

MÉTODO HIDROMETALÚRGICO PARA RECICLAGEM DE METAIS TERRAS RARAS, COBALTO, NÍQUEL, FERRO E MANGANÊS DE ELETRODOS NEGATIVOS DE BATERIAS EXAURIDAS DE Ni-MH DE TELEFONE CELULAR

Vinicius Emmanuel de Oliveira dos Santos^{*a}, Vinicius Guilherme Celante^b, Maria de Fátima Fontes Lelis^a e Marcos Benedito José Geraldo de Freitas^a

^aDepartamento de Química, CCE, Universidade Federal do Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, 514, Vitória – ES, Brasil

^bInstituto Federal do Espírito Santo - Campus Aracruz, Av. Morobá, 284, Morobá, Aracruz – ES, Brasil

Recebido em 20/02/2013; aceito em 30/08/2013; publicado na web em 09/10/2013

HYDROMETALLURGICAL METHOD FOR RECYCLING RARE EARTH METALS, COBALT, NICKEL, IRON, AND MANGANESE FROM NEGATIVE ELECTRODES OF SPENT Ni-MH MOBILE PHONE BATTERIES. A hydrometallurgical method for the recovery of rare earth metals, cobalt, nickel, iron, and manganese from the negative electrodes of spent Ni-MH mobile phone batteries was developed. The rare earth compounds were obtained by chemical precipitation at pH 1.5, with sodium cerium sulfate ($\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and lanthanum sulfate ($\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) as the major recovered components. Iron was recovered as $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and FeO . Manganese was obtained as Mn_3O_4 . The recovered $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Co}(\text{OH})_2$ were subsequently used to synthesize LiCoO_2 , LiNiO_2 and CoO , for use as cathodes in ion-Li batteries. The anodes and recycled materials were characterized by analytical techniques.

Keywords: rare earth metals; batteries; recycling.

INTRODUÇÃO

As baterias Ni-MH têm sido ativamente pesquisadas desde 1950, como resultado do desenvolvimento de ligas de armazenamento de hidrogênio, mas não tiveram uso comercial até 1980. A preocupação ambiental cresceu no final da década de 1990, devido às restrições sobre a utilização de metais pesados, tais como chumbo, mercúrio, e cádmio. Isto levou ao desenvolvimento das chamadas baterias “verdes”. De acordo com Zhang e colaboradores as baterias de Ni-MH foram desenvolvidas em 1989 e comercializadas principalmente no Japão em 1990.¹ Estas baterias são ecologicamente corretas e podem substituir as baterias de Ni-Cd em muitas aplicações. As baterias secundárias de níquel-hidreto metálico são comumente usadas como fontes de energia em dispositivos eletrônicos, tais como: celulares, computadores e veículos elétricos híbridos.^{2,3} Há outras vantagens para as baterias Ni-MH, incluindo uma maior densidade de energia, taxas de carga/descarga mais elevadas, maior capacidade a baixa temperatura e a ausência de efeito memória.^{4,5} As baterias de íon - lítio foram produzidas pela Sony em 1991. Estas baterias têm substituído as baterias Ni-Cd e Ni-MH em muitas aplicações devido à sua alta densidade de energia, baixa taxa de auto-descarga e excelente ciclo de vida. Essas baterias também são aceitáveis em termos ambientais.⁶ A necessidade de baterias com alta eficiência energética que podem ser usadas com altas cargas e altas taxas de descarga tem aumentado o uso de baterias de íon - lítio. Como consequência, o consumo de baterias Ni-MH para telefones celulares e notebooks diminuiu. O descarte de baterias exauridas de Ni-MH tornou-se assim um assunto de interesse entre os pesquisadores.

O eletrodo positivo de Ni-MH consiste em $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$, juntamente com aditivos, tais como: o grafite e o cobalto que melhoram o seu desempenho. Cobalto tem a finalidade de recobrir as partículas de hidróxido de níquel, aumentando a diferença de potencial entre a reação desejada de oxidação do hidróxido de níquel e a reação indesejável de desprendimento de oxigênio no eletrodo positivo.⁷ O eletrólito é geralmente hidróxido de potássio, e os separadores

consistem de poliamida, poliolefina ou uma mistura de ambos.^{8,9} O eletrodo negativo das baterias de Ni-MH utiliza hidrogênio absorvido em ligas de tipo AB_2 ou AB_5 . As ligas do tipo AB_2 mais estudadas podem ser compostas por Ti-Zr-V-Ni-Cr e/ou outros elementos, onde Ti e Zr representam o componente A.¹⁰ Paul Ruetschi e colaboradores relatam uma composição definida para as ligas AB_2 como: $\text{V}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{20}\text{Ni}_{28}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Fe}_6\text{Mn}_6$.¹¹ Ligas AB_2 possuem grande capacidade de armazenamento de hidrogênio e um melhor ciclo de vida do que as ligas convencionais do tipo AB_5 , contudo suas aplicações práticas são limitadas devido à energia de ativação lenta e elevado custo.¹² Ligas AB_5 contêm uma mistura de La, Pr, Nd, Ce, Ni e Co, conhecida comercialmente como mischmetal.¹³ As baterias de Ni-MH contêm quantidades significativas de metais valiosos, como os metais terras raras, Ni e Co. As quantidades de matérias-primas utilizadas na produção destas baterias são potencialmente muito grandes.¹⁴ Comercialmente as terras raras são usadas como aditivos em ligas de aço, ímãs permanentes, materiais de armazenamento de hidrogênio, discos de armazenamento ópticos, dispositivos magnéticos, raios catódicos eletroluminescentes e baterias domésticas. A importância de níquel no revestimento industrial é indicada pela grande quantidade de níquel que é consumida em cada ano em todo o mundo. Revestimentos de níquel são aplicados em automóveis, motocicletas, bicicletas e uma grande quantidade de bens de consumo. O cobalto é um metal crítico utilizado em várias aplicações industriais. O cobalto eletroquimicamente recuperado pode ser usado para fazer tanto ligas com propriedades magnéticas ou novos eletrodos para baterias.¹⁵ Assim, o seu preço tem aumentado consideravelmente devido à sua utilização como matéria-prima para os eletrodos positivos em baterias de íon - lítio. O alto consumo de cobalto levou à preocupação com o impacto ambiental devido à disposição inadequada de baterias no lixo municipal e tem levado muitos países a estabelecer normas sobre a prestação de tais produtos como as baterias. Como resultado, a reciclagem de baterias se tornou uma importante questão.^{16,17} Neste trabalho, um processo hidrometalúrgico para a reciclagem de metais de terras raras, níquel, cobalto, ferro e manganês presentes nos eletrodos negativos de baterias de telefones Ni-MH móveis foi desenvolvido. Os metais das terras raras foram recuperados como sais

*e-mail: viniciusemanuel@hotmail.com

de sulfato. Níquel, cobalto, ferro e manganês foram recuperados como os seus hidróxidos ou óxidos. Posteriormente foi sintetizado a partir dos materiais recuperados, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$, o composto LiCoO_2 , para confecção de cátodos de baterias de íon - lítio, sendo esta etapa a principal motivação deste trabalho. Os materiais recuperados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e com plasma indutivamente acoplado com espectroscopia de emissão óptica (ICP-OES).

PARTE EXPERIMENTAL

Técnicas de caracterização

Os espectros de difração de raios X (DRX) foram obtidos num difratômetro Shimadzu XRD-6000, modelo 20013. Foi usado radiação $\text{K}\alpha$ de cobre com filtro de níquel correspondente a um comprimento de onda de 1.540 nm e velocidade de varredura de $0,5^\circ$ por minuto. As micrografias foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um modelo Shimadzu S5X-50. Na espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP - OES), foi usado o equipamento Varian 715 - ES.

Dissolução do eletrodo negativo e precipitação dos metais de terras raras

As baterias exauridas de Ni-MH foram fisicamente desmontadas e separados em ânodos, cátodos, separadores orgânicos e compartimentos de aço. O ânodo foi dissolvido usando uma relação massa - volume de 1,0 g do material ativo por 20 mL em uma solução de H_2SO_4 1,0 mol.L⁻¹ com 5,0 mL de H_2O_2 30% v/v. A suspensão foi agitada constantemente a 298 K até a dissolução completa e, em seguida, filtrada. Os metais de terras raras, La e Ce, foram precipitados na solução por adição de NaOH 1,0 mol L⁻¹ (pH 1,5) a uma taxa de 0,10 mL por minuto com agitação constante.¹⁸ As alterações no pH e condutividade foram medidas durante a precipitação dos metais de terras raras. O precipitado foi lavado e seco à temperatura ambiente e armazenado em um dessecador.

Recuperação de cobalto, níquel, ferro e manganês

A mistura resultante foi filtrada após a precipitação dos compostos de terras raras. Em seguida, uma solução de NH_4OH 6,0 mol L⁻¹ e HCl 6,0 mol L⁻¹ foi adicionado à solução do filtrado para formar um tampão de pH 9,3. O ferro foi precipitado com hidróxido de sódio e separado por centrifugação a 2500 rpm durante 10 minutos. Na etapa seguinte, o precipitado de hidróxido de ferro foi lavado e seco. Uma solução de Na_2S 1,0 mol L⁻¹ foi então adicionada ao filtrado para precipitar CoS , ZnS , NiS e MnS . Os compostos MnS e ZnS foram dissolvidos pela adição de uma solução 1,0 mol L⁻¹ de HCl . O CoS e NiS precipitados foram removidos por centrifugação a 2.500 rpm durante 10 minutos. Na solução contendo os íons de Zn^{2+} e Mn^{2+} foi adicionado NaOH até pH 13, precipitando o Mn^{2+} com a formação do complexo solúvel $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Os precipitados NiS e CoS foram dissolvidos com HNO_3 15,0 mol L⁻¹. Na solução contendo Ni^{2+} e Co^{2+} foi, em seguida, adicionado NaOH até atingir o pH 9,0 precipitando os hidróxidos de níquel e de cobalto.¹⁹

Síntese do material para cátodo de baterias de íon - lítio

O material do cátodo para as baterias de íon - lítio foi preparado usando um método de reação em estado sólido com o reagente

analítico LiCoO_3 e os materiais recuperados $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$ numa razão de massa 2:1:1. Foi adicionada água à mistura de reagentes sólidos até obter uma pasta do material precursor formado.²⁰ Em seguida, o material precursor foi aquecido a 80 °C durante 60 minutos e depois a 650 °C durante 120 minutos para produzir óxidos duplos de lítio cobalto e óxidos de lítio níquel. A Figura 1 representa o fluxograma do processo hidrometalúrgico dos materiais recuperados das baterias exauridas de Ni-MH.

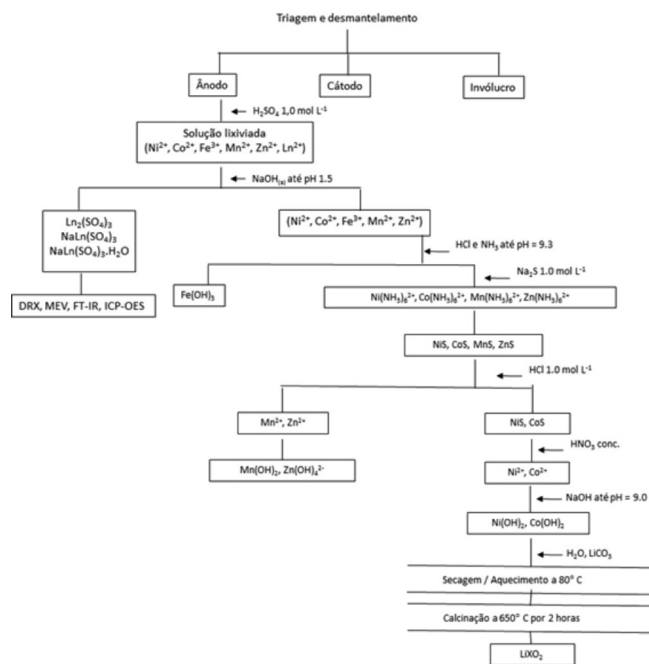


Figura 1. Fluxograma da rota de obtenção dos materiais recuperados da bateria de Ni-MH. (adaptado)¹⁹

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do ânodo da bateria de Ni-MH

Os eletrodos negativos de baterias de Ni-MH recarregáveis foram caracterizados para determinar o melhor método para a recuperação das matérias-primas. As micrografias do eletrodo negativo são mostradas na Figura 2, nas quais podem ser observadas rachaduras ao longo de toda a superfície dos eletrodos negativos das baterias de Ni-MH.

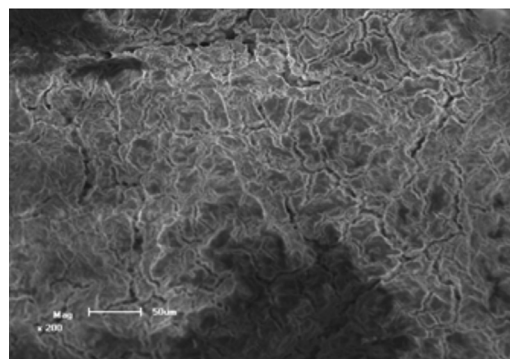


Figura 2. Micrografia do material do ânodo da bateria de Ni - MH. Aumento: 200x

As rachaduras ocorreram durante a remoção do material ativo devido ao processo de intercalação e desintercalação de átomos de

hidrogênio (isto é, de carga e descarga, respectivamente, do ânodo). Na Figura 3 observa-se o difratograma de raios X do eletrodo negativo. Os sinais foram comparados com os cartões JCPDS identificando os compostos CeO_2 ,²¹ CeO ,²² Ce ,²³ LaNi_5 ,²⁴ LaNi ,²⁵ FeNi ,²⁶ Mn_3O_4 ²⁷ e CoONiO .²⁸

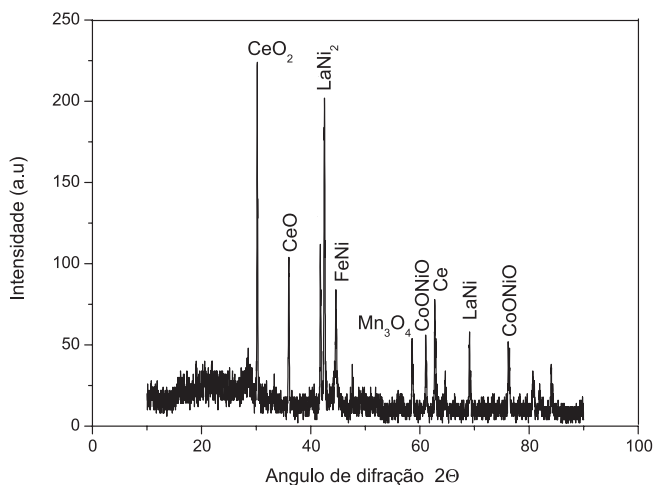


Figura 3. Difratograma de raios X do material do ânodo da bateria de Ni-MH

A concentração relativa do material do ânodo foi determinada por análise de ICP-OES e apresentou as seguintes concentrações: Co = 302 ppm, Ni = 190.0 ppm, Ce = 138.8 ppm, Fe = 84.1 ppm, La = 22.1 ppm, Mn = 18.9 ppm, Zn = 1.1 ppm. Os resultados indicam altas concentrações de Co, Ni e Ce no qual é substituído pelo La em muitas ligas. O Fe detectado é, devido à contaminação com o coletor de corrente, Mn e traços de Zn são provenientes do eletrodo positivo. Os resultados de ICP-OES concordaram muito bem com as medições de difração de raios X.

Caracterização dos compostos de terras raras recuperados

A composição e a concentração relativa dos elementos químicos que compõem os materiais de terras raras foram $\text{Ce} = 24.67$ ppm, $\text{La} = 6.256$ ppm, $\text{Mn} = 0.089$ ppm, $\text{Zn} =$ não detectado, $\text{Ni} =$ não detectado, $\text{Co} =$ não detectado e $\text{Fe} =$ não detectado. A análise de ICP-OES confirmou que os elementos cobalto, níquel e ferro permaneceram na solução após a precipitação de cério e lantânio e que existe uma baixa concentração de manganês no material recuperado. Os compostos de terras raras são recuperados com elevada pureza e podem ser usados em aplicações industriais. A Figura 4 mostra o difratograma de raios X para os materiais recuperados. De acordo com os arquivos JPCDS, os materiais recuperados são compostos por $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,²⁹ $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_3$,³⁰ $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$,³¹ $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2$ ³² e $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.³³ Estes resultados estão de acordo com a solução de dissolução do ânodo analisado por ICP-OES.

Na Figura 5 pode-se ver a micrografia dos compostos de terras raras, sendo o tamanho de partícula inferior a $1,0 \mu\text{m}$ apresentando uma estrutura hexagonal clara. O espectro de infravermelho dos compostos de terras raras confirma que os compostos foram obtidos nas suas formas hidratadas com a presença de bandas na região de 3588 cm^{-1} e 1616 cm^{-1} , relativas, respectivamente, à vibração de alongamento do grupo OH⁻ e deformação da água. Além disso, a banda observada a 3510 cm^{-1} sugere a existência de água cristalizada, demonstrando a presença de uma forte banda entre 1108 cm^{-1} e 1053 cm^{-1} e uma banda fraca a 1003 cm^{-1} , típicas de sulfato. As faixas compreendidas entre 675 cm^{-1} e 565 cm^{-1} indicam vibrações das ligações metal - oxigênio (La - O ou Ce - O).

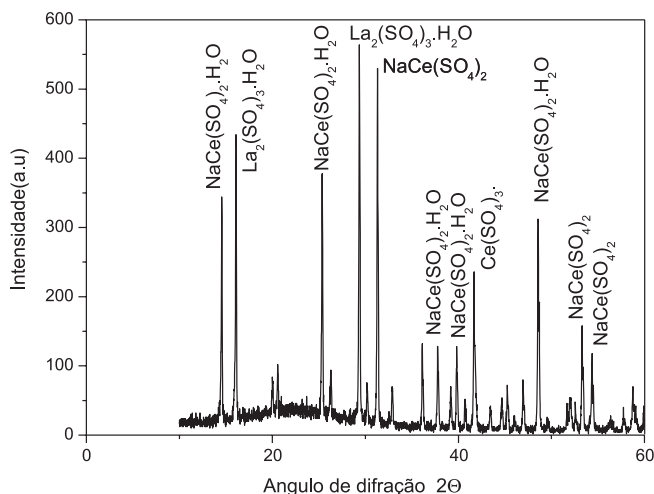


Figura 4. Difratograma de raios X dos compostos recuperados das terras raras

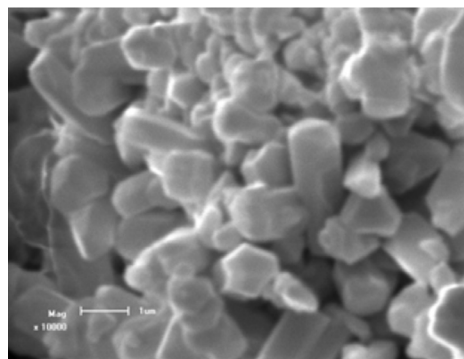


Figura 5. Micrografia dos compostos recuperados das terras raras. Aumento: 10000x

Caracterização do cobalto e níquel recuperados

O difratograma de raios - X dos compostos Co e Ni são mostrados na Figura 6. Este difratograma apresenta picos que, quando comparados com a base de dados JCPDS, indicam um empacotamento hexagonal de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$,³⁴ e $\text{Co}(\text{OH})_2$,³⁵ com os parâmetros $a = 3,13 \text{ \AA}$ e $c = 4,61 \text{ \AA}$. A estrutura cúbica para o CoO ³⁶ apresenta parâmetro de rede $a = 4,29 \text{ \AA}$.

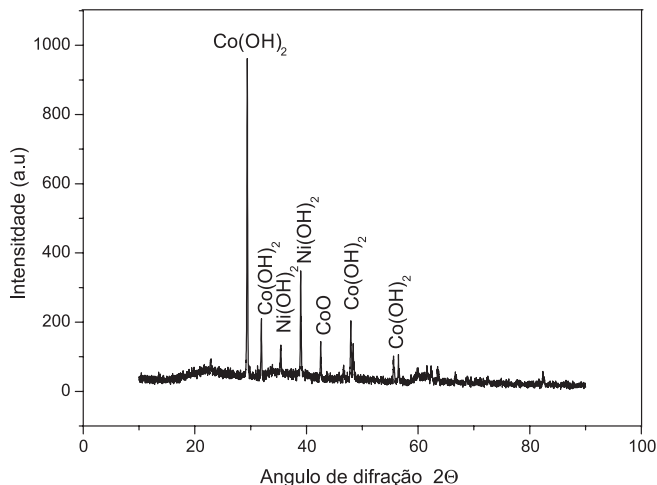


Figura 6. Difratograma de raios X dos materiais recuperados dos metais níquel e cobalto

No espectro de FT-IR, os números de onda de 3644 cm^{-1} e 3464 cm^{-1} indicam a vibração dos grupos hidroxilas do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$, e o alongamento vibracional do grupo hidroxila da água adsorvida, respectivamente. Sinais de FT-IR de 1384 cm^{-1} são característicos de sulfatos e carbonatos. Estes resultados confirmam que o hidróxido de níquel e cobalto retém sólidos de sulfato e carbonato a partir das soluções iniciais. Além disso, a banda de absorção em 546 cm^{-1} é atribuível ao alongamento vibracional da ligação Co-O. O alongamento vibracional do Ni-O pode ser observado nas regiões de 637 cm^{-1} e 835 cm^{-1} . Os hidróxidos de cobalto e níquel recuperados foram posteriormente utilizados para sintetizar materiais de cátodos para baterias de íon - lítio.

Caracterização dos materiais sintetizados para baterias de íon - lítio

Na Figura 7 observa-se o difratograma de raios X dos materiais sintetizados. Os picos dos difratogramas foram comparados com os arquivos JPCDS para confirmar que os materiais recuperados são compostos de LiCoO_2 ,³⁷ LiNiO_2 ³⁸ e CoO .

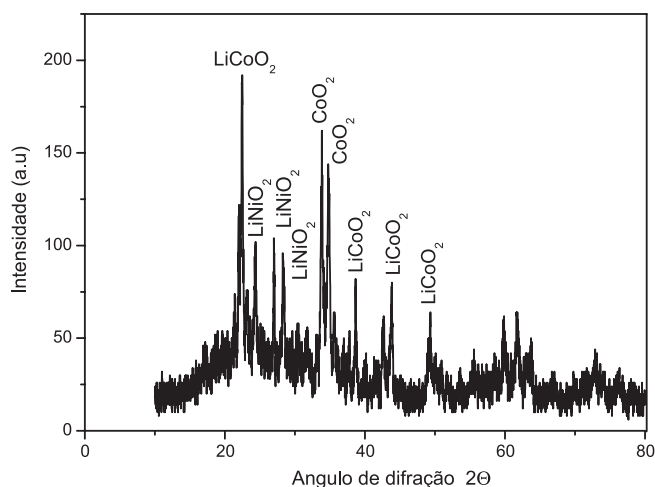


Figura 7. Difratograma de raios X dos compostos sintetizados para cátodos de baterias de íon - lítio

O resultado de microscopia eletrônica de varredura detectou microporos e macroporos. Os microporos são necessários para melhorar a capacidade da bateria devido ao aumento da área de superfície na reação eletroquímica. Os macroporos asseguram a difusão dos íons de lítio no material do cátodo.

Caracterização dos compostos de ferro recuperados por precipitação

O difratograma de raios X (DRX) dos compostos de ferro recuperados por precipitação segundo os dados dos cartões JPCDS detectou que os picos nos difratogramas foram identificados como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ³⁹ e FeO ⁴⁰ com empacotamento cúbico. A estrutura de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ⁴¹ existe como uma célula hexagonal, com parâmetros de rede $a = 3,27\text{ \AA}$ e $c = 4,62\text{ \AA}$. Além disso, uma estrutura de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁴² é identificada em um sistema de empacotamento ortorrômbico com parâmetros de rede $a = 4,59\text{ \AA}$, $b = 9,94\text{ \AA}$ e $c = 3,015\text{ \AA}$.

Caracterização dos compostos de manganês recuperados por precipitação

O hidróxido de manganês precipitado foi submetido a um

processo de envelhecimento na solução alcalina e na presença de oxigênio. Assim, por conseguinte, não é surpreendente que Mn_3O_4 foi obtido como resultado deste envelhecimento. Os materiais recuperados são constituídos por óxidos e óxidos hidróxidos de manganês. De acordo com os arquivos JPCDS o composto Mn_3O_4 possui um sistema de empacotamento tetragonal com parâmetros de rede: $a = 5,76\text{ \AA}$ e $c = 9,44\text{ \AA}$. A estrutura do composto $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ⁴³ possui um sistema de empacotamento hexagonal com parâmetros de rede: $a = 9,65\text{ \AA}$ e $c = 4,43\text{ \AA}$. Os picos de difração são aumentados devido ao pequeno tamanho dos cristalitos analisados.

CONCLUSÕES

Os eletrodos negativos das baterias de Ni-MH recarregáveis foram caracterizados para determinar o melhor método para a recuperação dos materiais reciclados. De acordo com a análise de difração de raios X, o eletrodo negativo apresentou as estruturas CeO , LaNi_5 , La_2O_3 , Mn_3O_4 , FeNi , CoO e NiO . Portanto, um eletrodo negativo do tipo AB_5 . As concentrações destes materiais anódicos foram determinadas por ICP-OES. A análise de ICP-OES revelou altas concentrações de Co, Ni e Ce, que substituí o lantânio em muitas ligas. O ferro é devido à contaminação do coletor de corrente, Mn e Zn são elementos de traços do cátodo devido ao processo de prensagem. Um método hidrometalúrgico foi posteriormente desenvolvido para a recuperação de metais de terras raras, cobalto, níquel, ferro e manganês a partir de baterias de telefones celulares de Ni-MH em escala de laboratório. Os compostos de terras raras foram obtidos por precipitação química em pH 1,5 sendo o composto majoritário $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A precipitação das terras raras é considerada quantitativa, uma vez que os metais La e Ce possuem baixa solubilidade em meio de íons SO_4^{2-} e o resultado de ICP-OES da solução sobrenadante não detectou estes metais. A composição e concentração relativa dos elementos químicos que constituíam os materiais de terras raras recuperados foram determinadas por ICP-OES. Esta análise confirmou que o cobalto, níquel, ferro e manganês permanecem em solução após a precipitação do cério e lantânio. Os compostos de terras raras são recuperados com elevado grau de pureza e podem ser utilizados em futuras aplicações industriais. O ferro foi recuperado na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeO , Fe_2O_3 , o $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Manganês inicialmente passa por um processo de envelhecimento em solução alcalina e na presença de oxigênio produzindo o Mn_3O_4 . Níquel e cobalto foram recuperados como $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$, com parâmetros de rede $a = 3,13\text{ \AA}$ e $c = 4,61\text{ \AA}$. Os hidróxidos de cobalto e níquel recuperados foram então usados para sintetizar os materiais LiCoO_2 , LiNiO_2 e CoO utilizados em cátodos de baterias de íon - lítio.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, CNPq e PETROBRAS, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Zhang, P.; Yokoyama, T.; Itabashi, O.; Wakui, Y.; Suzuki, T.M.; Inoike, K.; *J. Power Sources* **1999**, *77*, 116.
- Rodrigues, L. E. O. C.; Mansur, M. B. J.; *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3735.
- Soria, M. L.; Chacón, J.; Hernández, J. C.; *J. Power Sources* **2001**, *102*, 97.
- Bernades, A. M.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S.; *J. Power Sources* **2004**, *130*, 291.
- Espinosa, D. C. R.; Bernardes, A. M.; Tenório, J. A. S.; *J. Power Sources* **2004**, *135*, 311.

6. Kanamura, K.; Hoshikawa, W.; Umegaki, T.; *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, 339.
7. Afonso, J. C.; Valverde, M. I.; Barandas, B. G. M.; *Quim. Nova.* **2007**, *30*, 712.
8. Yinga, T. K.; Gaob, X. P.; Huc, W. K.; Wud, F.; Noréusc, D.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 525.
9. Deabate, S.; Fourgeot, F.; Henn, F.; *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5430.
10. Sullivan, J. L.; Gaines, L.; *Energy Convers. Manage.* **2012**, *58*, 134.
11. Ruetschi, P.; Meli, F.; Desilvestro, J.; *J. Power Sources* **1995**, *57*, 85.
12. Wen, M.; Chen, L.; Tong, M.; Chen, D.; *Mater. Sci. Technol.* **2001**, *17*, Suppl.1.
13. Lupi, C.; Pilone, D.; *Waste Manage.* **2002**, *22*, 871.
14. Xiaofeng, LL; Xia, B.; *J. Alloys Compd.* **2005**, *391*,190.
15. Freitas, M. B. J. G.; Pegoretti, V. C.; Pietre, M. K.; *J. Power Sources* **2007**, *164*, 947.
16. Zhang, P.; Yokoyama, T.; Itabashi, O.; Wakui, Y.; Suzuki, T. M.; *J. Power Sources* **1999**, *77*, 116.
17. Pietrelli, L.; Bellomo, B.; Montereali, D. M.; *Hydrometallurgy* **2002**, *66*, 135
18. Bertuol, D. A.; Bernardes, A. M.; Tenório, J. A.; *J. Power Sources* **2009**, *193*, 914.
19. Baccan, N.; Aleixo, L. M.; Stein, E.; Godinho, O. E. S; *Introdução a Semimicroanálise Qualitativa*, 4th ed., Unicamp: São Paulo, 1990.
20. Jutang, S.; Wang, C.; Xiaoling, M. A.; Cheng, J.; Yunhong, Z.; *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 556.
21. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 34 - 0394.
22. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 33 - 0334.
23. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 38 - 0763.
24. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 12 - 0497.
25. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 19 - 0654.
26. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 03 -1044.
27. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 16 - 0154.
28. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 03 - 0984.
29. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 40 - 1485.
30. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 21 - 1109.
31. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 1- 208.
32. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 21-1109.
33. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 41- 509.
34. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 14 - 117.
35. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 2 - 1094.
36. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 1 - 1227.
37. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 44 -145.
38. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 26 - 117.
39. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 22 - 346.
40. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 2 - 1186.
41. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 3 - 903.
42. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 2 - 272.
43. Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 17 - 510.