frequência e método. Assim, apresenta-se a variação da condutividade ao longo do processo ED aplicado ao SO, em reator 2C com MTC (figura 26) e MTA (Figura 27).

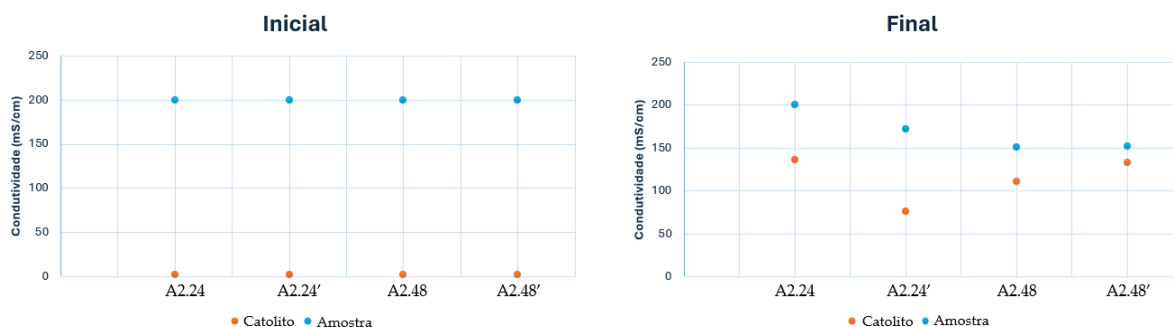


Figura 25 - Evolução da condutividade ao longo do tempo no solvente orgânico e no católito, em reator de 2 compartimentos com membrana de troca catiónica.

A condutividade inicial da amostra é superior a 200 mS/cm, enquanto a condutividade do catolito (ensaios A - A2.24, A2.24', A2.48 e A2.48') e anolito (ensaios C - C2.24, C2.24', C2.48 e C2.48') caracteriza-se por um valor médio de $1,84 \pm 0,04$ e $1,87 \pm 0,02$ mS/cm, respetivamente. Na configuração 2C com MTC (Figura 26), a condutividade final da amostra manteve-se superior a 200 mS/cm no ensaio A2.24, verificando-se uma redução da condutividade nos ensaios A2.24', A2.48 e A2.48' (condutividade média = $168,56 \pm 19,90$). O valor mínimo de condutividade alcançado foi de $151,15 \pm 3,05$ mS/cm, no ensaio A2.48 (48 h a 50 mA). No catolito, a condutividade aumentou, obtendo-se um valor médio de $113,95 \pm 23,88$ mS/cm.

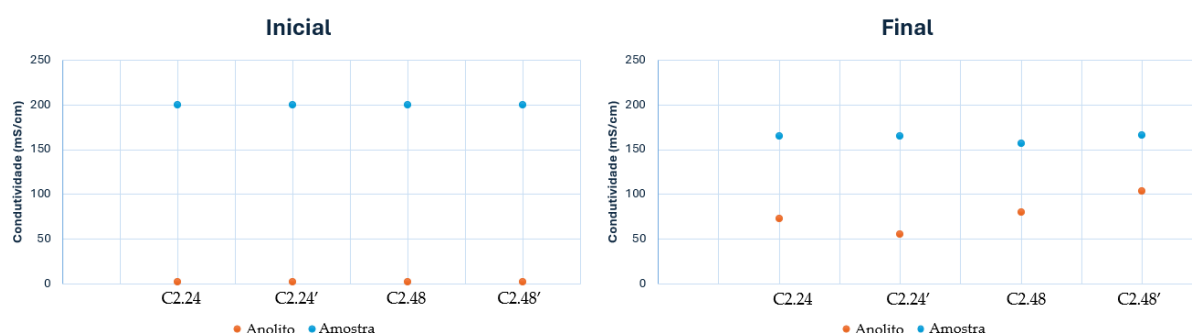


Figura 26 - Evolução da condutividade ao longo do tempo no solvente orgânico e do anolito, em reator de 2 compartimentos com membrana de troca aniónica.

Na configuração 2C com MTC e com MTA (Figura 27), os valores mínimos de condutividade observados no eletrólito final foram $151,15 \pm 3,05$ mS/cm e $156,30 \pm 0,30$ mS/cm, respetivamente, nos ensaios realizados a 100 mA durante 24 h (A2.24' e C2.24'). A condutividade média para SO, no anolito dos ensaios realizados com MTA e na amostra foram de $77,60 \pm 17,29$ mS/cm e $162,86 \pm 3,83$ mS/cm, respetivamente. As variações de condutividade observadas refletem uma migração das espécies carregadas através das membranas, traduzindo-se num decréscimo da condutividade no compartimento da amostra e num aumento no compartimento do eletrólito (Bazinet & Geoffroy, 2020; Strathmann, 2010).

Na Figura 28 apresenta-se a variação da condutividade dos ensaios realizados com EBL. A condutividade inicial do EBL é $42,65 \pm 0,40$ mS/cm e do catolito $1,83 \pm 0,02$ mS/cm. A condutividade final do catolito aumentou com a intensidade e duração do ensaio, atingindo um pico em B2.48 ($39,70 \pm 0,20$ mS/cm) e sofrendo uma ligeira diminuição no ensaio B2.48' ($37,05 \pm 0,25$ mS/cm). A condutividade da amostra diminui em todos os ensaios, corroborando a electromigração de espécies do compartimento da amostra para o catolito.

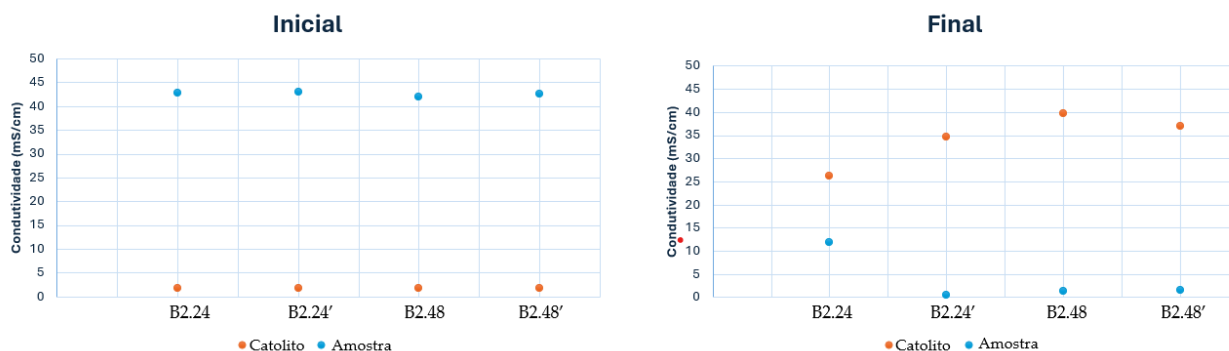


Figura 27 - Evolução da condutividade ao longo do tempo no efluente de reciclagem de baterias de lítio e no catolito, em reator de 2 compartimentos com membrana de troca catiónica.

4.3.3. Voltagem

A voltagem no reator foi registada duas vezes ao dia. A Figura 29 apresenta a variação da voltagem no início e no final do processo ED dos ensaios realizados num reator ED 2C.

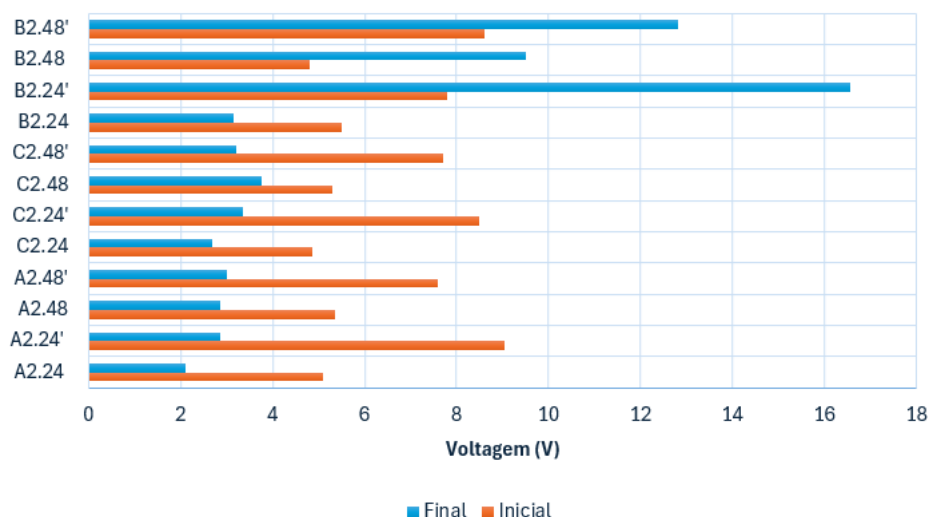


Figura 28 - Voltagem inicial e final dos ensaios conduzidos em reator com 2 compartimentos.

Nos ensaios 2C, à semelhança dos resultados observados para a configuração 3C, a voltagem inicial é, de forma geral, superior à voltagem no final dos ensaios. Tal como nos reatores 3C (secção 4.2.3.), o decréscimo da voltagem ao longo do tempo de ensaios é atribuído a uma diminuição da resistência do reator. Remetendo para a lei de Ohm (Eq. 2.14., capítulo 2 - secção 2.4.4.3), considerando a intensidade constante aplicada (50 mA ou 100 mA), a diminuição da voltagem está diretamente relacionada a redução da resistência no meio (Farrell et al., 2003). Para os ensaios B2.24, B2.48 e B2.48', observaram-se voltagens de $16,55 \pm 0,05$ V, $9,50 \pm 0,10$ V, $12,80 \pm 0,40$ V, superiores à voltagem inicial ($6,68 \pm 1,57$ V).

Adicionalmente, observa-se que a voltagem inicial nos ensaios realizados com uma intensidade de corrente de 100 mA é superior à voltagem nos ensaios a 50 mA. A lei de Ohm relaciona a voltagem com a intensidade de corrente, assumindo que a resistência inicial não

varia em grande escala (Farrell et al., 2003). Neste sentido, um aumento da intensidade de corrente promove um aumento da voltagem, verificado em todos os ensaios.

4.3.4. Recuperação de lítio

A taxa de recuperação de Li foi calculada através da Eq.3.2. (capítulo 3, secção 3.3). De notar que, as recuperações de Li foram determinadas tendo em conta as diferenças na configuração do reator, nomeadamente em termos de utilização de MTA ou MTC. Nos ensaios A e B (MTC), a recuperação apresentada diz respeito ao Li recuperado no catolito após o processo ED. Nos ensaios C (MTA), a taxa de recuperação é determinada tendo em conta o Li presente no anolito final. Na Figura 30, apresentam-se as recuperações de Li obtidas para os diferentes ensaios ED efetuados em reatores 2C.

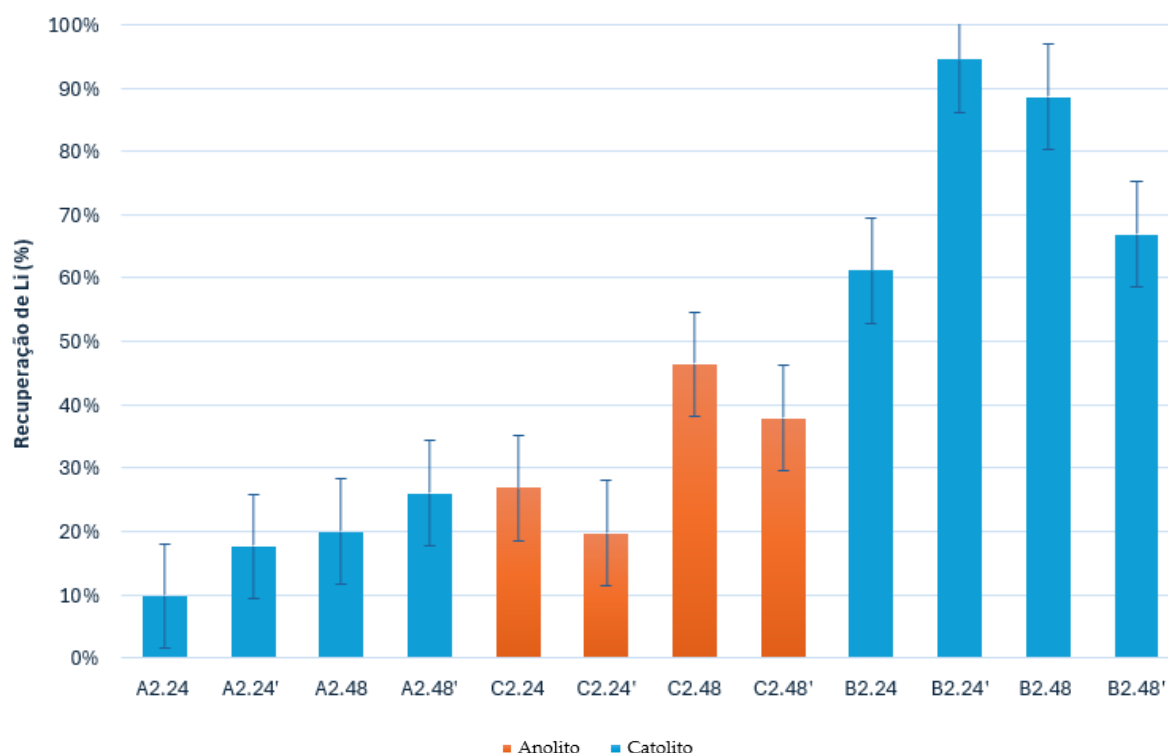


Figura 29 - Percentagem de recuperação de lítio no eletrólito, em reatores com 2 compartimentos.

O Li recuperado nos ensaios A, conduzidos com SO e MTC, demonstrou uma menor recuperação, entre 10% e 26%. Constata-se um aumento gradual da concentração de Li em função da intensidade de corrente aplicada e duração dos ensaios. O Li recuperado nos ensaios C, com SO e MTA, de forma geral, foi superior aos ensaios A, com recuperações de Li no anolito entre 20% e 46%. O aumento da intensidade de corrente pode promover um incre-

mento na recuperação de elementos em solução (Guedes et al., 2016). No entanto, a recuperação de Li diminuiu com o aumento da intensidade de corrente aplicada. Tal pode dever-se ao fator de limitação de densidade de corrente (LDC).

A LDC é um fenómeno em que a densidade de corrente não aumenta com uma dada aplicação de corrente, embora promova um incremento na resistência do reator. Uma elevada LDC pode causar depleção de iões na superfície da membrana de troca iónica, aumentando a resistência e reduzindo a eficiência da corrente aplicada na remoção de elementos de interesse. A LDC é afetada pelas propriedades da membrana e da solução, do reator ED e dos seus parâmetros funcionais, como a velocidade e temperatura do fluxo (Guedes et al., 2016; Scarszato et al., 2015).

Zimmwemann et al. (2023) testaram a eficiência da remoção de concentrações diluídas de cloretos e fluoretos presentes numa solução de sulfato em função da intensidade de corrente. Observou-se que a eficiência de separação é mais elevada quando a densidade de corrente aplicada aumenta de 100 A/m² para 130 A/m². Contudo, a eficiência reduz quando o nível de corrente atinge os 200 A/m², demonstrando que a LDC específica de cada ião é um parâmetro crítico para otimizar a eficiência da separação (Zimmermann et al., 2023).

Nos ensaios B, desenvolvidos com EBL, a recuperação de Li alcançou entre 61% e 94%, observando-se um máximo de recuperação no ensaio B2.24' (24 h a 100 mA). Os resultados obtidos na configuração 2C apresentam as mesmas tendências observadas na configuração 3C. O ensaio B2.48' (48 h a 100 mA) apresentou a única exceção, onde a concentração de Li no eletrólito reduziu 20%, em comparação com a recuperação verificada para o católito no ensaio equivalente em reator 3C (B3.48'), que decresceu 87% (B3.48') e 67% (B2.48'). Esta diferença na recuperação pode relacionar-se com a efetividade da MTC, considerando que este foi o último ensaio realizado com MTC, e que o uso prolongado e o ambiente corrosivo no interior do reator pode afetar o desempenho da membrana (Bdiri et al., 2019; Ghalloussi et al., 2013).

Têm sido estudadas a diferenças de perda de condutividade resultante do uso prolongado de MTC e MTA. No caso de MTC, uma perda dos grupos funcionais da membrana, tornam a MTC mais densa e os poros mais estreitos, o que resulta numa diminuição da concentração e da mobilidade dos iões na membrana (Ghalloussi et al., 2013). De notar que a análise estatística realizada para as recuperações percentuais de Li (Tabela B1 em Anexo) indica que os ensaios B3.48' e B2.48' apresentaram diferenças estatísticas significativas um nível de confiança de 95%. Na Tabela 12 encontram-se os valores de recuperação de Li em massa.

Tabela 12 - Recuperação de lítio final no catolito e anolito em reatores com 2 compartimentos.

Ensaio	Li recuperado no catolito (mg)	Li recuperado no anolito (mg)
A2.24	318,17 ± 118,42	-
A2.24'	176,47 ± 16,14	-
A2.48	248,83 ± 26,28	-
A2.48'	279,41 ± 15,04	-
C2.24	-	223,55 ± 26,42
C2.24'	-	184,68 ± 30,35
C2.48	-	145,19 ± 6,76
C2.48'	-	253,84 ± 49,69
B2.24	315,79 ± 10,82	-
B2.24'	554,76 ± 2,03	-
B2.48	422,29 ± 97,63	-
B2.48'	305,13 ± 7,72	-

Considerando os ensaios realizados em reatores 2C, a série B revelou valores de recuperação mais elevados (61% e 94%), tanto em termos de taxa de recuperação (Figura 30) como em quantidade de Li, entre 305,13 ± 7,72 mg e 554,76 ± 2,03 mg (Tabela 12). Nos ensaios realizados com SO, apesar da taxa de recuperação ser mais elevada nos ensaios C, entre 20% e 46% (Figura 30), o ensaio que resultou numa maior recuperação de Li em mg foi o A2.24 (MTC, 24 h a 50 mA), com uma recuperação de 318,17 ± 118,42 mg.

Comparando os ensaios A e C, apenas a 24 h e 100 mA se verificou uma maior recuperação para os ensaios C, nomeadamente C2.24' (184,68 ± 30,35 mg) e A2.24' (176,47 ± 16,14 mg). Nos restantes casos, A2.24 (318,17 ± 118,42 mg), A2.48 (248,83 ± 26,28 mg) e A2.48' (279,41 ± 15,04 mg), verificaram-se recuperações de Li superiores a C2.24 (223,55 ± 26,42 mg), C2.48 (145,19 ± 6,76 mg) e C2.48' (253,84 ± 49,69 mg), como observado na Tabela 12. Pela análise realizada no reator 3C (capítulo 4, secção 4.2.4.), detetou-se uma maior quantidade de Li no compartimento do ânodo, no final. A elevada presença de Na pode afetar a seletividade das membranas permitindo a passagem do Li para o compartimento do ânodo (Siekierka et al., 2022; Yin et al., 2024).

O reator 3C pode gerar gradientes de concentração mais complexos e induzir o Li⁺ no sentido do anolito (Siekierka et al., 2022). Se a seletividade da membrana for afetada pela elevada concentração de Na, com a aplicação de apenas uma membrana na configuração (2C), o Li apenas se pode direccionar para um compartimento, tornando a seletividade mais linear e a recuperação no catolito mais eficaz (Nikonenko et al., 2020; Siekierka et al., 2022; Yin et al., 2024).

4.3.5. Recuperação de lítio em função do tempo

Tal como para os ensaios realizados em reatores 3C, para os reatores 2C foi igualmente efetuada uma análise à recuperação de Li em função do tempo, permitindo compreender a velocidade de recuperação de Li. Na Figura 31 apresenta-se a evolução temporal da recuperação de Li. De notar que esta análise foi realizada apenas para ensaios com duração de 48 h, uma vez que para os ensaios de 24 h, a taxa de recuperação correspondia apenas ao tempo inicial (0%) e tempo final (100%).

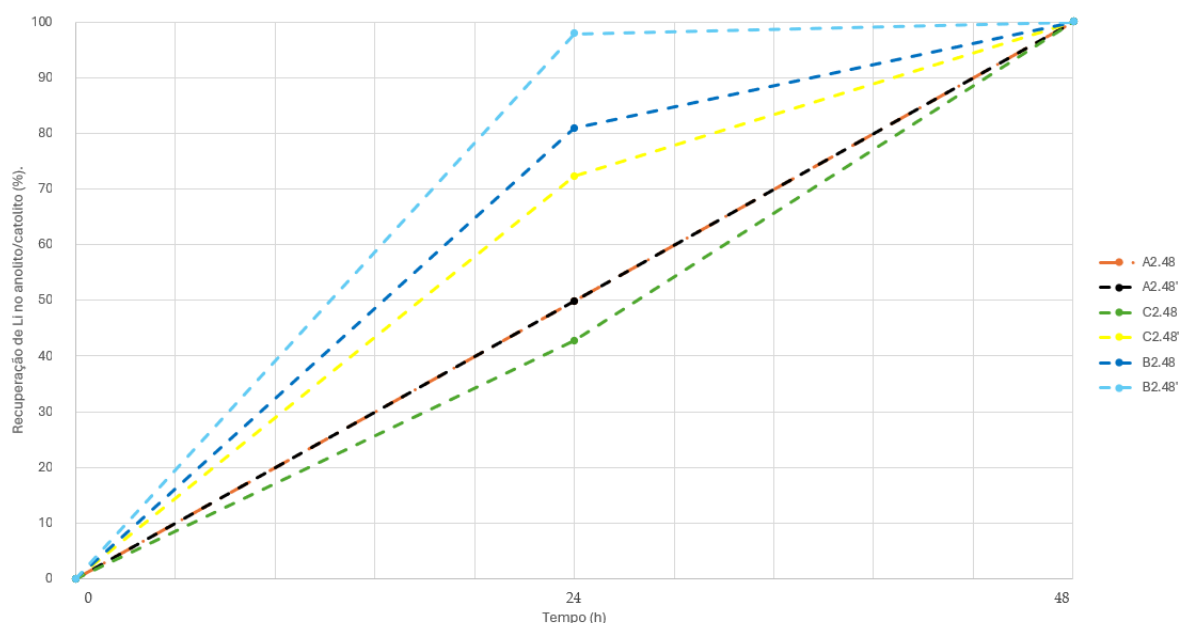


Figura 30 - Evolução ao longo do tempo da recuperação de lítio no católito/anólito em reator com 2 compartimentos.

No geral, os ensaios realizados com SO apresentaram uma recuperação mais lenta, embora consistente ao longo das 48 h. Analisando a Figura 31, é possível observar que os ensaios C2.48, A2.48 e A2.48' apresentam o menor aumento de todos os ensaios ao fim de 24 h, registando 43%, 50% e 50% da sua recuperação final total. Os ensaios A2.48 e A2.48' demonstraram uma recuperação de 50% do total de Li ao fim de 24 h, encontrando-se sobrepostos na Figura 31. Os ensaios C2.48 e C2.48' verificaram uma diferença significativa entre os resultados provenientes da aplicação de 50 mA e 100 mA. Enquanto a recuperação de Li ao fim de 24 h foi de 43% para o ensaio C2.48 (48h a 50 mA), em C2.48' (48h a 100 mA) a recuperação alcançou os 72%. Os ensaios B2.48 e B2.48' demonstraram a maior concentração de Li no eletrólito após 24 h, em particular o ensaio realizado a 100 mA (B2.48'). O Li foi recuperado em 81% (B2.48) e 98% (B2.48'). No caso do ensaio (B2.48'), ao fim de 48 h apenas se verificou um incremento na recuperação de 2%.

4.3.6. Distribuição de lítio nos reatores

Analizou-se a distribuição de Li nos reatores no final de cada ensaio. Para correta leitura da Figura 32, é de salientar as diferenças de configuração entre os ensaios 2C (aplicação de MTA ou MTC). Nos ensaios A e B foi aplicada uma MTC, e como tal o eletrólito é denominado por católito. Para os ensaios C, foi aplicada uma MTA, sendo o eletrólito denominado como anólito.

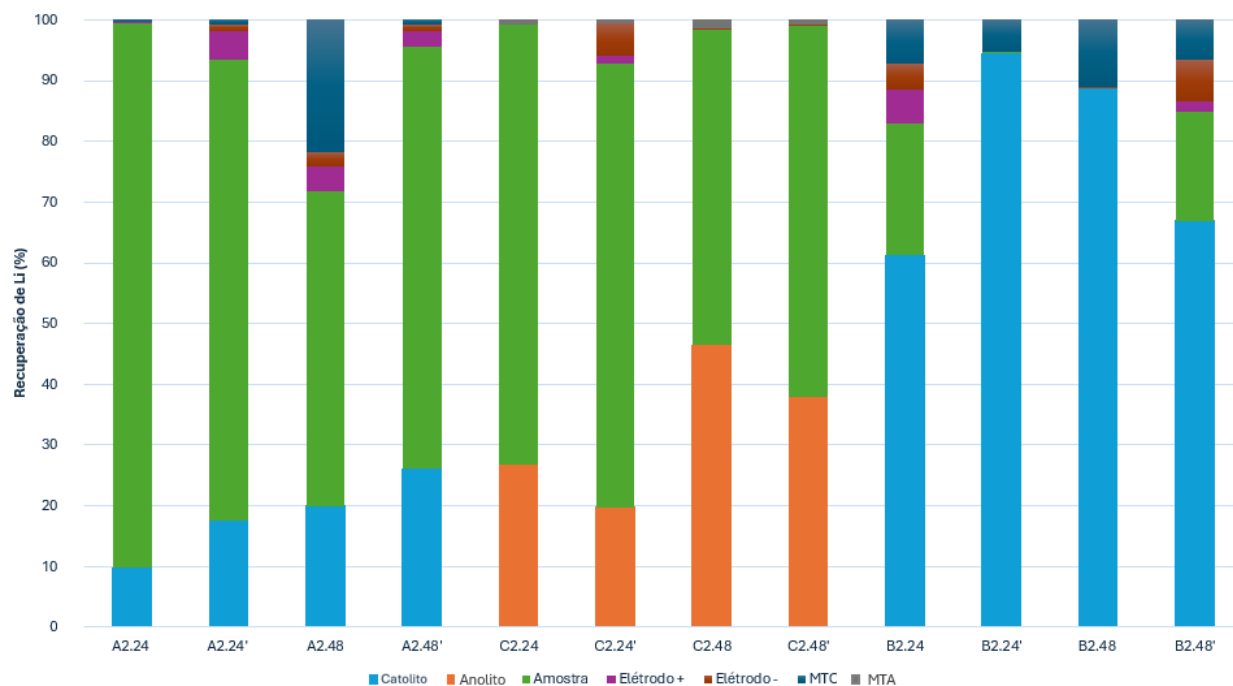


Figura 31 - Distribuição de lítio no reator electrodialítico com 2 compartimentos.

Nos ensaios com SO, existe uma elevada quantidade de Li retido na amostra. O Li na amostra varia entre 52% e 90%, nos ensaios A, apresentado uma retenção superior aos ensaios C (entre 52% e 73%). O ensaio A2.48 apresentou a menor retenção de Li no compartimento da amostra (52%). Contudo, 22% do Li total ficou retido na MTC. Os ensaios C apresentaram uma maior recuperação de Li no eletrólito (entre 20% e 46%), nomeadamente considerando 48 h de teste. Apenas 52% e 61% de Li permaneceu no compartimento da amostra para os ensaios C2.48 (48h a 50 mA) e C2.48' (48h a 100 mA), respetivamente. Os ensaios B (com EBL) apresentaram uma quantidade de Li recuperado no eletrólito elevada (entre 61% e 94%). Apenas 22% de Li ficou retido no compartimento da amostra no ensaio B2.24.

4.3.7. Composição final do anolito ou catolito

Além do Li, os elementos Al, K, P e Na foram analisados. Esta análise permitiu compreender a seletividade da recuperação de Li nos vários testes. Na Tabela 13 encontra-se a composição final do anolito e catolito, referente a os elementos analisados para os ensaios com configuração 2C.

Tabela 13 - Composição do anolito ou catolito final em reator de 2 compartimentos.

Ensaio	Tipo de eletrólito	mg				
		Al	K	Li	P	Na
A2.24	Catolito	0,002 ± 0,002	3,785 ± 0,049	318,172 ± 118,423	0,210 ± 0,023	21 081,020 ± 8 172,639
A2.24'		0,006 ± 0,001	2,119 ± 0,016	176,466 ± 16,140	0,017 ± 0,001	4 571,406 ± 353,736
A2.48		0,009 ± 0,001	3,166 ± 0,022	248,834 ± 26,276	0,029 ± 0,000	6 283,344 ± 509,498
A2.48'		0,002 ± 0,001	3,641 ± 0,188	279,408 ± 15,036	0,036 ± 0,010	6 827,911 ± 204,960
C2.24	Anolito	0,059 ± 0,009	5,732 ± 0,304	223,550 ± 26,426	0,014 ± 0,001	5 454,981 ± 557,239
C2.24'		0,020 ± 0,002	3,622 ± 1,823	184,684 ± 30,353	0,057 ± 0,033	4 876,587 ± 1 394,897
C2.48		0,015 ± 0,006	4,529 ± 0,226	145,194 ± 6,763	0,010 ± 0,001	3 489,014 ± 85,811
C2.48'		0,012 ± 0,011	6,736 ± 0,987	253,839 ± 49,694	0,011 ± 0,000	6 108,746 ± 1 170,620
B2.24	Catolito	0,282 ± 0,008	9,638 ± 0,502	315,786 ± 10,815	0,075 ± 0,002	134,227 ± 7,374
B2.24'		0,039 ± 0,019	28,644 ± 0,090	554,755 ± 2,030	0,055 ± 0,001	213,461 ± 2,896
B2.48		0,243 ± 0,038	11,701 ± 0,318	422,293 ± 97,634	0,057 ± 0,002	166,580 ± 2,586
B2.48'		0,257 ± 0,012	9,432 ± 0,031	305,134 ± 7,722	0,046 ± 0,001	100,364 ± 1,016

Nos reatores 2C, tal como nas configurações 3C, verificou-se uma quantidade reduzida na composição do eletrólito final de Al, entre $0,002 \pm 0,001$ mg e $0,282 \pm 0,008$ mg, e P, entre $0,010 \pm 0,001$ mg e $0,210 \pm 0,023$ mg. Adicionalmente salienta-se que, relativamente às concentrações iniciais de Al verificadas em SO ($0,70 \pm 0,20$ mg/L – tabela 8), as quantidades de Al finais verificadas (ensaio A e C) apresentaram-se bastante reduzidas (entre $0,002 \pm 0,001$ mg e $0,059 \pm 0,009$ mg), o que poderá indicar que o Al ficou retido nas membranas. Nos ensaios A e C, o Na foi o elemento mais representativo (entre $3 489,014 \pm 85,811$ mg e $21 081,020 \pm 8 172,639$). Apesar da diferença na configuração, os ensaios foram realizados com a mesma amostra e, de acordo com caracterização inicial das amostras (Tabela 8, secção 4.1), o SO contém uma concentração de Na de $159 683,61 \pm 113 219,87$ mg/L, o que incrementa a quantidade de Na final presente no eletrólito. A quantidade de Li na amostra variou entre $145,194 \pm 6,763$ mg (C2.48) e $318,172 \pm 118,423$ mg (A2.24), enquanto K variou entre $2,119 \pm 0,016$ mg (A2.24') e $6,736 \pm 0,987$ mg (C2.48').

Adicionalmente, quando comparadas as composições dos eletrólitos finais do reator 2C e 3C, o 3C aparenta ter uma maior eficácia em termos de isolamento de Li. Este efeito é mais acentuado para a amostra SO, devido à quantidade de Na ser mais reduzida nos ensaios A3.24, A3.24' e A3.48, tanto no anolito ($83,97 \pm 12,51$ mg, $74,82 \pm 4,25$ mg e $31,33 \pm 6,87$ mg,

respetivamente), como no catolito ($34,63 \pm 5,22$ mg, $38,72 \pm 0,61$ e $35,11 \pm 7,43$ mg, respectivamente). Nos ensaios B, o catolito final caracteriza-se maioritariamente por Li (valor médio = $399,49 \pm 29,55$ mg), Na (valor médio = $153,66 \pm 3,47$ mg) e K (valor médio = $14,85 \pm 0,24$ mg). A quantidade de Li no eletrólito final da configuração 2C foi superior ao reator 3C (valor médio = $295,20 \pm 31,00$ mg), assim como a quantidade de Na (valor médio = $103,51 \pm 9,34$ mg).

Comparando os eletrólitos resultantes dos ensaios SO (A e C), com os eletrólitos dos ensaios EBL (B), existem discrepâncias na recuperação que refletem a composição inicial de cada amostra. Na tabela 13 encontram-se os valores de concentração iniciais das amostras bem como a variação de valores máximos e mínimos registados da composição do eletrólito final nos diversos ensaios.

Tabela 14 - Composição de eletrólito final para os ensaios em reator de 2 compartimentos.

Elemento	Amostra	Tipo de eletrólito	Concentração inicial (mg/L)	Mínimo registado no eletrólito (mg)	Condições de ensaio	Máximo registado no eletrólito (mg)	Condições de ensaio
Al	SO (Ensaio A)	Catolito	$0,70 \pm 0,20$	$0,002 \pm 0,002$	24 h/100 mA	$0,009 \pm 0,001$	48 h/50 mA
	SO (Ensaio C)	Anolito		$0,012 \pm 0,011$	48 h/100 mA	$0,059 \pm 0,009$	24 h/50 mA
	EBL	Catolito	$5,74 \pm 0,16$	$0,039 \pm 0,019$	24 h/100 mA	$0,282 \pm 0,008$	24 h/50 mA
K	SO (Ensaio A)	Catolito	$49,64 \pm 13,76$	$2,119 \pm 0,016$	24 h/100 mA	$3,785 \pm 0,049$	24 h/50 mA
	SO (Ensaio C)	Anolito		$3,622 \pm 1,823$	24 h/100 mA	$6,736 \pm 0,987$	48 h/100 mA
	EBL	Catolito	$62,70 \pm 2,48$	$9,432 \pm 0,031$	48 h/100 mA	$28,644 \pm 0,090$	24 h/100 mA
Li	SO (Ensaio A)	Catolito	$7\,751,74 \pm$	$176,466 \pm 16,140$	24 h/100 mA	$318,172 \pm 118,423$	24 h/100 mA
	SO (Ensaio C)	Anolito	$5348,76$	$145,194 \pm 6,763$	24 h/50 mA	$253,839 \pm 49,694$	48 h/100 mA
	EBL	Catolito	$1\,796,02 \pm 60,35$	$305,134 \pm 7,722$	48 h/100 mA	$554,755 \pm 2,030$	24 h/100 mA
P	SO (Ensaio A)	Catolito	$2,05 \pm 2,46$	$0,017 \pm 0,001$	24 h/100 mA	$0,210 \pm 0,023$	24 h/50 mA
	SO (Ensaio C)	Anolito		$0,010 \pm 0,001$	48 h/50 mA	$0,057 \pm 0,033$	24 h/100 mA
	EBL	Catolito	$23,56 \pm 1,32$	$0,046 \pm 0,001$	48 h/100 mA	$0,075 \pm 0,002$	24 h/50 mA
Na	SO (Ensaio A)	Catolito	$159\,683,61 \pm 113\,219,87$	$4\,571,406 \pm 353,736$	24 h/100 mA	$21\,081,020 \pm 8\,172,639$	24 h/50 mA
	SO (Ensaio C)	Anolito		$3\,489,014 \pm 85,811$	48 h/50 mA	$6\,108,746 \pm 1\,170,620$	48 h/100 mA
	EBL	Catolito	$229,65 \pm 147,63$	$100,364 \pm 1,016$	48 h/100 mA	$213,461 \pm 2,896$	24 h/100 mA

A composição final do eletrólito reflete a concentração inicial de cada uma das amostras, observando-se valores mais elevados dos elementos com maior representatividade na concentração inicial das amostras (Tabela 13). No caso de Na, em que a concentração inicial de SO = $159\,683,61 \pm 113\,219,87$ mg/L e de EBL = $229,65 \pm 147,63$ mg/L (Tabela 8 - secção 4.1.) é distinta, verifica-se uma presença mais significativa do Na no eletrólito final de SO. Tal observa-se tanto nos ensaios A (Na entre $4\,571,406 \pm 353,736$ mg e $21\,081,020 \pm 8\,172,639$ mg)

como nos ensaios C (Na entre $3\,489,014 \pm 85,811$ mg e $6\,108,746 \pm 1170,620$ mg), em relação ao EBL (Na entre $100,364 \pm 1,016$ mg e $213,461 \pm 2,896$ mg).

Para os restantes elementos verifica-se a mesma tendência, com exceção do Li. Tal pode dever-se à deslocação do Li tanto para o ânodo como para o cátodo em reatores 3C. Quando o Li se desloca para ambos os polos da célula, a recuperação exclusiva do catolito ou do anolito, como em reatores 2C, resulta numa menor quantidade de Li recuperado. A aplicação de reatores 2C apenas proporciona condições de deslocação num sentido (para o cátodo ou para o ânodo). Como tal, o Li que se desloca no sentido oposto permanece no compartimento da amostra, não contribuindo para a recuperação observada no eletrólito.

4.4. Condições favoráveis para a recuperação de lítio

As condições que resultaram em recuperações de Li mais elevadas a partir das amostras em teste foram estudadas. Para cada amostra, diferentes condições demonstraram ser mais efetivas para promover a deslocação do Li do compartimento da amostra para o eletrólito. As características e comportamentos das amostras em estudo são diferentes, pelo que, a mesma configuração de reator resultou em resultados distintos para as várias amostras. Os dados foram analisados estatisticamente, para compreender as diferenças estatisticamente significativas, a um nível de confiança de 95%, das recuperações percentuais de Li dos vários testes conduzidos (Tabela B, em Anexo).

A melhor configuração para a recuperação de Li vai depender do objetivo prioritário dos ensaios realizados. Num ponto de vista de recuperação máxima de Li, no SO, o ensaio A3.48'b resultou numa maior recuperação global de Li ($1\,706,10$ mg). Neste sentido, a configuração mais indicada para a recuperação de Li demonstrou ser um reator ED 3C, acoplado a neutralização prévia com HCl. Apesar da taxa de recuperação máxima se ter verificado para a configuração 2C com MTA (46% em C2.48), o Li tende a deslocar-se para ambos os electrodos da célula na configuração 3C, totalizando maiores quantidades de Li recuperado nos eletrólitos (anolito = $200,69 \pm 64,20$ mg a $1\,145,22 \pm 163,22$ mg e catolito = $111,75 \pm 11,91$ mg a $560,88 \pm 0,49$ mg). Em termos de seletividade, ou seja, recuperação de Li numa solução com elevado grau de pureza de Li, a configuração mais indicada demonstrou ser o reator 3C a operar durante 48 h a 50 mA (A3.48). Para A3.48, a recuperação de Li alcançou $180,33 \pm 39,25$ mg para o catolito (20%) e $200,69 \pm 64,20$ mg para o anolito (21%). A presença de outros elementos, como o Na no catolito, foi inferior a $35,11 \pm 7,43$ mg.

Para o EBL, no ensaio B2.24' a recuperação de Li atingiu o valor mais elevado, de $554,76$ mg. Neste sentido, as condições de intensidade de corrente de 100 mA, durante 24 h, são as

mais favoráveis para uma recuperação elevada de Li a partir de EBL. O Li deslocou-se maioritariamente no sentido do cátodo, pelo que a configuração 2C resultou em condições mais promissoras para o processo ED, quando comparado com o reator 3C. Em ambas as configurações, a maior recuperação ocorreu quando o processo foi conduzido a 50 mA durante 24 h (recuperação Li 3C = 92% e 2C = 94%). No entanto, numa perspetiva de isolamento de Li, o ensaio B3.24, realizado com uma configuração 3C durante 24 h e a 50 mA, revelou-se mais promissor. Apesar da recuperação de Li ser inferior (67%), observou-se uma recuperação de Li de $294,59 \pm 46,20$ mg no catolito e $11,00 \pm 0,94$ mg no anolito. Dos restantes elementos, o valor máximo verificado foi de K no anolito, com $18,87 \pm 0,50$ mg.

No caso da LLM e LRM, apenas se realizou um teste preliminar, pelo que seriam necessários mais testes para apontar as condições que promovem uma maior recuperação de Li. No entanto, em ambas as amostras, o Li migra predominantemente na direção do cátodo. As amostras analisadas apresentaram características e comportamentos diferentes, pelo que a configuração selecionada depende não só do objetivo que se pretende, mas também da própria amostra. Na Tabela B1 em Anexo, verifica-se que os ensaios apresentaram diferenças estatísticas significativas entre si. De notar que para configurações idênticas, realizadas nas mesmas condições de duração de intensidade de corrente, os ensaios conduzidos com amostras distintas mostraram-se estatisticamente diferentes, corroborando os comportamentos distintos observados.

4.5. Produção de hidrogénio

Durante o processo ED, inerentemente, é produzido H_2 no compartimento do cátodo. Para analisar a pureza do H_2 produzido durante o processo ED, realizaram-se 2 ensaios com SO e EBL. Os ensaios efetuaram-se num reator 3C, a uma intensidade de corrente de 100 mA, de acordo com Magro et al. (2019). O gás produzido durante o processo ED foi recolhido num saco Tedlar, de forma a validar a produção de H_2 durante a recuperação de Li. Na Tabela 15 encontra-se a percentagem de H_2 produzida durante a recuperação ED de Li para SO e EBL.

Tabela 15 - Análise dos gases recuperados durante a aplicação do processo electrodiálítico ao solvente orgânico e efluente de reciclagem de baterias de lítio.

Parâmetro	%	
	SO	EBL
H_2	51	54
O_2	10	9
N_2	38	33
Total	98	96

Tanto no SO como no EBL ocorre produção de H₂ no compartimento do cátodo (Tabela 15). A pureza do H₂ produzido com EBL (54%) foi ligeiramente superior ao SO (51%). Detetou-se também, em ambos os ensaios, a presença de O₂ e N₂, gases que estão presentes na atmosfera. O H₂ produzido durante o processo ED pode ser recolhido, armazenado e utilizado numa célula de combustível. As células de combustível convertem a energia química presente no H₂ e transformam-na em energia elétrica. A eficiência desta conversão depende da qualidade do gás H₂ produzido (Magro et al., 2019). Assim, a produção de H₂ durante os ensaios, a aplicação deste sistema poderá permitir reduzir consumos energéticos e custos associados ao processo ED.

4.6. Consumo e custos energéticos

Os requisitos de energia necessários durante o processo ED são frequentemente menores durante o tratamento de matrizes líquidas, em comparação com amostras sólidas. Tal, deve-se ao facto de os valores de condutividade das amostras serem mais elevados, exigindo menos energia para as reações de eletrólise (Almeida et al., 2020). Em matrizes líquidas, nem sempre é necessária a aplicação de agitação elétrica. Neste sentido, a energia consumida apenas se encontra associada à energia elétrica do gerador de corrente. É, deste modo, mais fácil reduzir os custos energéticos associados, caso seja possível produzir H₂ e alimentar o sistema com energia verde.

Para determinar o consumo de energia associado aos ensaios recorreu-se à Eq. 3.4 (secção 3.6). Calculou-se também o custo associado (€), com e sem taxas, considerando o preço de energia elétrica de 0,2071 €/kWh registado para Portugal em 2023 (Eurostat, 2024). Determinaram-se as emissões associadas ao consumo energético dos ensaios, utilizando como fator de conversão 0,23314 kg CO₂ (Almeida et al., 2021). Os resultados encontram-se sistematizados na Tabela 16.

Tabela 16 - Consumos e custos de energia associados aos ensaios electrodiálíticos.

Ensaio	Voltagem (V)	I (mA)	Tempo de tratamento (h)	Consumo de Energia (kWh)	Emissões (kg de CO ₂)	Custos (€)	Custos + Taxas (€)
A3.24	5,45	50	24	0,007	0,002	0,001	15,457
A3.24'	10,33	100	24	0,025	0,006	0,005	15,461
A3.48	9,7	50	48	0,023	0,005	0,005	15,461
A3.48'	5,81	100	48	0,028	0,007	0,006	15,462
A3.48'b	5,2	100	48	0,025	0,006	0,005	15,461
A3.48'c	6,25	100	48	0,372	0,087	0,077	15,550
B3.24	6,95	50	24	0,008	0,002	0,002	15,457
B3.24'	45,27	100	24	0,109	0,025	0,022	15,483
B3.48	27,87	50	48	0,067	0,016	0,014	15,472

Ensaio	Voltagem (V)	I (mA)	Tempo de tratamento (h)	Consumo de Energia (kWh)	Emissões (kg de CO ₂)	Custos (€)	Custos + Taxas (€)
B3.48'	71,6	100	48	0,344	0,080	0,071	15,543
D3.48'	8,88	100	48	0,043	0,010	0,009	15,466
E3.48'	8,66	100	48	0,042	0,010	0,009	15,466
A2.24	3,12	50	24	0,004	0,001	0,001	15,456
A2.24'	5,02	100	24	0,012	0,003	0,002	15,458
A2.48	3,36	50	48	0,008	0,002	0,002	15,457
A2.48'	4,1	100	48	0,020	0,005	0,004	15,460
C2.24	3,42	50	24	0,004	0,001	0,001	15,456
C2.24'	5,25	100	24	0,013	0,003	0,003	15,458
C2.48	3,74	50	48	0,009	0,002	0,002	15,457
C2.48'	4,06	100	48	0,019	0,005	0,004	15,460
B2.24	3,97	50	24	0,005	0,001	0,001	15,456
B2.24'	9,35	100	24	0,022	0,005	0,005	15,461
B2.48	5,03	50	48	0,012	0,003	0,003	15,458
B2.48'	10,74	100	48	0,052	0,012	0,011	15,468

O ensaio com maior custo de energia associado foi A3.48'c (15,55 €), uma vez que foi o único que incluiu agitação. O ensaio A3.48'c realizou-se com neutralização da amostra SO com ácido oxálico, que se encontra no estado sólido. Desta forma, para garantir a homogeneização da amostra foi necessário utilizar um agitador. Além do consumo associado ao gerador de corrente, calculou-se o consumo energético do agitador, que operou a 170 r.p.m. (Eq. 3.5 – secção 3.6). Derivado das características do modelo, foi utilizado um Torque de 0,4 Nm (Heidolph Instruments, 2024).

Nos restantes ensaios, verificam-se consumos energéticos elevados associados a B3.48' (0,344 kWh) e B3.24' (0,109 kWh). O elevado consumo energético deriva da elevada voltagem média verificada durante os ensaios (71,6 V e 45,27 V). A voltagem aumentou significativamente devido à diminuição da condutividade no reator.

O custo energético do ensaio A3.48'c, que apresentou o consumo mais elevado, foi de 15,55 €, onde a agitação assume um peso de 92%. O ensaio A3.48'c apresentou um consumo energético de 0,372 kWh, dos quais 0,3418 kWh resultam da agitação. O consumo proveniente da agitação originou um custo de 14,31 €. Nos restantes ensaios, os maiores custos verificados foram de 15,54 € e 15,48 € para B3.48' e B3.24', respetivamente. O menor custo obtido foi de 15,46 €, para os ensaios realizados a menores intensidades de corrente (50 mA).

As emissões de CO₂ foram mais elevadas para A3.48'c (0,087 kg de CO₂), B3.48' (0,080 kg de CO₂) e B3.24' (0,025 kg de CO₂). Para A3.48'c, dos 0,087 kg registados, 0,080 kg de CO₂

provêm da componente da agitação. Neste sentido, conclui-se que a agitação impacta fortemente a sustentabilidade do processo ED, pelo que alternativas e ações de melhoria em relação a esta componente devem ser priorizadas.

CONCLUSÕES

O Li é um elemento-chave no desenvolvimento de tecnologias inovadoras no âmbito da transição energética. As suas características únicas, como a densidade energética e a sua capacidade específica, alavancaram o interesse e a procura deste elemento para aplicações na área de armazenamento de energia. Com as reservas de Li a tornarem-se cada vez mais limitadas, a procura de alternativas sustentáveis que proporcionem a reutilização ou recuperação de Li a partir de recursos secundários mostra-se como uma etapa prioritária para assegurar as necessidades desta MPC.

Na presente dissertação, analisou-se a capacidade de recuperação de Li através de quatro recursos secundários: (1) efluente da reciclagem de baterias de Li; (2) solvente orgânico de uma indústria farmacêutica; (3) lixiviados de resíduos de minas e; (4) lixiviados de resíduos de ligas metálicas Al/Li. O estudo contemplou um total de 24 ensaios laboratoriais, com diferentes configurações de reator, intensidades de corrente, tempo de ensaio e adição de ácidos.

As amostras estudadas apresentam características diferentes, pelo que a mesma configuração originou comportamentos desiguais para amostras distintas. O solvente orgânico, contém uma elevada concentração de Li ($7\,751,74 \pm 5\,348,76$ mg/L). Em termos de recuperação de Li, no reator 3C, o ensaio que alcançou a recuperação percentual mais elevada, nos eletrólitos, foi A3.48'b (48 h a 100 mA, e neutralização com HCl), com 37% de Li recuperado no anólito e 18% no católito. Os ensaios 2C foram realizados em duas séries, com aplicação de membranas de troca catiónica e aniónica. As recuperações de Li máximas foram alcançadas para os ensaios A2.48' (26%) e C2.48 (46%). Ambos os ensaios foram realizados durante 48 h, A2.48' a 100 mA com MTC e C2.48 a 50 mA com MTA. A recuperação de Li mais elevada, em massa, ocorreu quando o processo ED foi aplicado ao solvente orgânico, onde cerca de 1 706,10 mg de Li foram concentrados no eletrólito (A3.48'b). Neste sentido, a aplicação da intensidade de corrente de 100 mA, durante 48 h, e neutralização com HCl, demonstrou as condições mais favoráveis para recuperar Li em elevadas quantidades do SO. Numa perspetiva de seletividade, o ensaio A3.48 (3C, 48 h a 50 mA) demonstrou ser o mais adequado. O teste

A3.48 resultou numa recuperação de Li de $381,02 \pm 103,45$ mg, com quantidades reduzidas de Al, K, P e Na, dos quais o valor máximo registado no catolito foi $35,11 \pm 7,43$ mg de Na. Assim, a configuração mais indicada para recuperar Li de forma seletiva inclui um reator com 3 compartimentos com aplicação de intensidade de corrente de 50 mA durante 48 h. Contudo, os ensaios com SO apresentaram quantidades significativas de Li retidas no compartimento da amostra (entre 52% e 90%).

O efluente de reciclagem de baterias de Li apresentou os valores mais promissores de recuperação electrodialítica de Li. Nos ensaios 3C, 92% do Li foi recuperado nos compartimentos do eletrólito em B3.24' (3C, 24 h a 100 mA), enquanto no reator 2C um valor máximo de 94% de Li foi recuperado em B2.24' (2C, 24h a 100 mA). Em termos globais, a maior recuperação de Li ocorreu no ensaio B2.24' (554,76 mg). Neste sentido, a configuração mais favorável para recuperar elevadas quantidades de Li do EBL demonstrou ser um reator 2C com MTC, a 100 mA durante 24 h. No que se refere a seletividade, o ensaio B3.24, realizado com uma configuração 3C durante 24 h a 50 mA, revelou resultados mais propícios. Apesar da taxa de recuperação de Li ser inferior (67%), a recuperação de Li total alcançou $305,60 \pm 47,14$ mg, com quantidades reduzidas dos restantes elementos, dos quais o valor máximo registado foi $18,87 \pm 0,50$ mg de K, no anólito.

Nos lixiviados de ligas metálicas Al/Li e de resíduos de minas verificou-se uma menor concentração de Li, comparativamente com as restantes amostras, com concentrações de $19,94 \pm 0,41$ mg/L e $67,31 \pm 4,39$ mg/L para a liga metálica Al/Li e para os resíduos de minas, respetivamente. As recuperações de Li apresentaram níveis de 78% (LLM) e 46% (LRM). Como apenas se realizou um ensaio, não foi possível concluir sobre as condições mais adequadas para recuperar Li a partir destas amostras. No entanto, verificou-se que em ambos os casos, o Li electromigrou predominantemente no sentido do cátodo.

Adicionalmente, realizaram-se dois ensaios para corroborar a produção de H_2 durante o tratamento ED com as amostras SO e EBL. Ambos os testes produziram H_2 , com níveis de pureza de 51% (SO) e 54% (EBL).

A análise económica e energética permitiu aferir qual o ensaio laboratorial com maior impacto. O ensaio A3.48'c demonstrou consumos e custos mais elevados devido à utilização de agitação durante 48 h. O consumo calculado para A3.48'c foi de 0,372 kWh, traduzindo-se num custo de 15,55 € e 0,087 kg de emissões de CO_2 . O menor custo foi de 15,456 € (0,001 kg CO_2), associado aos ensaios conduzidos a 50 mA.

O presente trabalho de investigação contribuí para aprofundar o conhecimento na otimização do processo ED para recuperar lítio, matéria-prima considerada crítica na União Europeia. Dada a necessidade crescente de tornar a UE mais independente em termos de matérias-primas, foi possível demonstrar as potencialidades do processo ED para recuperar lítio de recursos secundários, numa perspetiva circular.

DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

Apesar do presente contributo no estudo do processo ED para a recuperação de lítio, MPC, a partir de recursos secundários, este tópico pode ser aprofundado. Durante o desenvolvimento da presente dissertação surgiram questões que poderão ser abordadas em trabalhos futuros.

A elevada taxa de retenção de Li no compartimento da amostra, nos testes com solvente orgânico, pode indicar uma possível formação de complexos, bloqueando a passagem do Li pelas membranas de troca iónica. Assim, seria relevante estudar a dissociação destes compostos e perceber o seu comportamento. Testar pré-tratamentos ou adição de reagentes ou outros compostos orgânicos/inorgânicos antes de aplicar o processo ED pode aumentar a seletividade da recuperação do Li. Durante os ensaios com SO verificou-se a necessidade de recorrer à adição de HCl. Os ácidos orgânicos, que resultem numa elevada extração de Li podem trazer benefícios acoplados, nomeadamente em termos de minimização do seu impacto ambiental.

Devido à limitação dos testes realizados para LLM e LRM, e de forma a aprofundar o estudo destas amostras, a realização de mais testes com a configuração 3C, e considerando um reator 2C na presença de MTC, permitirá compreender melhor o processo de recuperação de Li nos eletrólitos.

A produção de H_2 durante o processo ED pode ser aprofundada. Durante o estudo realizou-se uma análise preliminar do H_2 produzido pelo SO e o EBL durante o processo ED. Uma análise em maior detalhe, nomeadamente no que se refere à quantidade de produção e a sua variação de produção e pureza em função de diversos parâmetros, poderá contribuir para uma análise económica e energética mais pormenorizada. A produção de H_2 , associada à recuperação de MPC de recursos secundários pode acrescentar valor e trazer benefícios no âmbito da neutralidade carbónica.

A análise das necessidades e consequências de um aumento de escala do processo ED pode ser relevante para a otimização do processo noutras vertentes. Esta análise permitirá testar a viabilização do processo num mercado de larga escala e compreender o benefício da sua aplicação numa perspetiva circular.

REFERÊNCIAS

- Abou-Shady, A., Peng, C., Almeria O, J., & Xu, H. (2012). Effect of pH on separation of Pb (II) and NO_3^- from aqueous solutions using electrodialysis. *Desalination*, 285, 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.032>
- Abraham, K. M. (2020). How comparable are sodium-ion batteries to lithium-ion counterparts? *ACS Energy Letters*, 5(11), 3544–3547. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c02181>
- Alessia, A., Alessandro, B., Maria, V.-G., Carlos, V.-A., & Francesca, B. (2021). Challenges for sustainable lithium supply: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 300, 126954. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126954>
- Alexander, S., Hodgdon, R., & Waite, W. (1979). *Anion permselective membrane*. <https://doi.org/10.2172/5692671>
- Almeida, J. (2015). *Electrodialytic recovery of phosphorus and organic contaminants removal from sewage sludge*. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Perfil de Engenharia Sanitária, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa
- Almeida, J., Magro, C., Mateus, E. P., & Ribeiro, A. B. (2020). Electrodialytic hydrogen production and critical raw materials recovery from secondary resources. *Water*, 12(5), 1262. <https://doi.org/10.3390/w12051262>
- Almeida, J., Magro, C., P. Mateus, E., & Ribeiro, A. B. (2021). Life cycle assessment of electrodialytic technologies to recover raw materials from mine tailings. *Sustainability*, 13(7), 3915. <https://doi.org/10.3390/su13073915>
- Almeida, J., Magro, C., Rosário, A. R., Mateus, E. P., & Ribeiro, A. B. (2021). Electrodialytic treatment of secondary mining resources for raw materials extraction: Reactor design assessment. *The Science of the Total Environment*, 752, 141822. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141822>
- Amenaghawon, A. N., Ayere, J. E., Amune, U. O., Otuya, I. C., Abuga, E. C., Anyalewechi, C. L., Okoro, O. V., Okolie, J. A., Oyefolu, P. K., Eshiemogie, S. O., Osahon, B. E., Omede, M., Eshiemogie, S. A., Igemhokhai, S., Okedi, M. O., Kusuma, H. S., Muojama, O. E., Shavandi, A., & Darmokoesoemo, H. (2024). A comprehensive review of recent advances in the applications and biosynthesis of oxalic acid from bio-derived substrates. *Environmental Research*, 251(Pt 2), 118703. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118703>

- Ann Munk, L., Hynek, S. A., Bradley, D. C., Boutt, D., Labay, K., & Jochens, H. (2016). Lithium brines: A global perspective. *Reviews in Economic Geology*, 18, 339–365. <https://doi.org/10.5382/Rev.18.14>
- Arana Juve, J.-M., Christensen, F. M. S., Wang, Y., & Wei, Z. (2022). Electrodialysis for metal removal and recovery: A review. *Chemical Engineering Journal*, 435, 134857. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134857>
- Armand, M., Axmann, P., Bresser, D., Copley, M., Edström, K., Ekberg, C., Guyomard, D., Lestriez, B., Novák, P., Petranikova, M., Porcher, W., Trabesinger, S., Wohlfahrt-Mehrens, M., & Zhang, H. (2020). Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments. *Journal of Power Sources*, 479, 228708. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228708>
- Bae, H., & Kim, Y. (2021). Technologies of lithium recycling from waste lithium ion batteries: a review. *Materials Advances*, 2(10), 3234–3250. <https://doi.org/10.1039/D1MA00216C>
- Bai, H., & Song, Z. (2023). Lithium-ion battery, sodium-ion battery, or redox-flow battery: A comprehensive comparison in renewable energy systems. *Journal of Power Sources*, 580, 233426. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233426>
- Bairrão, D., Soares, J., Almeida, J., Franco, J. F., & Vale, Z. (2023). Green hydrogen and energy transition: current state and prospects in Portugal. *Energies*, 16(1), 551. <https://doi.org/10.3390/en16010551>
- Barron, J. J., Ashton, C., & Geary, L. (2006). *The Effects of Temperature on PH Measurement*. www.reagecon.com
- Bartle, K. D., & Myers, P. (2002). History of gas chromatography. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 21(9–10), 547–557. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00806-3](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00806-3)
- Baudino, L., Santos, C., Pirri, C. F., La Mantia, F., & Lamberti, A. (2022). Recent advances in the lithium recovery from water resources: from passive to electrochemical methods. *Advanced Science*, 9(27), 2201380. <https://doi.org/10.1002/ADVS.202201380>
- Bazinet, L., & Geoffroy, T. R. (2020). Electrodialytic processes: market overview, membrane phenomena, recent developments and sustainable strategies. *Membranes*, 10(9), 221. <https://doi.org/10.3390/membranes10090221>
- Bdiri, M., Dammak, L., Larchet, C., Hellal, F., Porozhnyy, M., Nevakshenova, E., Pismenskaya, N., & Nikonenko, V. (2019). Characterization and cleaning of anion-exchange membranes used in electrodialysis of polyphenol-containing food industry solutions; comparison with cation-exchange membranes. *Separation and Purification Technology*, 210, 636–650. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.044>
- Branco, C. (2024). *Electrodialytic recovery of lithium from secondary resources*. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa
- Bunani, S., Arda, M., Kabay, N., Yoshizuka, K., & Nishihama, S. (2017). Effect of process conditions on recovery of lithium and boron from water using bipolar membrane electrodialysis (BMED). *Desalination*, 416, 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.04.017>

- Çalışkan, M., & Zool, T. J. (2000). The metabolism of oxalic acid. *Turkish Journal of Zoology*, 24(1), Article 12, <https://journals.tubitak.gov.tr/cgi/viewcontent.cgi?article=2728&context=zoology>
- Cerrillo-Gonzalez, M. del M., Villen-Guzman, M., Rodriguez-Maroto, J. M., & Paz-Garcia, J. M. (2023). Metal recovery from wastewater using electrodialysis separation. *Metals*, 14(1), 38. <https://doi.org/10.3390/met14010038>
- Cerrillo-Gonzalez, M. M., Villen-Guzman, M., Vereda-Alonso, C., Gomez-Lahoz, C., Rodriguez-Maroto, J. M., & Paz-Garcia, J. M. (2020). Recovery of Li and Co from LiCoO₂ via hydrometallurgical-electrodialytic treatment. *Applied Sciences*, 10(7), 2367. <https://doi.org/10.3390/app10072367>
- Chang, T. C., You, S. J., Yu, B. S., & Yao, K. F. (2009). A material flow of lithium batteries in Taiwan. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2–3), 910–915. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.043>
- Chaves, C., Pereira, E., Ferreira, P., & Guerner Dias, A. (2021). Concerns about lithium extraction: A review and application for Portugal. *The Extractive Industries and Society*, 8(3), 100928. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2021.100928>
- ChemicalBook. (2024). *Lithium sulfate (Li₂SO₄) properties and information*. https://www.chemical-book.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3408669.htm
- Chen, W., Kirkelund, G. M., Jensen, P. E., & Ottosen, L. M. (2018). Electrodialytic extraction of Cr from water-washed MSWI fly ash by changing pH and redox conditions. *Waste Management*, 71, 215–223. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.035>
- Choubey, P. K., Kim, M., Srivastava, R. R., Lee, J., & Lee, J.-Y. (2016). Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources. *Minerals Engineering*, 89, 119–137. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.010>
- Claissé, P. A. (2014). The transport properties of concrete and the equations that describe them. In *Transport Properties of Concrete*, pp. 1–16. Woodhead Publishing, <https://doi.org/10.1533/9781782423195.1>
- Comissão Europeia. (2019). *The European Green Deal*. 11.12.2019, COM(2019) 640 final. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52019DC0640#document2>
- Comissão Europeia. (2020). *Resiliência em matérias-primas essenciais: o caminho a seguir para mais segurança e sustentabilidade*. 3.9.2020 COM(2020) 474 final. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:52020DC0474&from=EN>
- Comissão Europeia. (2024a). *Council of the EU PRESS EN Strategic autonomy: Council gives its final approval on the critical raw materials act*. <https://www.consilium.europa.eu/en/press/press-releases/2024/03/18/strategic-autonomy-council-gives-its-final-approval-on-the-critical-raw-materials-act/>
- Comissão Europeia. (2023a). *Critical raw materials*. https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en
- Comissão Europeia. (2023b). *Amending Directive (EU) 2018/2001, Regulation (EU) 2018/1999 and Directive 98/70/EC as regards the promotion of energy from renewable sources, and repealing Council*

- Directive (EU) 2015/652. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32023L2413&qid=1699364355105>
- Dahlkamp, J. M., Quintero, C., Videla, A., & Rojas, R. (2024). Production processes for LiOH – A review. *Hydrometallurgy*, 223, 106217. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106217>
- DGEG. (2024). *Contactos, SRIESP, Ficha Eletrotécnica e Incrição*. <https://selectra.pt/energia/info/dgeg>
- Diário da República. (2020). *Economia e Transição Digital, Negócios Estrangeiros, Ciência, Tecnologia e Ensino Superior e Ambiente e Ação Climática - Despacho n.º 6403-A/2020*. 222(2)-222(7). <https://diariodarepublica.pt/dr/detalhe/despacho/6403-a-2020-136057130>
- Dobó, Z., Dinh, T., & Kulcsár, T. (2023). A review on recycling of spent lithium-ion batteries. *Energy Reports*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2023.05.264>
- Duan, C. W., Hu, L. X., & Ma, J. L. (2018). Ionic liquids as an efficient medium for the mechanochemical synthesis of α -AlH₃ nano-composites. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(15), 6309–6318. <https://doi.org/10.1039/C8TA00533H>
- Duffner, F., Kronmeyer, N., Tübke, J., Leker, J., Winter, M., & Schmuck, R. (2021). Post-lithium-ion battery cell production and its compatibility with lithium-ion cell production infrastructure. *Nature Energy*, 6(2), 123–134. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-00748-8>
- Dunlap, A., & Riquito, M. (2023). Social warfare for lithium extraction? Open-pit lithium mining, counterinsurgency tactics and enforcing green extractivism in northern Portugal. *Energy Research & Social Science*, 95, 102912. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2022.102912>
- Dye, J. L. (2024). *Lithium | Definition, Properties, Use, & Facts | Britannica*. <https://www.britannica.com/science/lithium-chemical-element>
- Ebbers, B., Ottosen, L. M., & Jensen, P. E. (2015). Electrodialytic treatment of municipal wastewater and sludge for the removal of heavy metals and recovery of phosphorus. *Electrochimica Acta*, 181, 90–99. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2015.04.097>
- EDP. (2024). *Taxas, impostos e contribuições*. <https://www.edp.pt/particulares/apoio-cliente/perguntas-frequentes/pt/faturas/sobre-a-sua-fatura/que-taxas-impostos-e-contribuicoes-me-sao-cobrados-e-o-que-sao/faq-5740/>
- Eftekhari, A. (2017). Low voltage anode materials for lithium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 7, 157–180. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.01.009>
- Emodi, N. V., Inekwe, J. N., & Zakari, A. (2022). Transport infrastructure, CO₂ emissions, mortality, and life expectancy in the Global South. *Transport Policy*, 128, 243–253. <https://doi.org/10.1016/j.tranpol.2022.09.025>
- Erbach, G., Jensen, L., Chahri, S., & Claros, E. (2021). *Fit for 55 package | BRIEFING Towards climate neutrality*.
- Eurostat. (2024). *Electricity prices by type of user*. <https://doi.org/https://doi.org/10.2908/TEN00117>
- Farrell, S., Hesketh, R. P., & Slater, C. S. (2003). Exploring the potential of electrodialysis. *Chemical Engineering Education*, 37(1 SPEC. ISS.), 52-59. <https://users.rowan.edu/~hesketh/hesketh/Exploring%20the%20Potential%20of%20Electrodialysis%20CEE%202003.pdf>

- Flexer, V., Baspineiro, C. F., & Galli, C. I. (2018). Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing. *Science of The Total Environment*, 639, 1188–1204. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.223>
- Garcia, L. V., Ho, Y.-C., Myo Thant, M. M., Han, D. S., & Lim, J. W. (2023). Lithium in a sustainable circular economy: a comprehensive review. *Processes*, 11(2), 418. <https://doi.org/10.3390/pr11020418>
- Gaspar, D. E. P. (2021). *Electrodialytic recovery of tungsten and cobalt from an industrial residue preliminary assessment*. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. <http://hdl.handle.net/10362/134286>
- Ghalloussi, R., Garcia-Vasquez, W., Chaabane, L., Dammak, L., Larchet, C., Deabate, S. V., Nevakshenova, E., Nikonenko, V., & Grande, D. (2013). Ageing of ion-exchange membranes in electrodialysis: A structural and physicochemical investigation. *Journal of Membrane Science*, 436, 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.02.011>
- Gmar, S., & Chagnes, A. (2019). Recent advances on electrodialysis for the recovery of lithium from primary and secondary resources. *Hydrometallurgy*, 189, 105124. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105124>
- Gu, H., Guo, T., Wen, H., Luo, C., Cui, Y., Du, S., & Wang, N. (2020). Leaching efficiency of sulfuric acid on selective lithium leachability from bauxitic claystone. *Minerals Engineering*, 145, 106076. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106076>
- Guedes, P., Couto, N., Ottosen, L. M., & Ribeiro, A. B. (2014). Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electrodialytic process. *Waste Management*, 34(5), 886–892. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.02.021>
- Guedes, P., Mateus, E. P., Almeida, J., Ferreira, A. R., Couto, N., & Ribeiro, A. B. (2016). Electrodialytic treatment of sewage sludge: Current intensity influence on phosphorus recovery and organic contaminants removal. *Chemical Engineering Journal*, 306, 1058–1066. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.040>
- Guedes, P., Mateus, E. P., Alshawabkeh, A. N., & Ribeiro, A. B. (2024). Ultrasound-assisted electrodialytic separation of cobalt from tungsten carbide scrap powder. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 38, 101471. <https://doi.org/10.1016/J.SCP.2024.101471>
- Guo, Y., Li, F., Zhu, H., Li, G., Huang, J., & He, W. (2016). Leaching lithium from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl). *Waste Management*, 51, 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.036>
- Gurreri, L., Tamburini, A., Cipollina, A., & Micale, G. (2020). Electrodialysis applications in wastewater treatment for environmental protection and resources recovery: a systematic review on progress and perspectives. *Membranes*, 10(7), 146. <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES10070146>
- Han, B., Anwar UI Haq, R., & Louhi-Kultanen, M. (2020). Lithium carbonate precipitation by homogeneous and heterogeneous reactive crystallization. *Hydrometallurgy*, 195, 105386. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105386>

- Han, D., Wu, X., Li, R., Tang, & X., Xiao, S., Scholz, M., Han, D., Wu, X, Xiao, S, Li, R, Tang, X, Li, R., & Scholz, M. (2021). *Critical Review of Electro-kinetic remediation of contaminated soils and sediments: mechanisms, performances and technologies. Water, Air, & Soil Pollution*, 232, 335. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05182-4>
- Hanna Instruments. (2024a). *HI2003-02 - Medidor edge® para condutividade/TDS/salinidade*. <https://www.hanna.pt/produto/hi2003-02>
- Hanna Instruments. (2024b). *HI2020-02 - Medidor multiparâmetros edge®*. <https://www.hanna.pt/produto/hi2020-02>
- Heidolph Instruments. (2024). *Overhead Stirrer | Hei-TORQUE Core*. <https://heidolph.com/emea/en/hei-torque-core~p204>
- Henckens, T. (2021). Scarce mineral resources: Extraction, consumption and limits of sustainability. *Resources, Conservation and Recycling*, 169, 105511. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105511>
- Hermann, A., Ashcroft, N. W., & Hoffmann, R. (2014). Lithium hydroxide, LiOH, at elevated densities. *Journal of Chemical Physics*, 141(2), 24505. <https://doi.org/10.1063/1.4886335/352178>
- Hofmann, M., Hofmann, H., Hagelüken, C., & Hool, A. (2018). Critical raw materials: A perspective from the materials science community. *Sustainable Materials and Technologies*, 17, e00074. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.e00074>
- Jackson, P. E. (2000). Ion Chromatography in Environmental Analysis. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2779–2801. https://eal.ucmerced.edu/sites/eal.umerced.edu/files/page/documents/ion_chromatography_in_envrionmental_analysis_p._jackson_dionex_corp.pdf
- Jakobsen, M. (2004). Electrodialytic removal of cadmium from wastewater sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 106(2–3), 127–132. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.10.005>
- Jang, E., Jang, Y., & Chung, E. (2017). Lithium recovery from shale gas produced water using solvent extraction. *Applied Geochemistry*, 78, 343–350. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.01.016>
- Jang, Y., & Chung, E. (2018). Adsorption of lithium from shale gas produced water using titanium based adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(25), 8381–8387. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00805>
- Jensen, J. B., & Villumsen, A. (1995). *Method and apparatus for the decontamination of products containing heavy metal* (Patent PCT/DK95/00209).
- Kamberović, Ž., Ranitović, M., Korać, M., Andjić, Z., Gajić, N., Djokić, J., & Jevtić, S. (2018). Hydro-metallurgical process for selective metals recovery from waste-printed circuit boards. *Metals*, 8(6), 441. <https://doi.org/10.3390/met8060441>
- Kamienski, C. W., McDonald, D. P., Stark, M. W., & Papcun, J. R. (2004). Lithium and lithium compounds. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1209200811011309.a01.pub2>

- Kesler, S. E., Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Everson, M. P., & Wallington, T. J. (2012). Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews*, 48, 55–69. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.05.006>
- Kim, S., Seo, D., Ma, X., Ceder, G., & Kang, K. (2012). Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: potential alternatives to current lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2(7), 710–721. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200026>
- Kirkelund, G. M., Magro, C., Guedes, P., Jensen, P. E., Ribeiro, A. B., & Ottosen, L. M. (2015). Electrodialytic removal of heavy metals and chloride from municipal solid waste incineration fly ash and air pollution control residue in suspension – test of a new two compartment experimental cell. *Electrochimica Acta*, 181, 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.192>
- Kırmızı, S., & Karabacakoğlu, B. (2023). Performance of electrodialysis for Ni(II) and Cr(VI) removal from effluents: effect of process parameters on removal efficiency, energy consumption and current efficiency. *Journal of Applied Electrochemistry*, 53(10), 2039–2055. <https://doi.org/10.1007/s10800-023-01894-z>
- Knapik, E., Rotko, G., & Marszałek, M. (2023). Recovery of lithium from oilfield brines—current achievements and future perspectives: a mini review. *Energies*, 16(18), 6628. <https://doi.org/10.3390/en16186628>
- Kulova, T. L., Fateev, V. N., Seregina, E. A., & Grigoriev, A. S. (2020). A brief review of post-lithium-ion batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, 15(8), 7242–7259. <https://doi.org/10.20964/2020.08.22>
- Kumar, V., Irfan, M., & Datta, A. (2019). Manipulation of oxalate metabolism in plants for improving food quality and productivity. *Phytochemistry*, 158, 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2018.10.029>
- Le, V. G., Luu, T. A., Tran, H. T., Bui, N. T., Mofijur, M., Nguyen, M. K., Bui, X. T., Bahari, M. B., Vo, H. N. P., Vu, C. T., Chien, G. P. C., & Huang, Y. H. (2024). Recovery of lithium from industrial Li-containing wastewater using fluidized-bed homogeneous granulation technology. *Minerals*, 14(6), 603. <https://doi.org/10.3390/MIN14060603/S1>
- Lee, H., Yanilmaz, M., Toprakci, O., Fu, K., & Zhang, X. (2014). A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy Environment Science*, 7(12), 3857–3886. <https://doi.org/10.1039/C4EE01432D>
- Lewicka, E., Guzik, K., & Galos, K. (2021). On the Possibilities of Critical Raw Materials Production from the EU's Primary Sources. *Resources*, 10(5), 50. <https://doi.org/10.3390/resources10050050>
- Li, X., & Li, G. (2015). A review: pharmaceutical wastewater treatment technology and research in China.
- Li, X., Mo, Y., Qing, W., Shao, S., Tang, C. Y., & Li, J. (2019). Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review. *Journal of Membrane Science*, 591, 117317. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117317>
- Lindstrand, V., Jönsson, A.-S., & Sundström, G. (2000). Organic fouling of electrodialysis membranes with and without applied voltage. *Desalination*, 130(1), 73–84. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)00075-8](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00075-8)

- Liu, Y., Ma, B., Lü, Y., Wang, C., & Chen, Y. (2023). A review of lithium extraction from natural resources. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 30(2), 209–224. <https://doi.org/10.1007/s12613-022-2544-y>
- Liu, Y., Zhang, R., Wang, J., & Wang, Y. (2021). Current and future lithium-ion battery manufacturing. *IScience*, 24(4), 102332. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102332>
- Long, K. E., Brown, R. P., & Woodburn, K. B. (1998). Lithium chloride: a flow-through embryol larval toxicity test with the fathead minnow, *Pimephales promelas* Rafinesque. *Bulletin of Environment Contamination and Toxicology*, 60, 312–317.
- Luo, T., Abdu, S., & Wessling, M. (2018). Selectivity of ion exchange membranes: A review. *Journal of Membrane Science*, 555, 429–454. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.051>
- Magro, C., Almeida, J., Paz-Garcia, J. M., Mateus, E. P., & Ribeiro, A. B. (2019). Exploring hydrogen production for self-energy generation in electroremediation: A proof of concept. *Applied Energy*, 255, 113839. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113839>
- Manthiram, A. (2017). An outlook on lithium ion battery technology. *ACS Central Science*, 3(10), 1063–1069. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00288>
- Margarido, F., Vieceli, N., Durão, F., Guimarães, C., & Nogueira, C. A. (2014). Processos minerometalúrgicos para a recuperação de lítio de minérios pegmatíticos. *Especial*, 101, 795–798. <https://repositorio.lneg.pt/handle/10400.9/2849>
- Martin, G., Rentsch, L., Höck, M., & Bertau, M. (2017). Lithium market research – global supply, future demand and price development. *Energy Storage Materials*, 6, 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.11.004>
- Masidiqov, E. M., & Karshiboev, S. (2021). *Possibilities of Increasing the Efficiency of the Technology of Hydrometallurgical Processing of Lead Concentrates* (Vol. 2). www.ares.uz
- McGrath, M. J., Kuo, I. F. W., Ngouana W., B. F., Ghogomu, J. N., Mundy, C. J., Marenich, A. V., Cramer, C. J., Truhlar, D. G., & Siepmann, J. I. (2013). Calculation of the Gibbs free energy of solvation and dissociation of HCl in water via Monte Carlo simulations and continuum solvation models. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(32), 13578–13585. <https://doi.org/10.1039/C3CP51762D>
- Melville, J., Precht, J., Tran, P., Hsu, J., Cooper, R., & Mortensen, D. (2014). Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy. *Instrumental Methods in Analytical Chemistry*. <https://www.ocf.berkeley.edu/~jmlvll/lab-reports/ICP-AES/ICP-AES.pdf>
- Meng, F., McNeice, J., Zadeh, S. S., & Ghahreman, A. (2021). Review of lithium production and recovery from minerals, brines, and lithium-ion batteries. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 42(2), 123–141. <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1668387>
- Miao, Y., Liu, L., Zhang, Y., Tan, Q., & Li, J. (2022). An overview of global power lithium-ion batteries and associated critical metal recycling. *Journal of Hazardous Materials*, 425. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127900>

- Müller, E. I., Mesko, M. F., Moraes, D. P., Korn, M. das G. A., & Flores, É. M. M. (2014). Wet digestion using microwave heating. In *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis* (pp. 99–142). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59420-4.00004-0>
- Murphy, O., & Haji, M. N. (2022). A review of technologies for direct lithium extraction from low Li⁺ concentration aqueous solutions. *Frontiers in Chemical Engineering*, 4. <https://doi.org/10.3389/fceng.2022.1008680>
- Murray, R., Jay Miller, D., & Kryc, K. (2000). Analysis of major and trace elements in rocks, sediments, and interstitial waters by inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry (ICP-AES). *ODP Tech. Note*, 29. <http://www-odp.tamu.edu/>
- Nações Unidas. (2015, September). *THE 17 GOALS | Sustainable Development*. <https://sdgs.un.org/goals>
- National Center for Biotechnology Information. (2024a). *PubChem Compound Summary for CID 313, Hydrochloric Acid*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/313#section=Stability-Shelf-Life>
- National Center for Biotechnology Information. (2024b). *PubChem Compound Summary for CID 3939, Lithium Hydroxide*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lithium-Hydroxide>
- National Center for Biotechnology Information. (2024c). *PubChem Compound Summary for CID 11125, Lithium Carbonate*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11125>
- National Center for Biotechnology Information. (2024d). *PubChem Compound Summary for CID 14798, Sodium Hydroxide*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-Hydroxide>
- National Center for Biotechnology Information. (2024e). *PubChem Compound Summary for CID 28486, Lithium Cation*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lithium-Cation>
- National Center for Biotechnology Information. (2024f). *PubChem Compound Summary for CID 166630, Lithium oxide*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lithium-oxide>
- National Center for Biotechnology Information. (2024g). *PubChem Compound Summary for CID 224478, Lithium fluoride*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/224478>
- National Center for Biotechnology Information. (2024h). *PubChem Compound Summary for CID 433294, Lithium Chloride*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/433294>
- Nikonenko, V., Urtenov, M., Mareev, S., & Pourcelly, G. (2020). Mathematical modeling of the Effect of water splitting on ion transfer in the depleted diffusion layer near an ion-exchange membrane. *Membranes*, 10(2), 22. <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES10020022>
- Nordelöf, A., Poulikidou, S., Chordia, M., Bitencourt de Oliveira, F., Tivander, J., & Arvidsson, R. (2019). Methodological approaches to end-of-life modelling in life cycle assessments of lithium-ion batteries. *Batteries*, 5(3), 51. <https://doi.org/10.3390/batteries5030051>
- Nzereogu, P. U., Omah, A. D., Ezema, F. I., Iwuoha, E. I., & Nwanya, A. C. (2022). Anode materials for lithium-ion batteries: A review. *Applied Surface Science Advances*, 9, 100233. <https://doi.org/10.1016/J.APSADV.2022.100233>
- O'Neill, A. (2024, April 8). *World - total population 2012-2022*. Statista. <https://www.statista.com/statistics/805044/total-population-worldwide/>

- Ottosen, L. M., & Lima, A. T. (2021). Electric resistivity during electrodialytic recovery of phosphorous from sewage sludge ash. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 3, 100092. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100092>
- Ounissi, T., Belhadj Ammar, R., Larchet, C., Chaabane, L., Baklouti, L., Dammak, L., & Selmane Bel Hadj Hmida, E. (2022). Lithium-sodium separation by a lithium composite membrane used in electrodialysis process: concept validation. *Membranes*, 12(2), 244. <https://doi.org/10.3390/membranes12020244>
- Pedersen, A. J. (2002). Evaluation of assisting agents for electrodialytic removal of Cd, Pb, Zn, Cu and Cr from MSWI fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 95, 185–198. [https://doi.org/10.1016/s0304-3894\(02\)00138-3](https://doi.org/10.1016/s0304-3894(02)00138-3)
- Pinto, J., (2015). *Removal of organic contaminants from wastewater using the electrodialytic process*. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Perfil de Engenharia Sanitária, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. <http://hdl.handle.net/10362/17458>
- Prasad, M. N. V., Sajwan, K. S., & Naidu, R. (2005). Trace elements in the environment: Biogeochemistry, biotechnology, and bioremediation. *Trace Elements in the Environment: Biogeochemistry, Biotechnology, and Bioremediation*, 109(3), 1–726. <https://doi.org/10.1385/BTER:109:3:301/METRICS>
- Queissner, R., Lenger, M., Birner, A., Dalkner, N., Fellendorf, F., Bengesser, S., Platzer, M., Hamm, C., Maget, A., Reininghaus, B., Ratzenhofer, M., Schuller, J., Mangge, H., Kapfhammer, H. P., & Reininghaus, E. Z. (2021). The association between anti-inflammatory effects of long-term lithium treatment and illness course in Bipolar Disorder. *Journal of Affective Disorders*, 281, 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.jad.2020.11.063>
- Rabe, W., Kostka, G., & Smith Stegen, K. (2017). China's supply of critical raw materials: Risks for Europe's solar and wind industries? *Energy Policy*, 101, 692–699. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2016.09.019>
- Reusch, W. (2013, May 5). *Phosphorus ylides and related compounds*. Michigan State University Virtual Textbook of Organic Chemistry. <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/special2.htm>
- Ribeiro, A. B., & Rodríguez-Maroto, J. M. (2006). Electroremediation of heavy metal-contaminated soils -processes and applications. In *Trace Elements in the Environment: Biogeochemistry, Biotechnology, and Bioremediation*, Cap. 6. Taylor & F., M. N. V. Prasad, K. S. Sajwan, and R. Naidu, Eds., Florida, USA: CRC Press, pp. 341–368. <https://doi.org/10.1385/BTER:109:3:301>
- Ribeiro, A. B., Rodríguez-Maroto, J. M., Mateus, E. P., Velizarova, E., & Ottosen, L. M. (2007). Modeling of electrodialytic and dialytic removal of Cr, Cu and As from CCA-treated wood chips. *Chemosphere*, 66(9), 1716–1726. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.014>
- Richa, K., Babbitt, C. W., Gaustad, G., & Wang, X. (2014). A future perspective on lithium-ion battery waste flows from electric vehicles. *Resources, Conservation and Recycling*, 83, 63–76. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.11.008>

- Richey, W. D. (1975). Chelating agents – a review. *Studies in Conservation*, 20, 229–234. <https://doi.org/10.1179/SIC.1975.S1.038/ASSET//CMS/ASSET/2FAB55CE-D601-4DA3-8ACC-CAD7A1220298/SIC.1975.S1.038.FP.PNG>
- Ritchie, H., Roser, M., & Rosado, P. (2024). Renewable Energy. *Our World in Data*. <https://our-worldindata.org/renewable-energy>
- Ropp, R. C. (2013). Group 17 (H, F, Cl, Br, I) Alkaline Earth Compounds. In *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds* (pp. 25–104). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59550-8.00002-8>
- Rouquette, L. M. J., Petranikova, M., & Vieceli, N. (2023). Complete and selective recovery of lithium from EV lithium-ion batteries: Modeling and optimization using oxalic acid as a leaching agent. *Separation and Purification Technology*, 320, 124143. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124143>
- Rui, H., Zhang, L., Li, L., & Zhu, L. (2021). Solvent extraction of lithium from hydrochloric acid leaching solution of high-alumina coal fly ash. *Chemical Physics Letters*, 771, 138510. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138510>
- Scarazzato, T., Buzzi, D. C., Bernardes, A. M., Tenório, J. A. S., & Espinosa, D. C. R. (2015). Current-Voltage Curves For Treating Effluent Containing HEDP: Determination Of The Limiting Current. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32(4), 831–836. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150324s00003511>
- Schäfer, H., Läubli, M., & Dörig, R. (2023). Ion Chromatography. Metrohm AG. <https://www.metrohm.com/content/dam/metrohm/shared/documents/monographs/81085069EN.pdf>
- Shi, F., Chen, C., & Xu, Z.-L. (2021). Recent advances on electrospun nanofiber materials for post-lithium ion batteries. *Advanced Fiber Materials*, 3(5), 275–301. <https://doi.org/10.1007/s42765-021-00070-2>
- Siekierka, A., Bryjak, M., Razmjou, A., Kujawski, W., Nikoloski, A. N., & Dumée, L. F. (2022). Electro-driven materials and processes for lithium recovery—a review. *Membranes*, 12(3), 343. <https://doi.org/10.3390/membranes12030343>
- Song, R., Zou, T., Chen, J., Hou, X., & Han, X. (2019). Study on the physical properties of LiCl solution. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 562(1), 012102. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/562/1/012102>
- Song, Y., & Zhao, Z. (2018). Recovery of lithium from spent lithium-ion batteries using precipitation and electrodialysis techniques. *Separation and Purification Technology*, 206, 335–342. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.022>
- Stober, H. C. (1986). Lithium carbonate. *Analytical Profiles of Drug Substances and Excipients*, 15(C), 367–391. [https://doi.org/10.1016/S0099-5428\(08\)60419-0](https://doi.org/10.1016/S0099-5428(08)60419-0)
- Strathmann, H. (2010). Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*, 264(3), 268–288. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.069>

- Sun, B., Zhang, M., Huang, S., Wang, J., & Zhang, X. (2021). Limiting concentration during batch electrodialysis process for concentrating high salinity solutions: A theoretical and experimental study. *Desalination*, 498, 114793. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114793>
- Swain, B. (2017). Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology*, 172, 388–403. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031>
- Tadesse, B., Makuei, F., Albijanic, B., & Dyer, L. (2019). The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review. *Minerals Engineering*, 131, 170–184. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.023>
- Teixeira, F., Teixeira, A. P. S., & Rangel, C. M. (2020). Novas membranas condutoras de prótons para células de combustível. In *CIES2020: As Energias Renováveis na Transição Energética: Livro de Comunicações do XVII Congresso Ibérico e XIII Congresso Ibero-Americano de Energia Solar*. Helder Gonçalves, Manuel Romero (Ed.). Lisboa, Portugal: LNEG, 3-5 Novembro, 2020, p. 797-803. <https://doi.org/10.34637/cies2020.1.5094>
- Thang, V. H., Koschuh, W., Kulbe, K. D., & Novalin, S. (2005). Detailed investigation of an electro-dialytic process during the separation of lactic acid from a complex mixture. *Journal of Membrane Science*, 249(1–2), 173–182. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.08.033>
- Torres, W. R., Díaz Nieto, C. H., PrévotEAU, A., Rabaey, K., & Flexer, V. (2020). Lithium carbonate recovery from brines using membrane electrolysis. *Journal of Membrane Science*, 615, 118416. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118416>
- Tran, N., & Drogui, P. (2013). Electrochemical removal of microcystin-LR from aqueous solution in the presence of natural organic pollutants. *Journal of Environmental Management*, 114, 253–260. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.10.009>
- Trummel, A., Lipping, L., Kaljurand, I., Koppel, I. A., & Leito, I. (2016). Acidity of strong acids in water and dimethyl sulfoxide. *Journal of Physical Chemistry A*, 120(20), 3663–3669. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCA.6B02253/SUPPL_FILE/JP6B02253_SI_001.PDF
- União Europeia. (2024b). *Regulation (EU) 2024/1252 - Critical Raw Materials Act*. Official Journal of the European Union. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=OJ:L_202401252
- U.S. Geological Survey. (2024). *Mineral commodity summaries 2024*. <https://doi.org/10.3133/mcs2024>
- Vardanyan, R. S., & Hruby, V. J. (2006). Antipsychotics (Neuroleptics). In *Synthesis of Essential Drugs* (pp. 83–101). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-044452166-8/50006-6>
- Väyrynen, A., & Salminen, J. (2012). Lithium ion battery production. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 46, 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.09.005>
- Vera, M. L., Torres, W. R., Galli, C. I., Chagnes, A., & Flexer, V. (2023). Environmental impact of direct lithium extraction from brines. *Nature Reviews Earth & Environment*, 4(3), 149–165. <https://doi.org/10.1038/s43017-022-00387-5>
- Verma, A., Johnson, G. H., Corbin, D. R., & Shiflett, M. B. (2020). Separation of lithium and cobalt from LiCoO₂: A unique critical metals recovery process utilizing oxalate chemistry. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(15), 6100–6108. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01128>

- Wang, H., & Friedrich, B. (2015). Development of a highly efficient hydrometallurgical recycling process for automotive Li-Ion Batteries. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 1(2), 168–178. <https://doi.org/10.1007/s40831-015-0016-6>
- Wang, Y., Sun, Y., Zhang, Y., Chen, X., Shen, H., Liu, Y., Zhang, X., & Zhang, Y. (2022). Optimal modeling and analysis of microgrid lithium iron phosphate battery energy storage system under different power supply states. *Journal of Power Sources*, 521, 230931. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230931>
- Winslow, K. M., Laux, S. J., & Townsend, T. G. (2018). A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries. *Resources, Conservation and Recycling*, 129, 263–277. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.001>
- Wu, F., Li, L., Crandon, L., Cao, Y., Cheng, F., Hicks, A., Zeng, E. Y., & You, J. (2022). Environmental hotspots and greenhouse gas reduction potential for different lithium-ion battery recovery strategies. *Journal of Cleaner Production*, 339, 130697. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130697>
- Xing, Z., & Srinivasan, M. (2023). Lithium recovery from spent lithium-ion batteries leachate by chelating agents facilitated electrodialysis. *Chemical Engineering Journal*, 474, 145306. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145306>
- Xiong, Y., Zhou, J., Lu, P., Yin, J., Wang, Y., & Fan, Z. (2022). Electrochemical lithium extraction from aqueous sources. *Matter*, 5(6), 1760–1791. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2022.04.034>
- Yamada, M., Watanabe, T., Gunji, T., Wu, J., & Matsumoto, F. (2020). Review of the design of current collectors for improving the battery performance in Lithium-Ion and Post-Lithium-Ion batteries. *Electrochem*, 1(2), 124–159. <https://doi.org/10.3390/electrochem1020011>
- Yan, K., Huang, P., Xia, M., Xie, X., Sun, L., Lei, W., & Wang, F. (2022). An efficient two-chamber electrodeposition-electrodialysis combination craft for nickel recovery and phosphorus removal from spent electroless nickel plating bath. *Separation and Purification Technology*, 295, 121283. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121283>
- Yang, H., Li, Q., Li, B., Guo, F., Meng, Q., & Li, W. (2012). Optimization of operation conditions for extracting lithium ions from calcium chloride-type oil field brine. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 19(4), 290–294. <https://doi.org/10.1007/s12613-012-0553-y>
- Yin, X., Xu, P., & Wang, H. (2024). High-performance crown ether-modified membranes for selective lithium recovery from high Na⁺ and Mg²⁺ brines using electrodialysis. *Water*, 16(17), 2489. <https://doi.org/10.3390/W16172489/S1>
- Yuan, R., Yan, C., & Fayer, M. (2018). Ion–molecule complex dissociation and formation dynamics in LiCl aqueous solutions from 2D IR Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 122(46), 10582–10592. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08743>
- Yuan, X., Hu, Y., Zhao, Y., Li, Q., & Liu, C. (2021). Contribution of hydrothermal processes to the enrichment of lithium in brines: Evidence from water–rock interacting experiments. *Aquatic Geochemistry*, 27(3), 221–239. <https://doi.org/10.1007/s10498-021-09307-3>

- Zhang, H., Qiao, L., & Armand, M. (2022). Organic electrolyte design for rechargeable batteries: From lithium to magnesium. *Angewandte Chemie International Edition*, 61(52). <https://doi.org/10.1002/anie.202214054>
- Zhang, L., Li, L., Rui, H., Shi, D., Peng, X., Ji, L., & Song, X. (2020). Lithium recovery from effluent of spent lithium battery recycling process using solvent extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 398, 122840. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122840>
- Zhang, X., Dong, P., Noh, S., Zhang, X., Cha, Y., Ha, S., Jang, J.-H., & Song, M.-K. (2022). Unravelling the complex LiOH-based cathode chemistry in Lithium-Oxygen batteries. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-cfjgn>
- Zhu, R., Wang, S., Srinivasakannan, C., Li, S., Yin, S., Zhang, L., Jiang, X., Zhou, G., & Zhang, N. (2021). Lithium extraction from salt lake brines with high magnesium/lithium ratio: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(3), 1715-1733. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01571-9>
- Zimmermann, P., Tekinalp, Ö., Solberg, S. B. B., Wilhelmsen, Ø., Deng, L., & Burheim, O. S. (2023). Limiting current density as a selectivity factor in electrodialysis of multi-ionic mixtures. *Desalination*, 558, 116613. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116613>
- Zuo, X., Yu, S., & Shi, W. (2012). Effect of some parameters on the performance of eletrodialysis using new type of PVDF-SiO₂ ion-exchange membranes with single salt solution. *Desalination*, 290, 83-88. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.01.009>

Resumo submetido ao EREM 2024:
19th International Symposium on Electrokinetic Remediation

**Selective electrodialytic recovery of lithium from liquid secondary re-
sources**

J. Almeida, A. C. Lemos, E. P. Mateus e A. B. Ribeiro

Resumo submetido e apresentado na conferência EREM 2024: *19th International Symposium on Electrokinetic Remediation*, 2-4 Setembro, 2024, Jeonbuk National University, Jeonju, Republic of Korea.

Selective electrodialytic recovery of lithium from liquid secondary resources

J. Almeida^{1*}, A. C. Lemos¹, E. P. Mateus¹, A. B. Ribeiro^{1*}

¹CENSE – Center for Environmental and Sustainability Research, Department of Environmental Sciences and Engineering, NOVA School of Science and Technology, NOVA University Lisbon, 2829-516 Caparica, Portugal

* Corresponding Authors: J. Almeida (js.almeida@fct.unl.pt), A.B. Ribeiro (abr@fct.unl.pt)

In the era of energy transition, lithium (Li) is a key element for the development of new and innovative technologies. Due to its low density and high specific heat capacity, Li is highly attractive for several commercial applications. In particular, the need for advanced materials and components to support the decarbonisation of the transport sector, that accounts for a quarter of the global CO₂ emissions, has been growing [1]. Currently, Li is used in the production of lithium-ion batteries (LIB) for electric vehicles, offering high energy density and long lifespan [2].

The electric vehicles boom has increased the demand for Li, that is expected to increase up to 18 times in 2030 and 60 times in 2050, when compared to the European levels in 2020 [3]. Moreover, LIB for electric vehicles are predicted to consume around 66% of global Li by 2025 [4]. Most of the world's Li production occurs in Australia, China, Chile, and Argentina, turning Europe highly dependent on the importation of these materials [5]. Earth resources are limited, and the uncertain future of material supplies is a major concern. Therefore, Li was included in the 2023 Europe's Critical Raw Materials (CRM) list, being also considered a strategic raw material [6].

To leverage the research of new paths that enable Li recovery and reuse towards circular economy principles, the Critical Raw Materials Act established that 25% of the CRM consumption must come from recycled materials [7]. The production of EV batteries has resulted in massive spent LIB generation, with harmful metals and flammable electrolytes, increasing environmental risks. However, LIB contain Ni, Co and Li, that could be recovered and add value to secondary resources generated by the LIB recycling processes [8]. Lithium is also important in the pharmaceutical sector, where is used to treat mental illnesses [9]. Therefore, on wastewater that results from this medicine production Li may be found, with potential to be recovered, minimising waste generation at the same time.

The electrodialytic (ED) process has been widely tested to recover CRM from a wide range of environmental samples, with promising results for phosphorus from sewage sludge [10], tungsten from mining residues [11], and rare earths elements from coal ashes [12]. The ED

process involves the application of a low-level current density, between pairs of electrodes, to separate and/or remove substances. In addition, the use of membranes in the reactor configuration optimises the efficiency of the ED process, maintaining the sample and the electrolyte separated [13].

This work was developed in the scope with the HORIZON Europe project RELiEF - Recycling of Lithium from Secondary Raw Materials and Further (grant agreement number 101069789). The RELiEF main goal is to recycle unused secondary Li resources to promote a reduction of Li waste generation by more than 70%. Therefore, the present research aimed to apply electro-based technologies, namely the ED process, to selectively recover Li from two secondary liquid resources: (1) a wastewater from Li batteries recycling, and (2) an organic solvent from a pharmaceutical industry. These two samples were provided by ABEE - Avesta Battery and Energy Engineering (Diegem, Belgium) and EXTRACTHIVE (Sorgues, France), respectively.

In this work, different ED reactor configurations (two or three compartments) and the use of a cation and/or an anion exchange membranes were tested. Other parameters were addressed, such as current intensity of 50 mA and 100 mA, operation times of 24 and 48 h, pH and acids addition, as well as other relevant pre-treatments for increasing the process efficiency. The electrolyte solution was prepared at 0.02 M of NaNO₃. All the experiments were performed inside a fume hood at room temperature (around 24 °C). The Li content before and after the experiments was measured in an Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometer (ICP–AES). This study provided insights regarding the ED process optimisation for the selective separation of Li from the liquid secondary resources researched.

Keywords: Lithium; Secondary Resources; Electrodialytic Process; Circular Economy; Critical Raw Material.



Acknowledgements

This work has received funding from the Horizon Europe program, grant agreement number 101069789: project RELiEF – Recycling of Lithium from secondary raw materials and further, and Portuguese Foundation for Science and Technology (FCT) through grant UIDB/04085/2020 (strategic project for CENSE). This research was anchored by the RESOLUTION LAB, an infrastructure at NOVA School of Science and Technology. Disclaimer: Funded by the European Union. Views and opinions expressed are only from the authors and do not necessarily reflect those of the European Union. Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

References

- [1] N. V. Emodi, J. N. Inekwe, and A. Zakari, "Transport infrastructure, CO₂ emissions, mortality, and life expectancy in the Global South," *Transp Policy (Oxf)*, vol. 128, pp. 243–253, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.TRANPOL.2022.09.025.
- [2] F. Wu et al., "Environmental hotspots and greenhouse gas reduction potential for different lithium-ion battery recovery strategies," *J Clean Prod*, vol. 339, p. 130697, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2022.130697.
- [3] A. Alessia, B. Alessandro, V. G. Maria, V. A. Carlos, and B. Francesca, "Challenges for sustainable lithium supply: A critical review," *J Clean Prod*, vol. 300, p. 126954, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2021.126954.
- [4] B. Swain, "Recovery and recycling of lithium: A review," *Sep Purif Technol*, vol. 172, pp. 388–403, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2016.08.031.
- [5] U.S. Geological Survey, "Mineral Commodity Summaries 2022," Reston Virginia, 2022. Accessed: Nov. 11, 2022. [Online]. Available: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022.pdf>
- [6] European Commission, "Critical Raw Materials: ensuring secure and sustainable supply chains for EU's green and digital future," Brussels, Belgium, 2023.
- [7] European Commission, "Strategic autonomy: Council gives its final approval on the critical raw materials act." Accessed: Mar. 27, 2024. [Online]. Available: <https://www.consilium.europa.eu/en/press/press-releases/2024/03/18/strategic-autonomy-council-gives-its-final-approval-on-the-critical-raw-materials-act/>
- [8] L. Zhang et al., "Lithium recovery from effluent of spent lithium battery recycling process using solvent extraction," *J Hazard Mater*, vol. 398, p. 122840, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2020.122840.
- [9] R. Queissner et al., "The association between anti-inflammatory effects of long-term lithium treatment and illness course in Bipolar Disorder," *J Affect Disord*, vol. 281, pp. 228–234, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.JAD.2020.11.063.
- [10] P. Guedes, E. Mateus, J. Almeida, A. Ferreira, N. Couto, and A. Ribeiro, "Electrodialytic treatment of sewage sludge: current intensity influence on phosphorus recovery and organic contaminants removal," *Chemical Engineering Journal*, vol. 306, pp. 1058–1066, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.08.040.
- [11] J. Almeida, P. Faria, A. S. Silva, E. P. Mateus, and A. B. Ribeiro, "The electrokinetic recovery of tungsten and removal of arsenic from mining secondary resources: the case of the Panasqueira mine," in *Electrokinetic Remediation for Environmental Security and Sustainability*, A. Ribeiro and M. Prasad, Eds., John Wiley & Sons Ltd, 2021, pp. 85–98. doi: 10.1002/9781119670186.ch4.
- [12] N. Couto et al., "Electrodialytic recovery of rare earth elements from coal ashes," *Electrochim Acta*, vol. 359, 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136934.
- [13] A. B. Ribeiro and J. M. Rodríguez-Maroto, "Electroremediation of heavy metal-contaminated soils -processes and applications," in *Trace Elements in the Environment: Biogeochemistry, Biotechnology, and Bioremediation*, Taylor & F., M. N. V. Prasad, K. S. Sajwan, and R. Naidu, Eds., Florida, USA: CRC Press, 2006, pp. 341–368. doi: 10.1385/BTER:109:3:301.

ANEXO B

Tabela B - Ensaios que apresentaram diferenças estatísticas significativas na recuperação de Li (%). A análise estatística foi realizada a um nível de confiança de 95% (*p value* < 0,05). Realizou-se uma comparação entre configurações iguais aplicadas a diferentes amostras, bem como configurações diferentes para a mesma amostra. Os ensaios identificados com letra maiúscula apresentam diferenças estatísticas significativas dos ensaios identificados com a mesma letra em minúscula.

Ensaios	Diferenças estatísticas significativas
A3.24	I, J
A3.24'	K, L
A3.48	i, M
A3.48'	k, N
A3.48'b	O
A3.48'c	P
B3.24	j, Q, R, X, Y
B3.24'	l, q, x
B3.48	m, o, r, y
B3.48'	n, p, w
A2.24	A
A2.24'	B
A2.48	C, H
A2.48'	D
B2.24	a, E, S, T
B2.24'	b, e, F, G, s, U
B2.48	c, t, V
B2.48'	d, u, v, W
C2.24	f
C2.24'	g
C2.48	h



2024

APLICAÇÃO DE TECNOLOGIA DE BASE ELÉTRICA PARA A SEPARAÇÃO SELETIVA DE LÍTIO A PARTIR DE RECURSOS SECUNDÁRIOS