

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

SÍNTESE DE MEMBRANAS CONDUTORAS SUPERIÔNICAS PELA ROTA  
VITROCERÂMICA PARA PROSPECÇÃO DE LÍTIO DO OCEANO

João Felipe Pierdoná Antonioli

São Carlos  
2025

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE DE MEMBRANAS CONDUTORAS SUPERIÔNICAS PELA ROTA  
VITROCERÂMICA PARA PROSPECÇÃO DE LÍTIO DO OCEANO**

João Felipe Pierdoná Antonioli

Dissertação apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação em Ciência  
e Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dra. Juliana Mara Pinto de Almeida

Coorientador: Dra. Ana Candida Martins Rodrigues

Agência Financiadora: Capes - processo 88887.838839/2023-00

São Carlos

2025

Dedico este trabalho à minha mãe, pela educação,  
incentivo, amor e por ter sempre acreditado em mim,  
e aos meus avós pelo amor, carinho e apoio  
incondicional em todas as etapas da minha vida.

### **VITAE DO CANDIDATO**

Bacharel em Engenharia Física pela Escola de Engenharia de Lorena -  
Universidade de São Paulo, (EEL-USP), Lorena-SP (2022).



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

### Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato João Felipe Pierdoná Antonioli, realizada em 17/02/2025.

#### Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Juliana Mara Pinto de Almeida (UFSCar)

Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga (UFSCar)

Prof. Dr. Eduardo Antonelli (UNIFESP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, em especial minha Mãe Evelise, meus Avós Nelso e Rosiny e minha namorada Rafaela pelo apoio incondicional.

À minha orientadora, professora Dra. Juliana Mara Pinto de Almeida, e à minha coorientadora, professora Dra. Ana Candida Martins Rodrigues, pelos ensinamentos, pela oportunidade e pela confiança depositados em mim para a realização desse trabalho.

À toda comunidade do Laboratório de Eletrocerâmicas e Ótica (ELO) e do LaMaV, em especial à Dra. Laís Pacheco Caminata e ao MSc. Vinícius Zallocco, por todo o auxílio durante os experimentos.

Aos meus amigos Giovani Grespan, Vinícius Zallocco, Rafael de Paiva e Breno Terossi, pelas conversas, risadas e apoio, que são fundamentais para manter o equilíbrio emocional e trouxeram leveza durante essa jornada.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.838839/2023-00.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho, referente ao processo nº 407818/2022-7.

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

## RESUMO

O avanço tecnológico e o crescente uso de baterias têm aumentado a demanda por lítio, com previsões de consumo de até 2,4 Mton até 2030. De acordo com os dados atuais, há uma preocupação que as reservas terrestres não serão suficientes para atenderão a essa demanda no longo prazo, tornando necessária a busca por fontes alternativas. Uma delas é a extração a partir da água do mar, onde as reservas desse elemento superam em 2000 vezes as reservas terrestres. Este projeto visa desenvolver membranas para extração de lítio da água do mar, utilizando vitrocerâmica de composição  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP), e maximizar sua condutividade iônica por meio do estudo dos tratamentos térmicos de cristalização. A síntese foi iniciada pela preparação do vidro, misturando os pós precursores, calcinando-os a 700°C por 2 horas, seguido da fusão a 1250°C durante 30 minutos. O vidro foi então cristalizado em duas etapas, de nucleação em 513°C, com tempos de 1, 2 e 3 horas (N1, N2 e N3), e crescimento em 800°C, por 3 e 4 horas (C3 e C4). As amostras foram denominadas N1C3, N2C3, N3C3, N1C4, N2C4 e N3C4, conforme os tratamentos térmicos. Altas densidades médias (96%) e condutividade iônica em temperatura ambiente ( $4,4 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ) foram obtidas para a condição N3C4. Após o estudo de cristalização, membranas LAGP vitrocerâmicas de 25 mm de diâmetro foram sintetizadas e testadas em eletrodialise para recuperar lítio de soluções concentradas, e os resultados mostraram uma alta taxa de extração, de 13,16  $\text{g/m}^2\text{h}$ . Além disso, comprovou-se a extração de lítio da água do mar, com importante seletividade ao sódio, reduzindo sua concentração em 100 vezes, mostrando o potencial do material na recuperação de lítio de soluções aquosas. Ademais, correlacionou-se qualitativamente a seletividade iônica às propriedades eletroquímicas, como o potencial de circuito aberto e a resistência à polarização.

**Palavras-chave:** Extração de Lítio; Eletrodialise; LAGP; Vitrocerâmicas; Condutores superiônicos.

**ABSTRACT**

**SYNTHESIS OF SUPERIONIC CONDUCTING MEMBRANES VIA THE  
GLASS-CERAMIC ROUTE FOR LITHIUM PROSPECTING FROM THE  
OCEAN.**

The advancement of technologies and the increasing use of batteries in recent years have heightened the demand for lithium, with consumption projections reaching 2.4 Mton by 2030. Accordingly to current data, there is growing concern that land reserves will not suffice to meet this long-term demand, making the exploration of alternative sources essential. One such alternative is lithium extraction from seawater, in which reserves of this element exceed terrestrial reserves by nearly 2000 times. This project aims to develop membranes for lithium extraction from seawater using glass-ceramics of composition  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP), as well as to maximize their ionic conductivity through the study of crystallization heat treatments. The synthesis began with glass preparation, involving mixing precursor powders, calcinating at 700 °C for 2 hours, and melting at 1250 °C for 30 minutes. The glass was then crystallized in two stages: nucleation at 513 °C for 1, 2, and 3 hours (N1, N2, and N3), followed by growth at 800 °C for 3 and 4 hours (C3 and C4). Samples, named N1C3, N2C3, N3C3, N1C4, N2C4, and N3C4 according to the heat treatments. The average density obtained was up to 96%, with the N3C4 sample, also showing a high ionic conductivity of  $4.4 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  at room temperature. After the crystallization study, LAGP glass-ceramic membranes with a diameter of 25 mm were synthesized and tested in electrodi-  
alysis to recover lithium from concentrated solutions, achieving a high extraction rate of 13.16 g/m<sup>2</sup>h. Furthermore, lithium extraction from seawater was demonstrated, with significant sodium selectivity, reducing its concentration by 100 times, highlighting the material's potential for lithium recovery from aqueous solutions. Additionally, it was possible to qualitatively correlate ionic selectivity with electrochemical properties such as open-circuit potential and polarization resistance.

**Keywords:** Lithium extraction; Electrodialysis; LAGP; Glass-ceramics; Superionic conductor.

## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO . . . . .	i
AGRADECIMENTOS . . . . .	ii
RESUMO . . . . .	iii
ABSTRACT . . . . .	iv
SUMÁRIO . . . . .	v
LISTA DE TABELAS . . . . .	vii
LISTA DE FIGURAS . . . . .	viii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS . . . . .	xii
1 INTRODUÇÃO . . . . .	1
2 OBJETIVOS . . . . .	4
3 REVISÃO DA LITERATURA . . . . .	5
3.1 Lítio como recurso natural . . . . .	5
3.2 Métodos de extração de Lítio . . . . .	6
3.2.1 Métodos de membrana para extração de lítio em solução . . . . .	8
3.3 Fatores que afetam a seletividade iônica . . . . .	13
3.4 Cerâmicas condutoras superiônicas . . . . .	14
3.4.1 Estrutura NASICON - LAGP . . . . .	17
3.5 Vidros e vitrocerâmicas . . . . .	22
3.5.1 Vidros . . . . .	22
3.5.2 Vitrocerâmicas . . . . .	27
3.5.3 Espectroscopia de impedância . . . . .	28

4	MATERIAIS E MÉTODOS . . . . .	32
4.1	Síntese do LAGP . . . . .	32
4.1.1	Tratamento térmico de cristalização . . . . .	33
4.1.2	Síntese da membrana LAGP . . . . .	33
4.2	Caracterização da Vitrocerâmica . . . . .	34
4.2.1	Caracterização da estrutura e microestrutura . . . . .	35
4.2.2	Caracterização das propriedades físicas do LAGP . . . . .	35
4.3	Caracterização da solução aquosa . . . . .	36
4.4	Experimentos de recuperação de lítio . . . . .	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .	43
5.1	Temperaturas características do vidro . . . . .	43
5.2	Caracterização estrutural . . . . .	44
5.2.1	Caracterização da densidade e condutividade iônica do LAGP . . . . .	48
5.3	Testes eletroquímicos para extração de lítio . . . . .	59
6	CONCLUSÕES . . . . .	67
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS . . . . .	68
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	69
	APÊNDICE A: VALORES DE CAPACITÂNCIA E IDEALIDADE DE CPE PARA FITTING NOS DIAGRAMAS DE NYQUIST . . . . .	81

## LISTA DE TABELAS

3.1	Características dos principais íons encontrados na água do mar. . .	14
3.2	Resumo dos dados da literatura para recuperação de Lítio de soluções aquosas. . . . .	15
3.3	Todos os diferentes formalismos que podem ser usados para a análise de dados de experimentos de espectroscopia de impedância	29
4.1	Condições de cristalização no tratamento térmico de duas etapas.	33
5.1	Cálculo das razões entre íons que compõe a estrutura do LAGP. .	47
5.2	Densidades e condutividade iônica obtidas para as diferentes condições de cristalização do LAGP. Os erros obtidos representam o desvio padrão das médias para cada condição. . . . .	53
5.3	Energias de ativação para grão e contorno de grão para todas as condições estudadas. . . . .	58
5.4	Densidades, condutividade iônica e energia de ativação total obtidas para as diferentes condições de cristalização do LAGP em tratamento térmico duplo, mantendo as amostras dentro do forno durante o aquecimento de $T_g$ até 800°C. . . . .	59
5.5	Valores de OCP obtidos em 100 e 800 segundos, mostrando a variação desses valores no decorrer do experimentos. . . . .	61
5.6	Quantificação de íons na solução de alimentação (água do mar) e de recuperação (água deionizada). . . . .	65
8.1	Valores de capacitância e idealidade do CPE nos fittings realizados no software ZView para os diagramas de Nyquist a 213K. . . . .	81

## LISTA DE FIGURAS

3.1	Desenho esquemático de uma célula usada para diálise. O lado indicado como solução de alimentação ( <i>feed solutions</i> ) é a que contém diversas espécies iônicas, que passa pela membrana, que fica entre os dois compartimentos. . . . .	10
3.2	Esquema do método da ED utilizando duas membranas. Esse processo também pode ser feito utilizando-se apenas uma dessas membranas. . . . .	11
3.3	Eletrodiálise seletiva com uso de apenas uma membrana, de material condutor superiônico de lítio, para extração de lítio da água do mar. . . . .	12
3.4	Estrutura cristalina de um material NASICON. . . . .	18
3.5	Evolução da cristalização do LAGP vítreo em diferentes temperaturas. . . . .	21
3.6	Evolução da fração das fases secundárias observadas no LAGP em diferentes temperaturas. . . . .	22
3.7	Comportamento do volume específico em função da temperatura para materiais cristalinos e não cristalinos, onde pode-se observar a presença da temperatura de transição vítrea ( $T_v$ ). . . . .	23
3.8	Ilustração da CNT para a estabilidade de núcleos. Apenas núcleos com tamanho acima de $R^*$ sobrevivem e aumentam, por serem muito mais estáveis do que núcleos menores. . . . .	25
3.9	Representação esquemática da taxa de nucleação e crescimento de cristais em vidros em função da temperatura. . . . .	26
3.10	Diagrama esquemático do modelo de <i>brick-layer</i> , com a representação dos grãos como os cubos brancos e os contornos de grão como as placas pretas, emaranhadas numa rede 3D que busca representar a estrutura policristalina de uma cerâmica . . . . .	30

3.11	Circuito equivalente que representa duas diferentes fases do material, como grão e contorno de grão. R1 e R2 são referente aos componentes da resistividade à condutividade iônica de cada fase, enquanto C1 e C2 são referente aos componentes capacitivos de cada fase, grão e contorno de grão, respectivamente. . . . .	31
4.1	Fluxograma que resume a metodologia desse trabalho de mestrado, dividido em duas etapas: síntese e caracterização do LAGP e testes de extração de lítio. . . . .	32
4.2	Esquema padrão de um experimento ICP-OES. . . . .	37
4.3	Célula eletroquímica em H, de vidro, para uso com membrana. . .	38
4.4	Esquema experimental do método de eletrodialise para extração de lítio de soluções concentradas. . . . .	39
4.5	Esquema experimental dos testes de investigação de tensões na ED. WE: eletrodo de trabalho, do Inglês, <i>Working Electrode</i> ; CE: contra -eletrodo, do Inglês, <i>Counter Electrode</i> ; RE: eletrodo de referência, do inglês <i>Reference Electrode</i> . . . . .	40
4.6	Esquema experimental dos testes de extração de lítio da água do mar. WE: eletrodo de trabalho, do Inglês, <i>Working Electrode</i> ; CE: contra -eletrodo, do Inglês, <i>Counter Electrode</i> ; RE: eletrodo de referência, do inglês <i>Reference Electrode</i> . . . . .	41
5.1	Curva de DSC do vidro precursor do eletrólito sólido vitrocerâmico LAGP, obtida a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. . . . .	43
5.2	Difratogramas da vitrocerâmicas LAGP produzidas nesse trabalho nas diferentes condições de tratamento térmico, comparado com o padrão de difração da literatura. . . . .	44
5.3	Difratograma da vitrocerâmica LAGP em <i>bulk</i> antes (preto) e após (azul) exposição à água durante 113 horas, a temperatura ambiente. . . . .	45
5.4	Imagens de MEV para os tratamentos térmicos (a) N1C3, (b) N2C3, (c) N3C3, (d) N1C4, (e) N2C4 e (f) N3C4. . . . .	46

5.5	Diagrama da densidade média de três medidas de diferentes amostras para todas as condições estudadas. . . . .	48
5.6	Diagramas de Nyquist típicos de amostras vitrocerâmicas. Medida feita a 213K para observação completa de ambos os semicírculos, mostrando (a) amostras cristalizadas durante 3 horas; (b) amostras cristalizadas durante 4 horas. Mais dados sobre os diagramas de Nyquist estão mostrados no Apêndice 7 . . . . .	50
5.7	Diagrama de Bode para as condições de cristalização do LAGP. . .	51
5.8	Diagramas de Nyquist do LAGP, mostrando (a) amostras cristalizadas durante 3 horas e (b) amostras cristalizadas durante 4 horas e (c) vidro precursor. Medidas feitas em 303K para determinar a condutividade iônica total em temperatura ambiente das amostras	52
5.9	Diagrama da densidade média versus condutividade média para as amostras de todas as condições estudadas. . . . .	53
5.10	Curvas de Arrhenius da condutividade iônica do vidro, medida na faixa de temperatura de 30°C até 150°C e das amostras cristalizadas, medidas em temperaturas de -80°C a 40°C. . . . .	54
5.11	Energia de ativação do vidro e das amostras cristalizadas em tratamento térmico duplo mantendo as amostras dentro do forno durante o aquecimento de $T_g$ até 800°C. . . . .	55
5.12	Curvas de Arrhenius da contribuição tanto do grão (a) quanto do contorno de grão (b), obtidas via condutividade calculada pelo diagrama de Nyquist em baixas temperaturas, onde ambos os semicírculos são observados. . . . .	57
5.13	LAGP vítreo e vitrocerâmico, respectivamente, em que a vitrocerâmica foi utilizada como membrana para recuperação de lítio. . . . .	59
5.14	(a) Resultados do experimento de OCP ( <i>open circuit potential</i> ) para diferentes tensões estudadas para a eletrodialise; (b) Comportamento do OCP medido sob diferentes tensões de acordo com o aumento dessas tensões externas. . . . .	60

5.15 (a) Curvas $V \times I$ obtidas experimentalmente cuja a inclinação da reta na região destacada resulta no valor da resistência da solução; (b) Comportamento da resistência à polarização para diferentes condições de tensão aplicada, calculadas a partir da Figura 5.15a, para se realizar experimentos de eletrodialise. . . . .	61
5.16 Resultados dos experimentos de OCP e resistência a polarização em função da tensão, visando correlacionar, qualitativamente, a melhor tensão para extração de lítio. . . . .	62
5.17 Evolução do OCP e da resistência à polarização na solução de recuperação durante as 24 horas de extração de lítio tendo como solução de alimentação a água do mar coletada em Santos-SP e água deionizada como a solução de recuperação. . . . .	64

**LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

**AEM** -Membrana de troca aniônica

**CDI** -Deionização capacitiva

**CEM** -Membrana de troca catiônica

**DD** -Diálise

**DRX** -Difratometria de raios X

**ED** -Eletrodiálise

**EIE** -Espectroscopia de impedância eletroquímica

**ES** -Eletrólito sólido

**ICP-OES** -Espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente

**IEM** -Membrana de troca iônica

**LAGP** - $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{PO}_4$

**NASICON** -Condutor superiônico de sódio (do inglês *Na-Super Ionic Conductor*)

**OCP** -Potencial de circuito aberto

**Mton** -Megatoneladas

**RP** -Resistência a polarização

## 1 INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento das tecnologias e a tendência do uso de baterias de íon lítio nos últimos anos têm alavancado a demanda global de lítio (Li). Projeções indicam que, prevendo uma transição energética total até 2030, a demanda anual de Li chegue a 2,4 Mton, o que significaria uma demanda de três a seis vezes maior que a atual e um investimento adicional de US\$ 52 bilhões para a mineração e capacidade de processamento [1]. Dentre os principais setores que vão impulsionar o uso de baterias estão o armazenamento estacionário, especialmente com o crescimento das energias renováveis e intermitentes, como solar e eólica e uso em redes de energia, por exemplo; mobilidade elétrica, especialmente com veículos leves, sendo que até 2040 estima-se que 80% dos veículos leves serão desse tipo e a indústria de eletrônicos [2].

Existe hoje 105 Mton de recursos ricos em Li, em que a maioria desses são salmouras (lagos de água salgada), onde a concentração deste elemento gira em torno de 100 a 1000 ppm. Para extrair o Li dessas fontes, utiliza-se de métodos como evaporação, precipitação química e extração por solvente, que geram grande impacto ambiental, devido aos processos para concentrar os íons de Li [2–6]. Outra fonte significativa de lítio são os minerais, como a espodumena, de fórmula química  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ . No entanto, o processo de extração é muito prejudicial ao meio ambiente, além de afetar negativamente plantas e animais na região das minas [7].

Nos oceanos, por outro lado, há mais de 200 bilhões de toneladas de Li, o que configura uma fonte importante para a extração desse metal, sobretudo no cenário Brasileiro, devido a sua extensa área marítima. Entretanto, a concentração de Li na água do mar é de aproximadamente 0,180 ppm, trazendo um desafio técnico, visto que isso representa uma concentração de 3 a 4 ordens de magnitude inferior quando comparado às salmouras e minerais rochosos. Outro grande desafio à extração de Li da água do mar é a elevada concentração de íons de sódio (Na). Embora a química dos dois elementos seja parecida, a concentração de  $\text{Na}^+$  é muito maior, em torno de 10800 ppm [2, 8, 9].

Apesar dos desafios, a extração de lítio da água do mar é uma alternativa estratégica devido à redução dos impactos ambientais, à elevada disponibilidade e à ausência de utilização de pré-tratamento para concentração de Li, quando comparada à mineração tradicional. Há diversos métodos para realizar a extração de Li de soluções aquosas, como por exemplo a evaporação, adsorção, precipitação e extração de solvente [10]. Alguns dos métodos mais promissores, no entanto, são: a eletrodialise (ED, do inglês *electrodialysis*) e a diálise (DD, do inglês *diffusion dialysis*), que podem ser aplicados tanto em água marítima quanto em águas de salmouras [3, 9, 11, 12].

Os métodos de ED e DD, empregados na extração de lítio, são baseados em membranas de troca iônica (IEM, do inglês *ion-exchange membrane*), que podem ser ainda divididas em membrana de troca catiônica (CEM, do inglês *cation exchange membrane*) e membrana de troca aniônica (AEM, do inglês *anion exchange membrane*). Geralmente, essas membranas possuem uma matriz polimérica, onde grupos carregados são ligados aos grupos laterais, gerando o transporte iônico dos contra-íons, permitindo a seletividade de diferentes espécies iônicas [13, 14]. No entanto, a seletividade dessas membranas entre íons de diferentes valências, como cátions monovalentes e divalentes, por exemplo, não é elevada, e, com isso, a adição de materiais cerâmicos condutores superiônicos é uma alternativa promissora [3, 8].

Ainda assim, o estudo de membranas cerâmicas é recente, com o trabalho pioneiro de T. Hoshino [12] sendo publicado em 2015. Ênfase tem sido dada às cerâmicas condutoras superiônicas, como os materiais de estrutura NASICON (*Sodium superionic conductor*), tais como o  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) e  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP), e o  $\text{Li}_3\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  (LLTO), de estrutura perovskita. Esses materiais são promissores para transporte iônico, pois possuem número de transporte catiônico de  $\text{Li}^+$  muito próximo de 1, i.e., apenas íons de  $\text{Li}^+$  são móveis em sua estrutura. Isso indica que esse material possui uma seletividade iônica elevada, dando preferência para uma espécie iônica. Para a aplicação como membrana, especialmente na extração de Li da água do mar, essa é a propriedade mais desejada, visto que sódio, potássio e outros íons estão pre-

sentos em quantidades muito mais expressivas que o Li tanto nas águas do mar quanto em salmouras [3, 15, 16].

Esses materiais exibem condutividade iônica de lítio por conta de suas estruturas cristalinas, que formam canais de condução iônica com tamanho onde os íons de Li são conduzidos. O tamanho desse canal é considerado o parâmetro mais importante na seletividade de lítio, uma vez que íons com maiores raios iônicos não passam pelo canal, ou seja, quanto mais próximo do raio iônico do lítio, melhor é a seletividade do material [17]. Por conta disso, esses materiais são bastante promissores para a aplicação em membranas seletivas.

Os óxidos, como o LAGP e LATP, possuem condutividade iônica na ordem de  $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> em temperatura ambiente, com boa estabilidade química, térmica e à umidade e boa seletividade iônica quando comparados aos sulfetos, por exemplo [18]. Portanto, ambos são considerados promissores para recuperação de Li da água do mar. Particularmente, é difícil obter o LATP pela rota da vitrocerâmica, devido à baixa habilidade de formação do vidro precursor, causando devitrificação durante o resfriamento [19, 20]. Portanto, o objetivo desse trabalho é estudar e otimizar o processo de tratamento térmico de cristalização na preparação de vitrocerâmicas da composição  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  afim de obter melhores condutividades iônicas, bem como avaliar o seu desempenho como membrana seletora iônica em métodos de separação de Li da água do mar, como a ED.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o uso de materiais vitrocerâmicos como membrana para a recuperação de lítio da água do mar. Para isso, os objetivos específicos são divididos em duas etapas: a síntese da composição  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ , denominada LAGP, pela rota vitrocerâmica, seguido de um estudo de cristalização visando determinar a condição ótima para obter os melhores valores de densidade e condutividade iônica. O segundo objetivo específico consiste na aplicação da vitrocêramica LAGP como membrana para recuperação de lítio de soluções aquosas, incluindo água do mar, utilizando uma célula eletroquímica em H e pelo método da eletrodialise. Também é objetivo obter a taxa de extração de lítio da vitrocerâmica preparada, bem como sua seletividade frente a íons concorrentes, como o sódio.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Lítio como recurso natural

Assegurar o fornecimento de metais estratégicos é fundamental para o desenvolvimento das nações industrializadas. O lítio é um desses metais estratégicos e tem sido tratado como o “ouro do século XXI”, devido sua utilização em diversas áreas de interesses tecnológicos, sobretudo aquelas voltadas para as baterias de íon-lítio. Por apresentarem melhores propriedades de armazenamento de energia e menor peso, as baterias de lítio substituíram muitas baterias convencionais e atualmente representam cerca de 56 % da produção de baterias. Com o crescimento contínuo da indústria microeletrônica, a popularização de dispositivos eletrônicos portáteis, e a iminente transição dos veículos movidos a combustíveis fósseis para os elétricos, a demanda por lítio tem aumentado consideravelmente, solidificando sua importância como uma *commodity* estrategicamente vital [21].

De acordo com os relatórios do serviço geológico dos EUA [6, 22–26], o consumo acumulado de lítio entre os anos de 2018-2022 foi cerca de 416.000 toneladas. Mesmo com o impacto econômico causado pela pandemia de COVID-19, o consumo global de lítio continuou aumentando. Em 2023, o consumo de lítio subiu 23% em comparação com 2022 e quase dobrou em relação a 2021, quando o consumo foi de 93.000 ton, mostrando um crescimento exponencial na produção e, conseqüentemente, demanda de lítio nos últimos anos [6, 22, 23]. O preço deste material também tem sofrido aumentos expressivos, chegando a custar US\$46.000/ton em 2023, contra US\$12.600, em 2021 [6]. Tais aumentos são um reflexo da forte demanda do mercado de baterias de lítio, uma vez que 87% do uso global de lítio é destinado para este fim [6, 22].

Nesse contexto, a América do Sul se destaca por possuir as maiores reservas de lítio do mundo. Juntos, Chile e Argentina, possuem 46% da reserva mundial de lítio, o qual é encontrado em salinas e pode ser extraído de maneira mais eficiente, quando comparado com a exploração de rochas e minerais, praticada principalmente na Austrália [6, 21]. Além disso, o maior reservatório de lítio co-

nhecido está localizado no Salar de Uyuni, na Bolívia. Embora o Brasil seja o país de maior destaque econômico e tecnológico deste continente, atualmente não possui impacto tão relevante na produção de lítio, e o último relatório do serviço geológico americano mostra o Brasil produzindo 4.900 toneladas de Li, apesar de reservas chegarem a até 800.000 toneladas [6].

Com base em uma previsão conservadora do consumo futuro de lítio, que não considera uma transição energética completa, e contando apenas os veículos elétricos, cerca de 5 milhões de toneladas de lítio serão consumidas mundialmente até 2050, o que representa o equivalente a um quarto das reservas totais de lítio em terra. Assim, mesmo com a identificação de novas salmouras, salinas e reservas minerais, estima-se que a reserva residual de lítio em terra será esgotada até 2080 [27]. Embora este dado seja preocupante, pode ser uma oportunidade para o Brasil figurar entre os países mais importantes na produção de lítio. Isso porque o oceano contém mais de 200 bilhões de toneladas de lítio, o que corresponde a uma quantidade quatro ordens de magnitude superior às reservas de lítio na terra [2, 8, 9, 27]. O Brasil possui um litoral com mais de 7 mil km de extensão e uma área oceânica que abrange cerca de 3,5 milhões de km<sup>2</sup>, aproximadamente metade da área terrestre do país, sendo por isso chamada de "Amazônia Azul"[28].

### **3.2 Métodos de extração de Lítio**

Industrialmente, diversos métodos de recuperação de lítio de salmouras são utilizados, onde geralmente o lítio é obtido como um sal, seja ele LiCl ou Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Dentre esses métodos, vale destacar a evaporação, especialmente a solar, adsorção, precipitação, extração com solvente e processos que envolvem o uso de membranas. Dentre essas técnicas, a mais utilizada atualmente é a evaporação solar que, apesar de ser um processo longo, que dura em torno de 12 a 24 meses e que causa diversos impactos ambientais, é o método mais economicamente viável para recuperar lítio em grandes quantidades de salmouras. [4, 7, 29–31].

Durante esse processo de evaporação solar, que ocorre a céu aberto, em grandes lagos, mais de 90% da água originalmente presente nos lagos é eva-

porada e perdida e, durante esse processo, sais variados precipitam, enquanto a concentração de lítio é aumentada, chegando a 6–7% em massa. Uma vez atingida essa concentração, adiciona-se carbonato de sódio à salmoura concentrada, precipitando-se, então, carbonato de lítio impuro, que passa por mais três processos até ser obtido em alta pureza: redissolução, purificação e recristalização. Esse processo é naturalmente beneficiado por conta da localização geográfica dos lagos de salmoura naturais, que geralmente ocorrem em ambientes áridos ou elevados, com pouca precipitação de chuva [7, 29, 31].

Outro método usado na indústria, e tido como uma alternativa mais sustentável, é o processo de precipitação, que apesar de ainda depender da evaporação, é um processo mais rápido. Esse processo usa CaO e NaOH para precipitar magnésio e cálcio, respectivamente, gerando diversos resíduos durante a produção de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Uma alternativa que vem sendo estudada é o uso de alumínio para precipitar lítio na forma de aluminato de lítio. Essa é uma alternativa menos danosa ao meio ambiente, quando comparada ao método de evaporação e precipitação tradicional, mas ainda apresenta impactos ambientais devido ao uso de outras substâncias químicas, além de não ser economicamente viável, considerando tanto a eficiência quanto o investimento inicial. Já no método de extração por solvente, muitos outros compostos, orgânicos ou não, como querosene e  $\text{FeCl}_3$  são utilizados como diluentes e reagentes de extração, onde os sais passam por processos de lavagem controlados para que não haja poluição pelo ferro, o que é feito com soluções concentradas (6 mol/L) de HCl [31, 32].

A composição da salmoura determina quais processos são os ideais para a operação, visando facilitar ao máximo a extração. O principal fator que determina essa dificuldade é a razão Mg/Li que, quanto maior, mais complexa será a extração, devido às propriedades muito parecidas dos dois íons. Para salmouras com uma razão Mg/Li acima de 6, o método mais utilizado de evaporação é limitado e possui uma baixa taxa de recuperação. No entanto, ao redor do mundo, a maior parte das salmouras conhecidas possuem uma razão elevada e, na China, por exemplo, mais de 80% do lítio está presente em lagos com razão Mg/Li > 6, enquanto alguns chegam a uma razão Mg/Li de 1837:1. Por conta disso, novas

alternativas vêm sendo exploradas [31].

Por conta desses desafios e em uma tendência de diminuir os impactos ambientais na extração de lítio de salmouras, processos de recuperação de lítio que utilizam membranas vêm atraindo cada vez mais interesse, devido à alta eficiência energética, facilidade de aplicação e por serem métodos que geram menos impactos ambientais que os métodos atuais. Dentre esses métodos, destacam-se a nanofiltração, osmose reversa, diálise (DD) e eletrodialise (ED) [4]. Para uma extração eficiente de lítio, além de eliminar ou diminuir etapas de purificação dos produtos, como  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , as membranas precisam ter alta seletividade especificamente de lítio, frente a outros íons, ou seja, uma condutividade de lítio maior do que de outros íons, uma vez que muitos íons quimicamente similares ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) são encontrados nas salmouras e água do mar, por exemplo. A seletividade é determinada pela razão entre lítio e outro íon, como o sódio, por exemplo, em uma solução de recuperação. Quanto maior for a razão, ou seja, mais lítio é recuperado frente aos outros íons, maior é a seletividade de uma determinada membrana ou sistema como um todo. O método mais promissor que cumpre esses requisitos é a ED, que usa membranas de troca catiônica (CEM, do inglês *cation exchange membrane*), permitindo transporte apenas de íons monovalentes. O uso de membranas é uma tecnologia que pode ajudar a obter produtos mais puros e alta eficiência de separação, além de consumir muito menos energia. [4, 30].

### 3.2.1 Métodos de membrana para extração de lítio em solução

Os principais métodos de extração de Li em solução que levam o uso de membranas são, como citados na seção 3.2, a ED e a DD. Esses métodos são utilizados há décadas na indústria, porém para outras aplicações, como recuperação de ácidos, têm como principal componente as membranas de troca iônica (IEM, do inglês *ion-exchange membrane*) [9, 33].

As IEM são ainda divididas em membranas de troca aniônica (AEM do inglês *anion exchange membrane*) e CEM, sendo que as AEM são mais desenvolvidas e estudadas do que as CEM, visto que são usadas para a recuperação de ácidos, que é de grande interesse econômico, usando o método da DD [9, 33].

Tipicamente, as membranas de troca iônica são de materiais poliméricos, devido à alta estabilidade química e térmica, além da capacidade de serem moldadas nos mais diferentes formatos. Alguns exemplos dessas membranas poliméricas são o poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP), polivinil butiral com benzil-n-butil ftalato, polisulfona, entre outros [14–17]. No entanto, a seletividade não é muito boa em relação a íons de mesma natureza como relatado em [14], em que membranas poliméricas atingiram seletividade  $Mg^{2+}/Li^+$  de 5 a 100, sendo que a grande maioria gira em torno de 10 a 20. Além disso, a separação entre íons monovalentes é muito pequena, com valores abaixo de 10, ou seja,  $Li^+$ ,  $Na^+$  e  $K^+$  são transportados pelas CEMs sem grandes distinções, usando o método da ED, com algumas exceções atingindo seletividades próximas a 100 [9, 14].

Isso mostra uma limitação quando se trata de membranas poliméricas visando à separação de Li da água do mar, especialmente levando em conta a baixa concentração desse íon, quando comparado ao  $Na^+$ ,  $K^+$  e  $Mg^{2+}$ , por exemplo, que têm concentrações de 3 a 5 ordens de grandeza acima do Li [8]. Por conta disso, cerâmicas condutoras superiônicas são tidas como alternativas promissoras para esse tipo de aplicação, já que são caracterizadas por sua seletividade iônica [17, 18].

Nesse caso, a aplicação é mais restrita a um nicho e, industrialmente, ainda não é aplicada devido a alguns desafios como a falta de estudos na área e especificamente de propriedades mecânicas desses materiais cerâmicos, como a dureza, fragilidade e fatores econômicos [3, 16]. O processo de separação via membranas é um dos que possui maior eficiência, chegando a uma economia de energia de até 90% em processos industriais [8].

### *Diálise*

A diálise (DD) é um processo espontâneo de separação iônica que lança mão de IEM e tem como força motriz o gradiente de concentração, podendo ser realizada em bateladas ou continuamente. O processo da DD e um possível setup experimental é mostrado na Figura 3.1, em que os íons da solução de alimentação (*feed solution*), que contém diversas espécies iônicas, são selecionados pela

membrana que separa os dois compartimentos, de alimentação e recuperação [33–35].

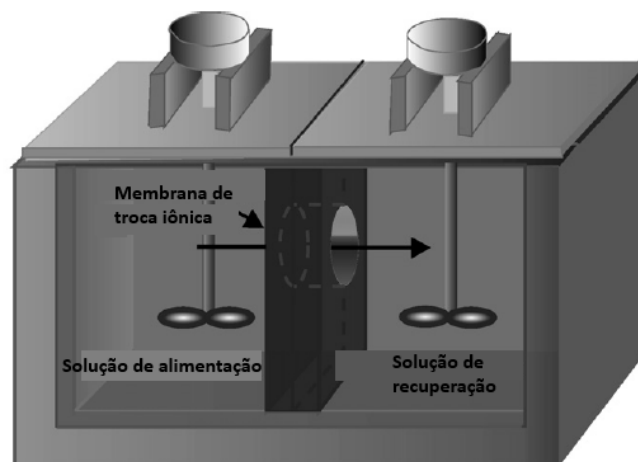


Figura 3.1: Desenho esquemático de uma célula usada para diálise. O lado indicado como solução de alimentação é a que contém diversas espécies iônicas que passa pela membrana, que fica entre os dois compartimentos. Fonte: Adaptada da referência [33].

Sua principal aplicação industrial atualmente é na recuperação de soluções ácidas. Como a DD é um processo espontâneo, ele dá origem a um aumento na entropia e diminuição na energia livre de Gibbs, visto que deve ser termodinamicamente favorável. Quando se compara a DD com outros métodos convencionais, algumas vantagens podem ser observadas: maior eficiência na purificação de água residual, baixo consumo de energia, visto que não há transformação de fases ou altas temperaturas de processamento, e o custo geral do processo, além de não gerar nenhum resíduo poluente [34, 35].

No entanto, como todo processo, a DD também possui limitações, sendo as principais a capacidade de processamento e a eficiência, visto que o volume de líquido a ser processado ainda é limitado, apesar de já ser aplicado na indústria há quase 40 anos [33, 35, 36]. Além disso, a eficiência é limitada pela diferença de concentração e, quando se atinge o equilíbrio, o processo para. O tempo de contato do líquido com a membrana também importa, e deve ser alto, devido ao princípio do método ser o gradiente de concentração [33, 34].

O modelo mais aceito para descrever a DD é o modelo das três fases da membrana, no qual a membrana é dividida em três partes: um polímero hidrofóbico,

uma região ativa (que inclui os sítios de troca e os *counter-ions*, e uma região intersticial. A água, que é indispensável para a migração dos íons, está presente principalmente nas zonas ativas e intersticiais. Os íons podem ser transportados através de duas regiões via dois mecanismos diferentes: os ânions na zona ativa se movem via mecanismo de salto de um sítio a outro. Enquanto isso, os prótons hidratados e outros cátions preferem um mecanismo de difusão restrita na zona intersticial, já que não há uma grande força repulsiva nessa zona [33, 37].

### *Eletrodiálise*

A ED é um método similar ao método da DD, porém, ao invés de a força motriz do fluxo de elétrons ser a diferença de concentração, aqui há a aplicação de um potencial elétrico na membrana para acelerar a transferência iônica. É um método amplamente utilizado na desalinização da água, no tratamento industrial de efluentes e na produção de ácidos orgânicos [9, 38]. No processo de ED, uma CEM e uma AEM são colocadas alternadamente, como mostrado na Figura 3.2. Um campo elétrico é aplicado em dois eletrodos, direcionando e acelerando o fluxo de íons para que haja a migração dos mesmos pelas membranas, controlando a taxa de migração, remoção e recuperação desses íons. No entanto, apesar de ser mais comumente um método que usa ambas as membranas AEM e CEM, a eletrodiálise também pode ser usada apenas com uma dessas membranas [9, 12, 38].

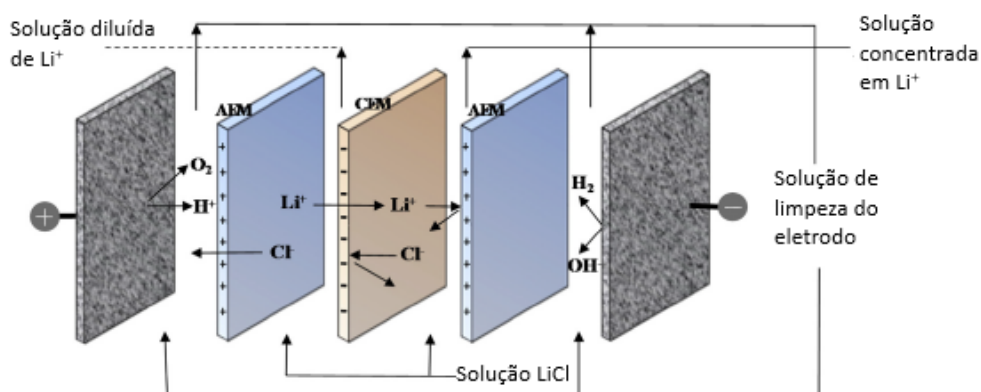


Figura 3.2: Esquema do método da ED utilizando duas membranas. Esse processo também pode ser feito utilizando-se apenas uma dessas membranas. Fonte: Adaptada da referência [9].

Outra forma de se usar a ED é com uma IEM seletiva a íons monovalentes, sendo a principal aplicação a retirada de lítio de água salgada. Nesse caso, a ED pode ser chamada também de eletrodialise seletiva (S-ED), como ilustrado na Figura 3.3, na qual os íons monovalentes, como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  migram pela membrana, sob influência de um campo elétrico aplicado externamente, e os íons divalentes, como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , que são muito presentes em água salgada, são bloqueados [4, 9, 30, 38]. Com isso, uma das soluções do processo possui alta concentração de íons monovalentes, podendo ser usada inclusive para precipitação de carbonato de lítio, produto comercialmente usado para a fabricação de baterias, via  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou via  $\text{CO}_2$  quando a concentração de lítio é muito maior que a dos outros íons [3, 9, 12].

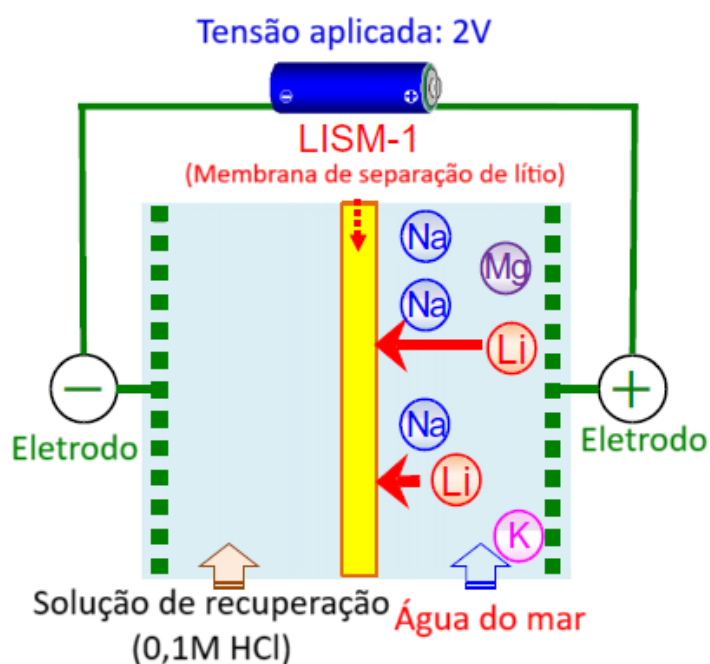


Figura 3.3: Eletrodialise seletiva com uso de apenas uma membrana, de material condutor superiônico de lítio, para extração de lítio da água do mar. Fonte: Adaptada da referência [12].

A ED é um método com alta seletividade, baixo impacto ambiental e residual, não precisa de adição de produtos químicos e não tem o gradiente de concentração como um fator limitante, como na DD. Além disso, é um método que, assim como a DD, possui uma escalabilidade bastante viável em termos industriais [9, 38]. Os maiores desafios ainda são em relação à membrana, por ser um

material custoso de ser sintetizado em grandes quantidades, e ainda apresenta limitações de propriedades, especialmente mecânicas, além de faltar estudos sobre a durabilidade desses materiais em ambientes salinos.

### 3.3 Fatores que afetam a seletividade iônica

A seletividade iônica é regida por fatores termodinâmicos e cinéticos, em que o primeiro se refere à afinidade da membrana com o íon e, o segundo, à mobilidade dos íons através da membrana [14].

Uma das propriedades mais importantes dos íons é o raio hidratado, indicado na Tabela 3.1, que afeta a facilidade de cisão entre moléculas de água e o íon e mobilidade iônica. Quando os cátions, como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  por exemplo, estão em solução aquosa, as moléculas de água interagem com esses íons de acordo com as suas densidades de carga. Esse efeito faz com que as moléculas de água formem uma camada de hidratação ao redor do íon. Íons com menores raios iônicos apresentam raios hidratados maiores, pois sua maior densidade de carga atrai mais fortemente as moléculas de água [14, 39].

Outro fator que afeta a seletividade iônica é a valência do íon. Isso é especialmente importante quando se trata de IEMs, onde os íons com maiores valência interagem mais fortemente com as espécies de carga oposta da membrana, fazendo com que sua seletividade seja preferencial em relação aos íons de menor valência. Por exemplo, para uma CEM tradicional, com grupos sulfônicos, a seletividade segue a seguinte ordem: metais alcalinos terrosos ( $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ ) > metais de transição ( $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ ) > metais alcalinos ( $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ ). Quando se trata de materiais cerâmicos condutores superiônicos, como o estudado nesse trabalho (LAGP), a influência da valência do íon também é importante, mas a relação é oposta: quanto maior a valência, menor a seletividade, visto que um íon de  $\text{Ca}^{2+}$ , por exemplo, causaria um desequilíbrio de cargas na estrutura cristalina. Por conta disso, a influência do raio hidratado e da energia de hidratação e desidratação são parâmetros mais importantes [14, 39].

Outra propriedade importante é a energia de desidratação, já que quantifica a facilidade do íon perder as moléculas da camada de água. Essa propriedade é importante pois, para que o íon migre através da membrana, é necessário que ele

perca as moléculas de água, como parte do processo de permeação. A Tabela 3.1 ilustra a diferença dessas propriedades para os principais íons encontrados na água do mar [14, 29].

Tabela 3.1: Características dos principais íons encontrados na água do mar. Fonte: Referência [14].

Cátion	Raio iônico (pm)	Raio hidratado (pm)	Energia de hidratação (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Densidade de carga (C.mm <sup>-3</sup> )
Li <sup>+</sup>	60	382	-475	98
Na <sup>+</sup>	95	358	-365	24
K <sup>+</sup>	133	331	-295	11
Ca <sup>2+</sup>	99	412	-1505	52
Mg <sup>2+</sup>	65	428	-1830	120

Nota-se que, pela Tabela 3.1, apesar do lítio possuir o menor raio iônico entre todos, tanto raio hidratado como energia livre de hidratação são maiores do que seus íons concorrentes, como Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> [14]. Além disso, tanto a mobilidade quanto o coeficiente de difusão, especialmente do Na<sup>+</sup> e Li<sup>+</sup>, são muito parecidos, o que os torna concorrentes na seletividade iônica [40]. Por conta disso, além de considerar a concentração de cada íon presente na água do mar, a extração de lítio apresenta um desafio e, frequentemente, tanto Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> também são transportados (em quantidades muito menores), mesmo utilizando-se membranas de materiais condutores de lítio [8, 40].

### 3.4 Cerâmicas condutoras superiônicas

A Tabela 3.2 resume os principais trabalhos na área de recuperação de lítio da literatura. Nela estão indicados o método de extração, soluções de alimentação e recuperação, tempo de extração, material usado como membrana e taxa de extração.

A comparação da eficiência desses materiais é complexa, pois nota-se que, na maioria dos trabalhos, o dado de taxa de extração de Li<sup>+</sup> por área não é indicado, além da utilização de diversos materiais, inclusive materiais compósitos, como a membrana de extração. A metodologia também dificulta a comparação. Em [8], Zhen et al. usaram um sistema que envolve compartimentos anódicos e catódicos em células separadas, com uma membrana de troca anionica (AEM), enquanto Morita et al. [3] usa apenas o condutor iônico de lítio com modificação de superfície e estrutura usando tratamento em ácido. Outros autores, como

Tabela 3.2: Resumo dos dados da literatura para recuperação de Lítio de soluções aquosas.

Membrana	Sol. alimentação/recuperação	Tempo (h)	Método	Seletividade	Tx. de recuperação $[g/m^2h]$	Referência
LAGP cerâmico	250ml 0,5M LiOH/50mL 3M LiOH	30	ED	0,5M para 0,0009M	44	[16]
LLTO cerâmico	Água do mar vermelho/Água deionizada	20	ED	Li/Na 16277	1,343	[8]
LATP/PVDF-HFP	Água do mar sintética/Água deionizada	5	ED	Li/Na = 24844,6	-	[15]
LICGC/PECH-DABCO/NH2-PES/BRIJ76	0,05M LiCl/NaCl/KCl / Água deionizada	4	DD	Li/Na = 278	-	[10]
Membrana comercial	Água do mar/ 0,1M HCl	24	ED	-	-	[12]
Membrana comercial	Água do mar/ 0,1M HCl	30 dias	DD	49,4%	2,1mg	[12]
LLTO cerâmico	0,1M LiOH/NaOH/KOH / Água deionizada	72	ED	64%	-	[3]
LLTO cerâmico	1M LiOH/0,001M LiOH	-	ED	-	-	[41]

Kaixiang et al. [15], usaram, como solução de alimentação, uma água do mar sintética, diluindo sal marinho numa concentração de 35 g/L, usando 500 ml, enquanto as soluções no cátodo e no anodo foram de respectivamente 3 ml de água deionizada e 8 ml de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M. Além disso, os volumes de solução são diferentes, variando de 3ml para a solução de recuperação em [15], para 25 litros de solução de alimentação em [12].

Outros dois parâmetros importantes que variam de trabalho para trabalho é a espessura da membrana e a tensão aplicada. Para o primeiro, as espessuras variam entre 55  $\mu\text{m}$  [8] até mais de 200  $\mu\text{m}$  [10], enquanto para a tensão aplicada na eletrodialise, a maioria utiliza entre 1,5 e 2V [12, 15, 41], enquanto outros, como em [16] e [3] usaram 4 e 5 V, respectivamente.

O primeiro trabalho publicado utilizando cerâmicas condutoras superiônicas como membranas seletoras de Li, de composição não especificada, foi feito por Tsuyoshi Hoshino [12], que obteve, usando DD, uma taxa de recuperação de Li da água do mar de 49,4% depois de 30 dias de testes. Zhouyang Jiang et al. [16] usaram o LAGP para extrair íons de lítio de soluções de LiOH com diferentes concentrações, obtendo taxas de recuperação de 99,8% e 99,7% para concentrações de 0,5 M e 0,1 M, respectivamente, usando ED. No primeiro caso, a concentração saiu de 0,5 M para a solução de entrada para 0,0009 M para a solução de recuperação. Já Zhen et al. [8], usando LLTO, obteve seletividade de  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  de 45916 em apenas um ciclo, demonstrando um grande do potencial das cerâmicas condutoras superiônicas para essa aplicação.

As cerâmicas condutoras superiônicas podem ser divididas em diferentes grupos, baseados nas suas estruturas e composição, sendo esses grupos os óxidos, sulfetos e halogenetos. Dentre esses, apenas os materiais do primeiro grupo possuem uma estabilidade em relação à umidade aceitável para aplicação em ambientes aquosos. Os principais materiais dessa classe são os materiais de estrutura *garnet*, perovskita e NASICON, que são mais aplicados e estudados como eletrólitos sólidos [18, 42].

### 3.4.1 Estrutura NASICON - LAGP

Os materiais de estruturas NASICON são cerâmicas condutoras iônicas, que têm como base grupos fosfatos, cristalizando majoritariamente em uma estrutura romboédrica, apesar de estruturas monoclinicas e triclinicas também serem possíveis [43].

A estrutura NASICON (*Sodium Super Ionic Conductor*) tem a fórmula geral  $AM_2(PO_4)_3$ , onde A são elementos monovalentes, como Li e Na, enquanto M são elementos tetravalentes, como Ti, Zr, Ge. Apesar de o nome NASICON originalmente se referir a condutores de sódio, outros cátions monovalentes também podem ser responsáveis pela condutividade, como o Li, por exemplo. Por conta disso, apesar de ter como cátion móvel o Li, o LAGP é um material com estrutura NASICON [44]. Essa fórmula é uma das principais utilizadas para materiais de eletrólitos sólidos devido à sua estabilidade sob ar e umidade [45].

Apesar do LAGP ser um material condutor iônico, a sua condutividade ainda é baixa quando se fala em eletrólitos sólidos, com valores da ordem de  $2 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  [44]. Por conta disso, uma das estratégias para que a condutividade aumente é a substituição parcial dos íons tetravalentes ( $M^{4+}$ ) por íons trivalentes  $X^{3+}$  (Al, Ga, In, Sc, Y, La, Cr or Fe), gerando uma deficiência de cargas positivas que é compensada pela adição de Li, gerando os compostos  $A_{1+x}X_xM_{2-x}(PO_4)_3$ . O íon trivalente mais comum é o  $Al^{3+}$  e a proporção desses íons tri e tetravalentes muda a polarizabilidade, parâmetros de rede e estabilizam a estrutura cristalina, beneficiando a condutividade do íon monovalente [18, 46]. Isso gera um aumento na condutividade iônica de até quatro ordens de grandeza. Outra substituição possível é a do fósforo por silício, que ainda está em fase de investigação [18].

A Figura 3.4 ilustra a estrutura romboédrica de um material NASICON, de grupo espacial R3c, formada pela intersecção de dois poliedros, o  $GeO_6$  e o  $PO_4$  [44, 45].

A estrutura resultante da intersecção desses poliedros é uma estrutura hexagonal que dá origem a canais de condução iônica, que consistem em sítios tipo M1 e M2 ocupados pelos íons móveis (monovalentes) em todas as três dire-

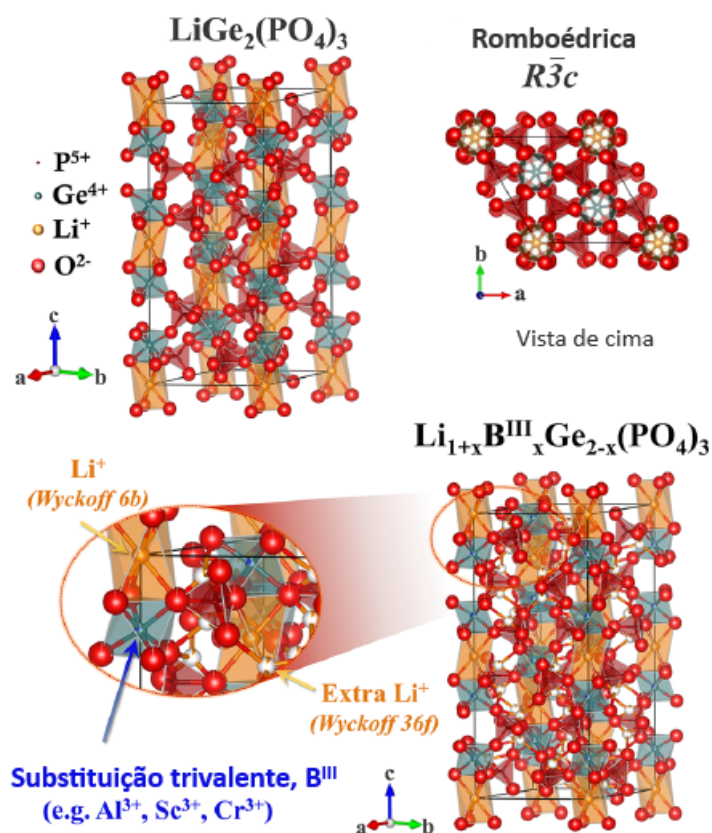


Figura 3.4: Estrutura cristalina de um material NASICON. Fonte: Adaptada da referência [18].

ções cristalográficas [18, 44]. Para materiais não dopados, como o  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  (LGP), os sítios M1 estão completamente ocupados pelos íons monovalentes, enquanto os sítios M2 estão vazios. Quando há a substituição dos íons tetravalente de  $\text{Ge}^{4+}$  por íons trivalentes, como o  $\text{Al}^{3+}$  por exemplo, o desbalanço de cargas faz com que os sítios M2, vazios, sejam ocupados por íons monovalentes adicionais, causando uma redistribuição na ocupação dos sítios. Isso ocorre pois há uma diminuição na diferença de energia para a ocupação desses sítios M1 e M2, sendo energeticamente favorável que haja uma ocupação mais igual entre os dois sítios do que a concentração de íons em apenas um dos sítios [18, 43, 47].

Os dois tipos de sítios para os íons móveis, M1 e M2, possuem diferentes coordenações, onde o primeiro é um sítio coordenado por dois octaedros ao longo do eixo  $c$  e o segundo é situado entre dois tetraedros, perpendicular ao eixo  $c$ ,

com coordenação trigonal em forma de prisma. Em estruturas romboédricas, há 1 sítio M1 e 3 sítios M2 e a menor área de seção transversal por onde os cátions podem passar nesses sítios se chama gargalo, cujo tamanho afeta tanto a condutividade quanto a seletividade iônica do material. Isso ocorre porque os íons possuem raios diferentes, e esses gargalos limitam quais íons são conduzidos, visto que se um íon for muito maior que o gargalo, a probabilidade deste determinado íon ser conduzido é muito pequena. Tudo isso está relacionado com a barreira energética de migração, que diminui conforme os gargalos aumentam de tamanho, até atingirem um tamanho crítico, permitindo uma maior mobilidade dos íons condutores. Gargalos muito grandes fazem com que diversos íons, indesejáveis para a condutividade iônica, também sejam conduzidos e, por conta disso, há um limite de tamanho dos gargalos para que apenas os íons de lítio, por exemplo, sejam conduzidos [43, 48].

Uma estratégia para aumentar ainda mais a condutividade iônica, além da substituição de íons tetravalentes por íons trivalentes, é a adição de Li em excesso na síntese do material. Essa estratégia é principalmente utilizada para a síntese pela rota vitrocerâmica. Adicionando  $\text{Li}_2\text{O}$  no LAGP, pode haver a formação de uma fase secundária que age como um agente nucleante, favorecendo a cristalização, o que gera uma maior densificação no processo de formação da vitrocerâmica, além de aumento de condutividade iônica. A proporção  $0,05\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ , ou seja, para  $x = 0,5$ , exibiu uma condutividade máxima reportada de  $7,25 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  em temperatura ambiente e, por conta disso, é a estequiometria mais estudada para o LAGP [18, 43].

A síntese de materiais NASICON pode ser feita por diversos métodos, como reação em estado sólido, sol-gel, co-precipitação e precursor polimérico. Esses métodos geralmente requerem longos tempos de tratamentos térmicos e consequente possível perda estequiométrica dos íons condutores. Por conta disso, a rota vitrocerâmica é uma alternativa promissora, pois além da redução do tempo de síntese, o controle da cristalização permite reduzir a resistência do contorno de grão, a porosidade é baixa e formatos complexos podem ser obtidos. Nesse método, a principal forma de se obter o vidro no formato desejado é o *melt-*

*quenching*, onde o vidro é vertido em molde de geometria desejada e, quando necessário, para evitar a devitrificação, é prensado com uma placa de metal para rápida solidificação, em um processo chamado *splat cooling* [18].

Durante o processo de tratamento térmico do material, seja a sinterização ou a cristalização, que depende da rota utilizada, algumas fases secundárias são formadas durante o processo. As principais, para o LAGP são:  $\text{AlPO}_4$ , e  $\text{GeO}_2$ , sendo que essas são fases dielétricas, que prejudicam a condutividade da fase  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , que é altamente condutiva. Outras impurezas que podem ser formadas durante o processo de cristalização são a  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  e a  $\text{Al}_{3-x}\text{Ge}_x\text{O}_{(4,5+x)/2}$ . [47, 49].

A Figura 3.5 mostra a evolução da cristalização do LAGP vítreo com a temperatura, cujas curvas apresentadas foram obtidas de medidas de difratometria de raios-X síncrotron *in-situ* para toda a faixa de temperatura mostrada, de 550 °C até 950 °C. Cada curva apresenta a fração de fase absoluta do material amorfo, fases principais, pobres e ricas em Al, e as fases secundárias do LAGP. Apesar da cristalização iniciar em uma temperatura de 568 °C, a principal fase formada na faixa de temperatura que vai do início da cristalização ( $T_x$ ), até antes de 750°C é a  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  (LGP), que é pobre em alumínio e, portanto, de baixa condutividade iônica [44, 47]. Para haver a maior incorporação do Al na estrutura cristalina, tornando-se LAGP, de elevada condutividade iônica, o tratamento térmico de cristalização deve ser realizado em 800°C, onde a fração da fase rica em Al é a mais próxima de 1. Evidentemente, uma pequena fração de fase pobre em Al também é observada para tratamentos térmicos a 800°C, assim como a principal impureza para esse material, o  $\text{GeO}_2$ , como mostrado na Figura 3.6, que soma por volta de 6 a 7% da fração cristalizada do material. A Figura 3.6 é uma ampliação das curvas referentes às fases secundárias do LAGP, já mostradas na Figura 3.5. Além disso, outra fase secundária também pode ser observada a 800°C, mas em quantidades muito menores,  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , enquanto outra fase secundária,  $\text{Al}_{3-x}\text{Ge}_x\text{O}_{(4,5+x)/2}$ , pode ser formada em temperaturas logo acima de 800°C, e essa formação tira Al da estrutura do LAGP, fazendo com que haja perdas significativas na condutividade iônica [47].

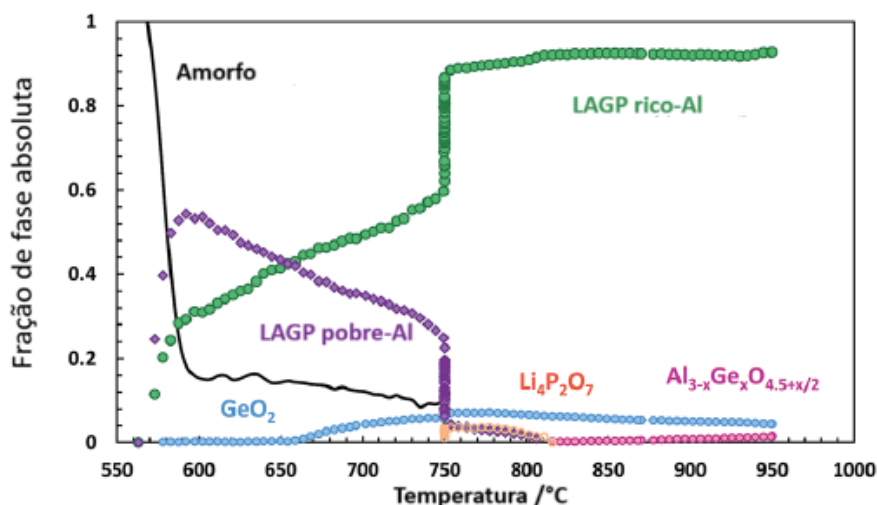


Figura 3.5: Evolução da cristalização do LAGP vítreo em diferentes temperaturas.  
Fonte: Adaptada da referência [47].

A presença das fases secundárias Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, AlPO<sub>4</sub> e GeO<sub>2</sub>, em que essas duas últimas não são condutoras iônicas, no LAGP, faz com que a condutividade iônica total do material diminua. A formação dessas fases é provavelmente dada pelo mecanismo de perda da estequiometria na síntese do LAGP vítreo, devido especialmente às diferentes volatilidades dos componentes [50]. Além disso, a incorporação de Al na estrutura do LAGP não é trivial e a real fração de Al incorporada na estrutura do LAGP pode variar consideravelmente em relação aos valores teóricos. K. Arbi et al. [51] observaram, usando MAS-NMR (do inglês *Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance*), que para uma fração de Al calculada de  $x = 0,5$  na estrutura Li<sub>1,5</sub>Al<sub>0,5</sub>Ge<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, a verdadeira quantidade de Al incorporado na estrutura foi de  $x = 0,28$ . Essa incorporação exige longa exposição a altas temperaturas (800 °C). Uma das principais causas para um desvio tão grande é que, durante o resfriamento, a mulita de germânio se decompõe em AlPO<sub>4</sub>, que é uma fase secundária comum do LAGP, além de ser uma fase não condutora de íons [47, 51].

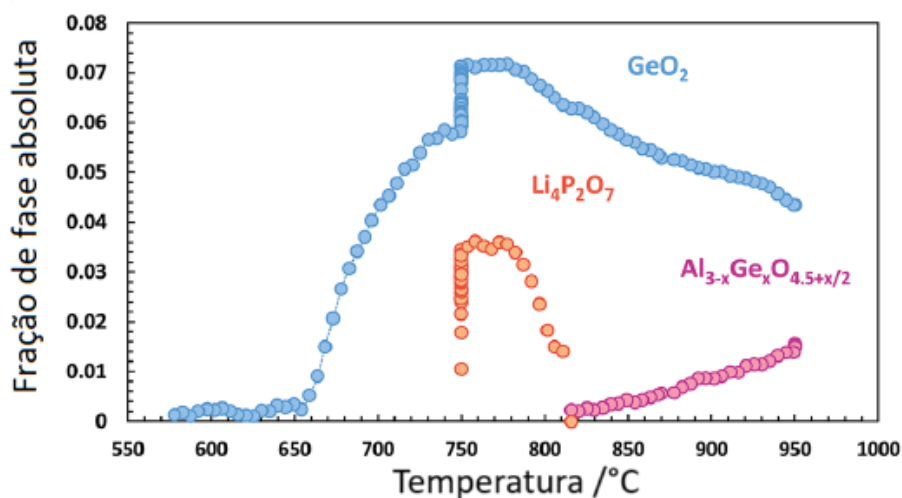


Figura 3.6: Evolução da fração das fases secundárias observadas no LAGP em diferentes temperaturas. Fonte: Adaptada da referência [47].

## 3.5 Vidros e vitrocerâmicas

### 3.5.1 Vidros

Os vidros são líquidos super-resfriados congelados que não possuem contornos de fase interna, e uma das suas principais características é a ausência de ordem de longo alcance (LRO do inglês *long range order*), acima de 2 nm [52, 53]. Os vidros possuem uma característica cinética essencial, que é a transição vidro-líquido, onde há um salto na entropia configuracional do material. Dado um tempo muito longo, os vidros sempre vão cristalizar, ou seja, seguir a tendência de se tornarem um sólido termodinamicamente estável. Essa cristalização, no entanto, pode ocorrer de maneira acelerada, com um tratamento térmico adequado e de maneira controlada. Há também o efeito de devitrificação, que é a cristalização espontânea e descontrolada do vidro, que é indesejada e deve ser evitada [20, 52–54].

Há diversos métodos para se produzir vidros, sendo o principal deles é o *melt-quenching* [55]. Numa escala laboratorial, e no contexto dessa dissertação, esse método é também o mais adequado e consiste na homogeneização prévia dos pós precursores, calcinação para liberação de compostos voláteis, seguido da fusão e derramamento em um molde de formato desejado.

Vidros apresentam o fenômeno de transição vítrea, que depende do tempo e

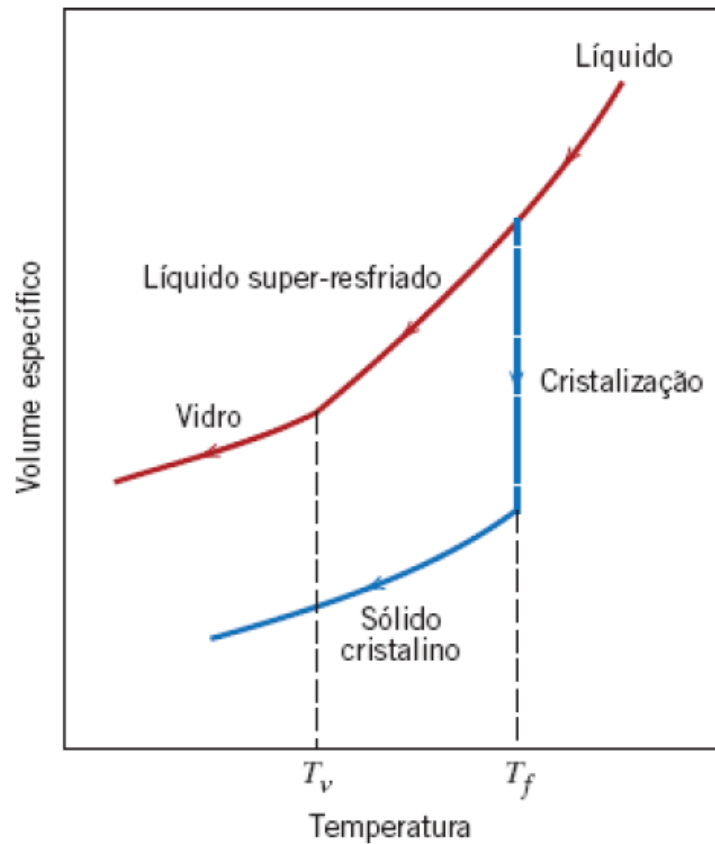


Figura 3.7: Comportamento do volume específico em função da temperatura para materiais cristalinos e não cristalinos, onde pode-se observar a presença da temperatura de transição vítrea ( $T_v$ ). Fonte: Referência [56].

ocorre em uma determinada faixa de temperatura, chamada de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que se caracteriza por não ser um valor único, mas sim um intervalo, já que ela depende da taxa de resfriamento. A Figura 3.7 ilustra esse comportamento de transição vítrea, que pode ser mostrado como a variação de volume ou entalpia em função da temperatura [53].

Observam-se dois pontos principais na Figura 3.7, que são a  $T_g$  e a  $T_f$ , sendo elas a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão. Tal gráfico, pode ser lido do líquido para o sólido, como mostram as setas. Quando o sistema está em uma temperatura acima de  $T_f$ , há um equilíbrio termodinâmico, sendo que a fase estável é a fase líquida. Em  $T_f$ , há uma transição de fase, de líquido para sólido cristalino, implicando numa queda brusca do volume e da entalpia do sistema. No entanto, para líquidos formadores de vidro, onde os mais co-

muns são aqueles baseados em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , essa transformação de fase não ocorre. Se o líquido for resfriado numa taxa alta o suficiente para evitar a cristalização em  $T_f$ , um líquido superresfriado (LSR) é obtido, que é um estado metaestável e relaxa em direção a um estado termodinamicamente estável. Com o resfriamento contínuo, o tempo de relaxação desse líquido superresfriado se torna muito elevado e o rearranjo estrutural é parado, obtendo-se, então, o vidro. Consequentemente, a entalpia do LSR desvia de seu comportamento natural e se comporta como a de um sistema "congelado", que é o vidro. Esse processo é dado em uma determinada temperatura, que é a temperatura de transição vítrea [53].

Os tempos de relaxação são cruciais e influenciam processos como o alívio de estresses mecânicos residuais e nucleação de cristais. No caso da condutividade iônica, a relaxação pode afetar em estágios iniciais, onde pode haver alteração na distância entre íons de lítio, que também é afetada por variação de densidade dos vidros. Isso indica que rearranjos estruturais no início do processo de relaxação tem grande influência na condutividade iônica [54].

#### *Nucleação e crescimento de cristais em vidro*

Um processo natural para vidros é a tendência à cristalização, visto que o estado cristalino é um estado verdadeiramente estável termodinamicamente, ao contrário do líquido superresfriado, que é o vidro. Esse processo de cristalização ocorre em duas etapas, de nucleação e crescimento.

A nucleação em vidros é descrita pela teoria clássica de nucleação, apesar de novas teorias terem surgido nos últimos anos e terem se tornado populares. A CNT, como é chamada, da sigla em inglês *classical nucleation theory*. Essa teoria é baseada em diferentes hipóteses, e descreve o caso de nucleação homogênea, e a energia interfacial não depende nem do núcleo e nem da temperatura [57, 58]. A CNT prevê, pela equação 3.1, a taxa de nucleação em um vidro em uma determinada temperatura:

$$I_{st} = I_0 \exp\left(\frac{-W^* + \Delta G_D}{K_B T}\right) \quad (3.1)$$

na qual  $I_0 = 2N_1 \frac{K_B T}{h} \left( \frac{\alpha^2 \sigma_c m}{K_B T} \right)^{1/2}$ .

Para a CNT, apenas núcleos com raios acima de um raio crítico  $R^*$ , sobrevivem, como mostra a Figura 3.8, onde esse  $R^* = 2nm$  em uma temperatura que é a metade da temperatura de fusão. No entanto, essa teoria, que supõe uma energia superficial constante, além de usar a viscosidade do vidro para descrever a parte difusional da teoria, possui uma discrepância entre as taxas de nucleação experimentais e previstas pela equação 3.1, de até 55 ordens de grandeza de diferença. A única forma de acordar a teoria com os valores experimentais é via *force-fitting*, onde os valores de energia de superfície são presumidos, até que o ajuste à curva tenha um bom resultado [58].

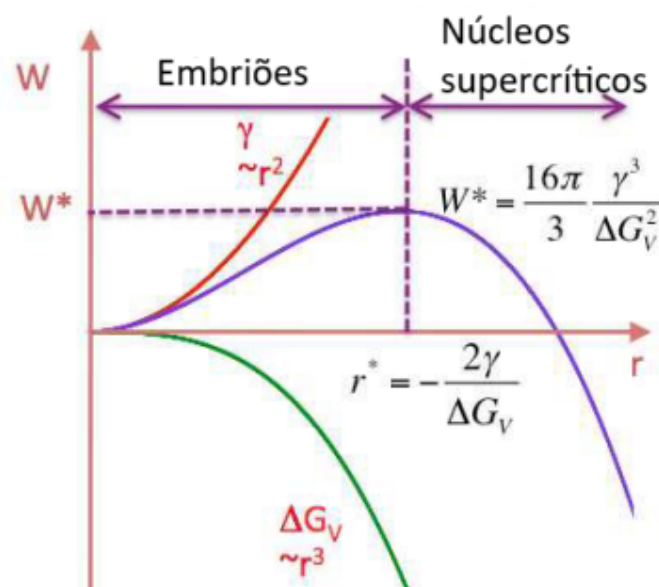


Figura 3.8: Ilustração da CNT para a estabilidade de núcleos. Apenas núcleos com tamanho acima de  $R^*$  sobrevivem e aumentam, por serem muito mais estáveis do que núcleos menores. Fonte: Adaptado da referência [59].

Vale destacar de que o processo de nucleação e crescimento de cristais é simultâneo, onde a nucleação tem sua taxa máxima por volta de  $T_g$ , enquanto o crescimento tem taxa máxima em uma temperatura que é aproximadamente igual a  $0,95 T_f$  ( $T_f$  é a temperatura de fusão) [60]. Esse comportamento está ilustrado na Figura 3.9.

A taxa de crescimento de cristais depende de três principais fatores: I) superresfriamento, que corresponde à força motriz para o crescimento, ou seja, quão abaixo de  $T_f$

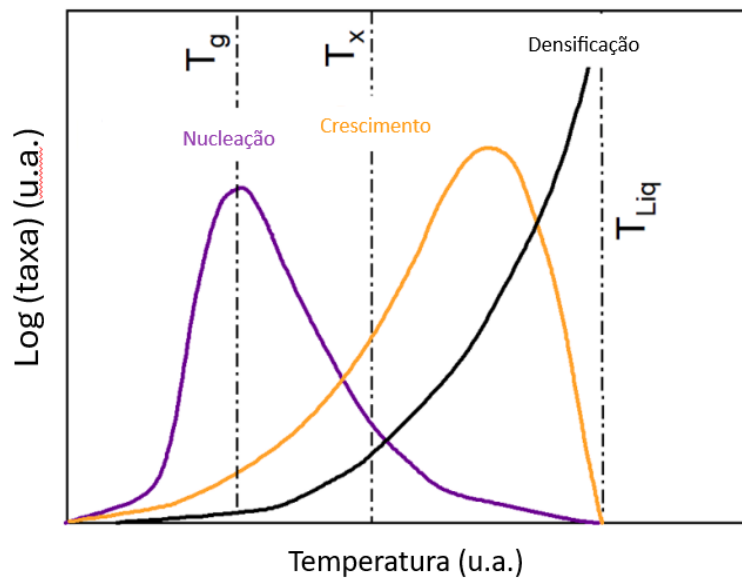


Figura 3.9: Representação esquemática da taxa de nucleação e crescimento de cristais em vidros em função da temperatura. Fonte: Adaptado da referência [60].

o material está; II) Fração de sítios na interface vidro/cristal que pode incorporar átomos ou conjunto de átomos, como imperfeições, rugosidade e defeitos, por exemplo e III) o efeito da difusividade através da interface cristal/líquido, ou seja, a resistência ao movimento de átomos ou grupos de átomos naquela interface. O fator II, juntamente com a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), que é a força motriz para o crescimento e a viscosidade, são os três fatores que controlam a taxa de crescimento [52].

Existem ainda três tipos de crescimento, que é o normal, o por deslocamento em espiral e o crescimento superficial ou 2D. O primeiro deles tem um fator de sítio muito próximo de 1, o que indica que quase todos os sítios da superfície estão disponíveis para receber moléculas. Já o segundo tipo, que é o mais comum, é quando o crescimento de cristais é favorecido por conta de defeitos em determinadas regiões, enquanto o último, que é o crescimento superficial, acontece quando não há sítios disponíveis na superfície, e a nucleação e crescimento são secundários, sobre a superfície [52].

A fração cristalizada de um certo vidro ( $\alpha$ ), pode ser calculada empregando-se a Equação 3.2:

$$\alpha_v = \pi N_s U^2 t^2 \quad (3.2)$$

na qual  $U$  é a taxa de crescimento,  $N_s$  o número de sítios e  $t$  o tempo de cristalização. No entanto, essa expressão tem um problema, visto que a fração cristalizada tende ao infinito. Para corrigir esse problema, usa-se a fração real cristalizada, que é dada pela Equação 3.3:

$$\alpha_{real} = 1 - \exp(-\alpha_{ficticia}) \quad (3.3)$$

na qual fração fictícia  $\alpha_{ficticia}$  é igual a  $\alpha_v$  [58].

### 3.5.2 Vitrocerâmicas

As vitrocerâmicas são materiais inorgânicos, não metálicos e originados pela cristalização controlada de vidros, cuja fração cristalizada pode variar de poucos ppm até quase 100%, contendo ao menos uma fase cristalina e fase vítrea residual. O termo vitrocerâmica foi inicialmente cunhado por S.D. Stookey em 1959, e originalmente descrevia apenas materiais cuja fração cristalina era igual ou superior a 50%. As vitrocerâmicas têm como uma das principais características a alta densidade, e baixíssima presença de poros e cristais de formatos diversos [55, 61].

O tempo de cristalização para se obter uma vitrocerâmica depende de diversos parâmetros, como por exemplo o tipo de nucleação, heterogênea ou não, tensões elásticas e formação anisotrópica de partículas. Com isso, especialmente devido à nucleação heterogênea, as temperaturas de início de cristalização para um mesmo material podem variar de acordo com cada *batch*, visto que nem sempre a mesma taxa de resfriamento é atingida [55]. As vitrocerâmicas também podem ser obtidas a partir da cristalização do pó do vidro, sendo chamadas de vitrocerâmicas sinterizadas. No entanto, esse método é interessante apenas para aplicações específicas, já que os materiais obtidos possuem maiores porosidades e as formas devem ser mais básicas, perdendo as principais características das vitrocerâmicas, a baixa porosidade e a facilidade de sintetizar peças em formatos complexos [55].

A cristalização espontânea de vidros é um dos principais desafios dos eletrólitos sólidos vitrocerâmicos com composição NASICON, visto que a estabilidade do vidro precursor, dada pelo parâmetro de Hruby, não é tão alta. Para o LAGP, por exemplo, o valor é de  $K_H = 0,11 \sim 0,25$ , quando o valor para vidros estáveis frente à devitrificação fica próximo de 1 [18, 46, 53]. Esse processo tem o nome de devitrificação, onde a cristalização espontânea acontece a partir de nucleação heterogênea na superfície, que é seguida de rápido crescimento. Por conta da particularidade de cada superfície, as temperaturas de início de cristalização e os sítios de nucleação variam para cada vidro, mesmo que esses sejam de mesma estequiometria [55].

As vitrocerâmicas possuem 3 etapas que devem ser preservadas para serem consideradas vitrocerâmicas, sendo elas a (i) formação do vidro, (ii) moldagem na forma desejada, e (iii) ceramização da forma. Mesmo as vitrocerâmicas sintetizadas a partir do pó de vidro seguem essa sequência e, por isso, ainda são classificadas como vitrocerâmicas, embora apresentem diferenças nas propriedades, como maior porosidade e menor complexidade de formas [55].

Os materiais vitrocerâmicos possuem aplicações importantes em áreas como óptica, implantes médicos e dentários, cooktops e telescópios. Isso se deve às suas propriedades químicas, elétricas, ópticas e mecânicas superiores, tanto em comparação aos vidros quanto às cerâmicas obtidas por métodos tradicionais [61].

### 3.5.3 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância (EI) é uma técnica poderosa para a caracterização de propriedades elétricas, dinâmicas de ligação e cargas móveis em materiais no volume e em interfaces sólidas e líquidas. Alguns exemplos são o estudo de condutores iônicos, semicondutores, materiais de condutividade mista iônica-eletrônica e até mesmo materiais dielétricos [62]. No contexto desse trabalho, essa técnica é a principal para avaliar a condutividade iônica em vidros e vitrocerâmicas condutoras iônicas e, por isso, é tratada aqui.

A técnica de EI é geralmente utilizada aplicando um estímulo elétrico, seja ele uma tensão ou uma corrente determinada, aos eletrodos e medir a resposta, seja

essa a corrente ou a tensão, sob diferentes frequências. Toda resposta medida tem um componente real e imaginários, visto que o estímulo é variável e, por conta disso, há a contribuição imaginária da grandeza da impedância, de acordo com as equações de fase de onda [62].

Os resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância (EI) podem ser representados de diferentes maneiras, sendo a mais comum a representação no plano complexo da impedância, conhecida como *Nyquist plot*. Além disso, diversos formalismos podem ser representativos de dados de EI, como permissividade dielétrica ( $\epsilon$ ), módulo elétrico ( $M$ ) e admitância ( $Y$ ), que são matematicamente relacionados com a grandeza de impedância, representada por  $Z'$  e  $Z''$ , como mostrado na Tabela 3.3 [62].

Tabela 3.3: Todos os diferentes formalismos que podem ser usados para a análise de dados de experimentos de espectroscopia de impedância. Fonte: Adaptado da referência [62].

	$M$	$Z$	$Y$	$\epsilon$
$M$	$M$	$\mu Z$	$\mu Y^{-1}$	$\epsilon^{-1}$
$Z$	$\mu^{-1} M$	$Z$	$Y^{-1}$	$\mu^{-1} \epsilon^{-1}$
$Y$	$\mu M^{-1}$	$Z^{-1}$	$Y$	$\mu \epsilon$
$\epsilon$	$M^{-1}$	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	$\epsilon$

O modelo mais antigo utilizado para descrever as propriedades elétricas de uma mistura de duas fases é o modelo conhecido como *layer model*, no qual as camadas são representadas como empilhadas umas sobre as outras, e a fração delas é proporcional ao volume de cada uma. No entanto, esse modelo não é adequado para descrever os contornos de grão em cerâmicas. Por isso, um modelo alternativo, conhecido como *brick layer model*, foi sugerido por Beekmans and Heyne [1976], van Dijk and Burggraaf [1981], Verkerk, et al. [1982]. Esse modelo trata a microestrutura como uma rede tridimensional de cubos, separados por contornos de grão achatados, como exemplificado na Figura 3.10.

Nesse modelo, a corrente é considerada como sendo unidimensional, e a es-

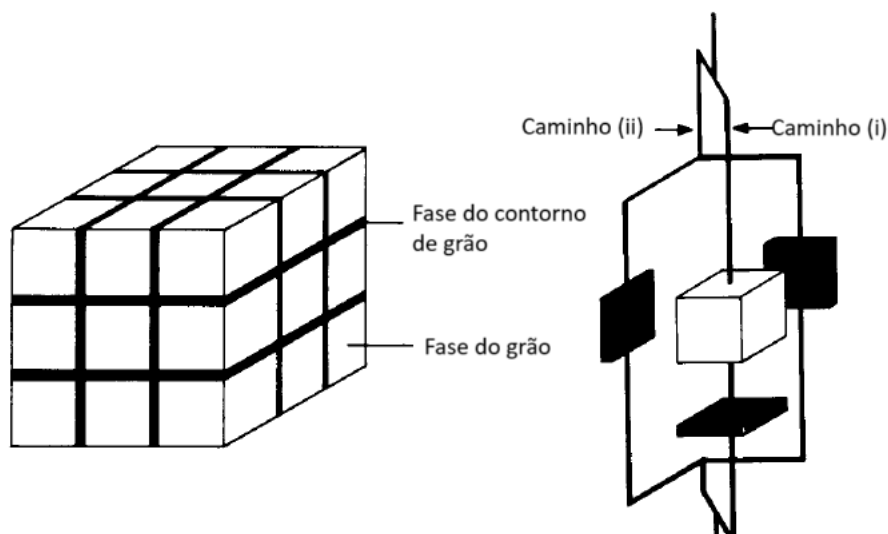


Figura 3.10: Diagrama esquemático do modelo de *brick-layer*, com a representação dos grãos como os cubos brancos e os contornos de grão como as placas pretas, emaranhadas numa rede 3D que busca representar a estrutura polícristalina de uma cerâmica. Fonte: Adaptado da referência [62].

pessura do contorno de grão é muito menor do que a espessura do grão. Dessa forma, a fração volumétrica representa melhor a microestrutura dos grãos e seus contornos em materiais cerâmicos. Além disso, a corrente pode seguir dois caminhos: através dos grãos ou pelos contornos de grão, como ilustrado na Figura 3.10. Assim, dois casos devem prevalecer, dependendo da magnitude dos valores da condutividade do grão e do contorno de grão ( $\sigma_g$ ,  $\sigma_{gb}$ ), respectivamente. No primeiro caso, (I)  $\sigma_g \gg \sigma_{gb}$ , ou seja, a condutividade do grão é muito maior que a do contorno de grão, enquanto o segundo (II) é quando  $\sigma_{gb} \gg \sigma_g$ , onde a condutividade do contorno de grão é muito maior que a do grão.

Para interpretar tais resultados, circuitos equivalentes, como mostrado na Figura 3.11, que representam fisicamente diferentes fases do material, como grão e contorno de grão, são utilizados.

Esse circuito equivalente representa dois semicírculos ideais, correspondentes a grão e contorno de grão. No entanto, em medidas experimentais reais, o comportamento dos materiais não é ideal, e utiliza-se o elemento CPE (do inglês *constant-phase element*), no lugar do elemento capacitivo ( $C_x$ ). O CPE se comporta como um capacitor não ideal, que aceita uma distribuição de constantes de tempo e, portanto, representa mais adequadamente o comportamento real dos

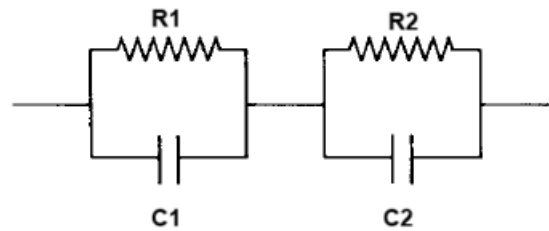


Figura 3.11: Circuito equivalente que representa duas diferentes fases do material, como grão e contorno de grão. R1 e R2 são referente aos componentes da resistividade à condutividade iônica de cada fase, enquanto C1 e C2 são referente aos componentes capacitivos de cada fase, grão e contorno de grão, respectivamente.

Fonte: Referência [62].

materiais, representado, por exemplo, pelo achatamento do semicírculo, tanto de grão quanto de contorno de grão.

Os dados de impedância podem ser expressos em diferentes formalismos, como a plano complexo da impedância, com as partes imaginária ( $Z''$ ) e real ( $Z'$ ), onde a resistência ( $R$ ) pode ser obtida diretamente da intersecção de semicírculos com o eixo X. Com isso, a condutividade iônica é calculada com a seguinte fórmula: [54]

$$\sigma = \frac{1}{R} * \frac{L}{A} \quad (3.4)$$

na qual  $R$  é a resistência obtida do plano complexo da impedância e  $L$  e  $A$  são a espessura e a área da superfície da amostra, respectivamente [54, 62, 63].

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia desse trabalho é separada em duas frentes: 1) o desenvolvimento do material e síntese da membrana cerâmica, o  $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}\text{PO}_4$  (LAGP) pela rota vitrocerâmica e 2) o design e obtenção da célula eletroquímica para aplicação da eletrodialise como método de extração de lítio utilizando a membrana sintetizada na etapa (1). Um esquema que mostra resumidamente as etapas da metodologia desse trabalho está mostrado na Figura 4.1.

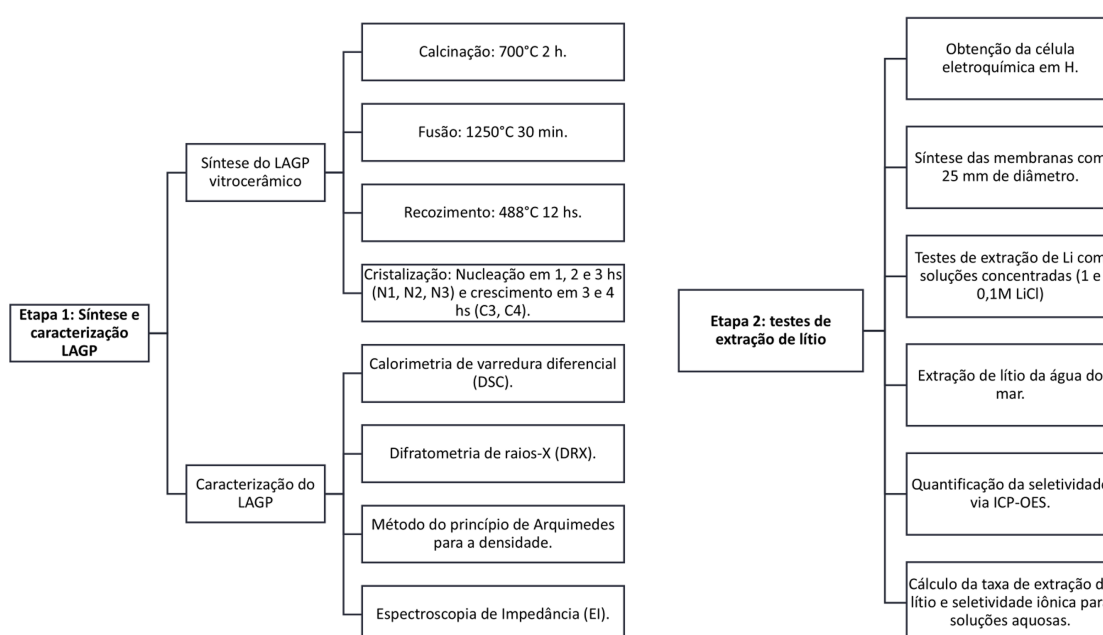


Figura 4.1: Fluxograma que resume a metodologia desse trabalho de mestrado, dividido em duas etapas: síntese e caracterização do LAGP e testes de extração de lítio.

### 4.1 Síntese do LAGP

O eletrólito sólido sintetizado visando aplicação futura como membrana para seletividade iônica foi o  $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ , com 5% de excesso de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , obtido pela rota vitrocerâmica através do vidro *bulk*. O vidro precursor foi obtido pela fusão estequiométrica dos reagentes  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Aldrich, 99%),  $\text{GeO}_2$  (Alfa Aesar, 99,99%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99%),  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (Aldrich, 98%) a 1250 °C durante 30 minutos. Os reagentes  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , em pó, foram deixados para secar em estufa a 100 °C durante 24 horas e pesados em balança analítica com precisão de quatro casas decimais após esse tempo, junto com os outros pre-

cursores. Em seguida, todos os outros precursores foram misturados em *speed-mixer* a 1200 rpm durante seis minutos. Com o pó já misturado, ele foi colocado em um cadinho de alumina e aquecido em forno elétrico a 700 °C durante duas horas, para calcinação, onde há a liberação de compostos voláteis, como NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>. Após a etapa de calcinação o forno foi aquecido a 1250 °C, onde o pó foi fundido durante 30 minutos. Em seguida o vidro líquido foi vertido em um molde metálico de latão, de formato específico para as amostras desse projeto (25 mm de diâmetro e 2,5 mm de profundidade) e prensado com uma placa metálica para rápido resfriamento (*splat cooling*). Imediatamente, as amostras do vidro foram retiradas do molde e colocadas para recozimento a 488 °C durante doze horas, para aliviar as tensões mecânicas.

#### 4.1.1 Tratamento térmico de cristalização

Visando otimizar as propriedades do material, um estudo do processo de cristalização foi realizado, considerando duas etapas de tratamento térmico, sendo uma para a nucleação e outra para o crescimento dos cristais a partir da fase vítrea, conforme detalhado na Tabela 4.1. Ao todo, seis condições de tratamento térmico foram empregadas para a cristalização do LAGP com 5% de excesso de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, mantendo-se fixas as temperaturas de nucleação a 513 °C, cujo valor foi obtido via DSC do vidro como a temperatura de nucleação, e crescimento a 800 °C, e variando-se o tempo de nucleação e crescimento. As amostras foram cristalizadas sem que fossem tiradas do forno durante o aquecimento da etapa de nucleação para a etapa de crescimento.

Tabela 4.1: Condições de cristalização no tratamento térmico de duas etapas.

Nome da amostra	N1C3	N2C3	N3C3	N1C4	N2C4	N3C4
Tempo de nucleação em 513°C (h)	1	2	3	1	2	3
Tempo de cristalização em 800°C (h)	3	3	3	4	4	4

#### 4.1.2 Síntese da membrana LAGP

Para a obtenção do LAGP no formato final a ser utilizado nesse trabalho, com 25 mm de diâmetro, o molde utilizado para a obtenção dessas membranas foi feito com profundidade de 2,5 mm para evitar que o vidro quebrasse antes de ser colocado para recozimento. Outras profundidades foram testadas até chegar

em 2,5 mm, como 1,5 e 2 mm. No entanto, devido ao rápido resfriamento e a baixa espessura do vidro em questão, todas as tentativas de produzir uma membrana de 25 mm de diâmetro com espessura de até 2 mm foram frustradas, visto que o vidro quebrava, ou não descolava do molde a tempo suficiente para não sofrer a falha mecânica catastrófica. Por conta disso, uma espessura maior foi utilizada, fazendo com que o tempo entre verter o líquido, fazer o *splat-cooling* e colocar o vidro para o recozimento, não fosse o suficiente para quebrá-lo, obtendo, assim, um total de 5 membranas inteiras. Outro fator importante foi o pré-aquecimento do molde metálico à temperatura de recozimento ( $T = 488 \text{ }^\circ\text{C}$ ) antes do vertimento do líquido, facilitando a remoção do vidro do molde após o *splat-cooling*.

Outro fator importante é o tempo e temperatura de fusão dos precursores, para formar o líquido. Em temperaturas baixas, abaixo de  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ , a viscosidade do líquido é alta, sendo difícil do líquido fluir até o molde e, além disso, o resfriamento é lento o suficiente para haver devitrificação. Enquanto isso, para temperaturas muito altas, a viscosidade é muito baixa, e, assim como em tempos longos de fusão, há a volatilização de lítio e fósforo, por exemplo, fazendo com que a estequiometria seja perdida. Por conta disso, o tempo utilizado foi de 30 minutos para a fusão a uma temperatura de  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ , que, apesar de ainda assim haver volatilização, ela é muito menos significativa do que em tempos mais longos e também em temperaturas mais altas.

O tempo entre retirar o líquido do forno, verter, fazer o *splat-cooling* e colocar o vidro para recozimento em outro forno é fator crucial para evitar a devitrificação do material e, quanto mais rápido todo esse processo for feito, menos a chance de isso ocorrer, assim como a falha mecânica catastrófica do vidro após o *splat-cooling*.

## 4.2 Caracterização da Vitrocerâmica

Após o recozimento do vidro, foram determinadas as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), cristalização ( $T_x$ ) e fusão ( $T_f$ ) do material, usando a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês *differential scanning calorimetry*) (DSC), com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  em um DSC-Netzsch 404, em

cadinho de platina e atmosfera de ar artificial. Vale ressaltar que, tanto a síntese do vidro e da vitrocerâmica, assim como a caracterização vis DSC foram feitas no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Após a realização do tratamento térmico para cristalização, realizou-se medidas de densidade, difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica (MEV) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

#### **4.2.1 Caracterização da estrutura e microestrutura**

A fase cristalina do material foi determinada por difração de raios-X (difratômetro de raios-X Bruker D8 Advance ECO) em amostras *bulk*, entre os ângulo  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , com tensão e corrente de 40 kV e 20 mA, respectivamente, usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  com passo de  $0,02^\circ$ . As caracterizações estruturais via DRX foram realizadas no Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA), no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF-USP).

As micrografias em microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram realizadas no equipamento Tescan Mira com fonte de emissão de elétrons, no Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar (LCE-UFSCar) em magnificação de até 50000x para amostras de todas as condições sugeridas no estudo de cristalização. Nesse trabalho estão mostradas apenas as imagens obtidas na magnificação de 25000x.

#### **4.2.2 Caracterização das propriedades físicas do LAGP**

A densidade da vitrocerâmica nas condições exploradas foi obtida via método do princípio de Arquimedes, utilizando a balança analítica SI234 da Denver Instruments, de precisão 0,0001 g, no Laboratório de Eletrocerâmicas e Ótica (ELO-UFSCar). As medidas foram feitas para três diferentes amostras, em cada uma das seis condições estudadas. Os erros obtidos representam o desvio padrão das médias para cada condição, já que diferentes amostras tiveram suas densidade medidas.

### *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica*

A EIE foi usada para determinar a condutividade iônica do LAGP vitrocerâmico em *bulk*, usando o equipamento *Solartron SI1260 impedance/gain-phase analyzer* e o controlador de temperatura *LakeShore 331 temperature controller* acoplado a um criostato, em amostras recobertas com ouro, depositado em cada face via *sputtering*, usando o equipamento *Quorum Q150R ES*. A faixa de frequência utilizada para essa caracterização foi de  $10^6$  a 1 Hz a numa faixa de temperatura variando entre  $-80$  °C a  $40$  °C com amplitude de tensão de 300 mV. Todas as amostras foram lixadas em lixa 1200 antes das medidas para garantir paralelismo entre as faces. Para o vidro precursor, a medida de impedância foi realizada no mesmo equipamento, mas numa faixa de temperatura de  $30$  °C até  $150$  °C, em frequências de  $10^6$  a  $0,1$  Hz. Em ambos os casos, as medidas foram realizadas em uma faixa de temperatura para que a curva de Arrhenius e a energia de ativação para a condutividade iônica pudesse ser obtida. As condutividades foram obtidas da média de 3 diferentes amostras, medidas em atmosfera controlada ( $< 15\text{mbar}$ ) a 303 K. O erro das condutividades iônicas das amostras cristalizadas foram calculados como o desvio padrão das medidas de 3 amostras diferentes, enquanto para o vidro, apenas duas amostras foram medidas. Já o erro da energia de ativação total foi calculado pelo erro da regressão linear da reta de Arrhenius, utilizando o software *Origin*. As medidas de espectroscopia de impedância foram feitas no Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCa), IFSC/USP, assim como a caracterização estrutural via DRX.

### **4.3 Caracterização da solução aquosa**

A principal técnica de quantificação e identificação de íons em solução, e que foi usada nesse trabalho para poder quantificar o lítio extraído via eletrodialise, é a técnica de ICP (do inglês *inductive couple plasma*). Essa técnica, é sempre parte de um conjunto, que também combina espectrometria, onde as técnicas de espectrometria podem ser de massa, de emissão ótica e de absorção atômica, por exemplo [64]. Nesse trabalho, a técnica utilizada foi a de ICP-OES, onde a espectrometria utilizada foi a de emissão ótica (OES, do inglês *optical emission*

spectrometry). A técnica de ICP-OES possui um limite de detecção de até 2  $\mu\text{g/L}$  e por isso é ideal para o objetivo do trabalho, apesar de existir técnicas mais refinadas, mas que são muito mais caras, como a espectrometria de massa [65].

O sistema de ICP-OES funciona de acordo com a Figura 4.2. Após a diluição, a amostra chega ao nebulizador, onde é convertida em um fino spray. O gás argônio é injetado no sistema através de um conjunto de tubos de quartzo concêntricos dentro de um campo de radiofrequência forte, que ioniza esse gás e, com uma descarga elétrica na região, gera o plasma. O aerossol contendo os íons da solução é injetado no plasma, onde uma fração dos átomos presentes é ionizada. No caso do ICP-OES, como a técnica de detecção e quantificação dos íons é a emissão ótica, esses íons são excitados pelo plasma e, com isso, os elétrons vão de um estado de menor energia para um de maior energia. Quando há a relaxação desses elétrons, e eles voltam aos estados iniciais, eles emitem radiação em um determinado comprimento de onda característico. Essa radiação é direcionada a um monocromador, que separa os comprimentos de onda e envia o sinal ao detector. O software processa esses dados, identificando e quantificando os íons presentes na amostra [64, 65].

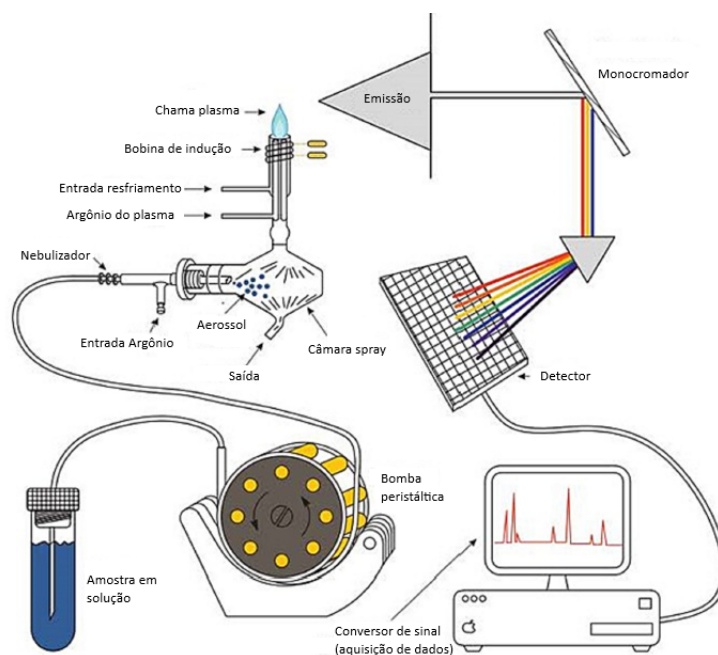


Figura 4.2: Esquema padrão de um experimento ICP-OES. Fonte: Adaptada da referência [65].

Para quantificar a extração de lítio e relacionar as propriedades qualitativas de OCP e RP, as soluções foram quantificadas utilizando-se o método de espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (da sigla em inglês ICP-OES), no equipamento Thermo iCAP Duo 6500, da empresa SG Soluções Científicas. Para caracterizar a água do mar e a solução de recuperação do experimento de extração de lítio, foram medidas as concentrações dos íons  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$ , enquanto que para a solução de  $\text{LiCl}$ , apenas a quantidade de lítio da solução de recuperação foi obtida.

#### 4.4 Experimentos de recuperação de lítio

Visando garantir a confiabilidade dos experimentos de recuperação de lítio e afim de evitar vazamentos de água, uma célula eletroquímica em H foi utilizada, como mostrada na Figura 4.3.



Figura 4.3: Célula eletroquímica em H, de vidro, para uso com membrana.

O sistema utilizado para os estudos de extração de lítio possui dois compartimentos, um para a solução de alimentação, com maior concentração de lítio, e outro para a solução de recuperação, com menor concentração de lítio. A Figura 4.4 mostra o esquema experimental para a extração de lítio na célula em H com soluções concentradas.

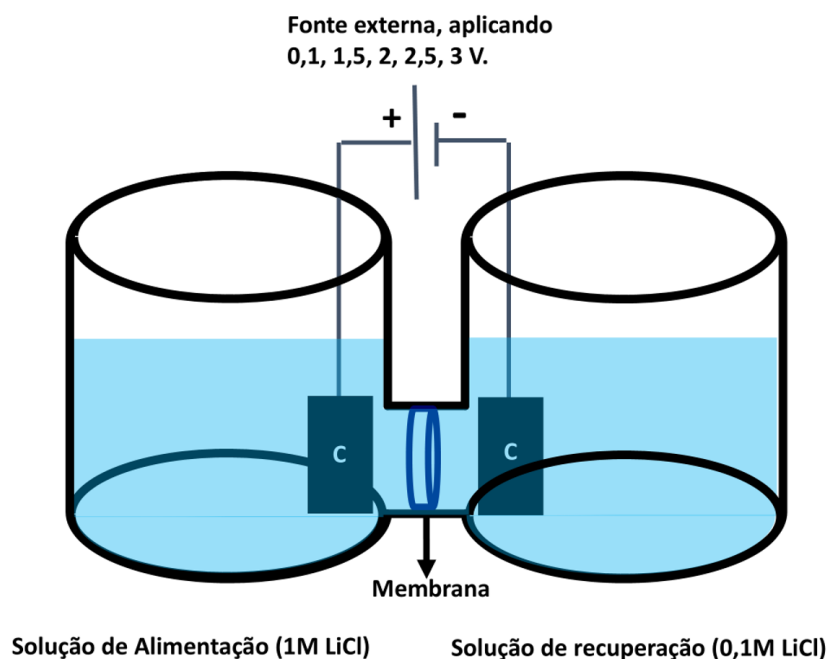


Figura 4.4: Esquema experimental do método de eletrodialise para extração de lítio de soluções concentradas.

A Figura 4.4 ilustra o esquema experimental do método de eletrodialise (ED) para a recuperação de lítio em solução aquosa. Foram utilizadas soluções de 150 mL contendo LiCl, escolhido como sal para a prova de conceito, com concentrações de 1M e 0,1M para as soluções de alimentação e recuperação, respectivamente. Dois eletrodos de fibra de carbono foram utilizados próximos à membrana para a aplicação da tensão externa de 0 a 3V, com intervalos de 0,5V. A solução de alimentação do sistema foi polarizada positivamente, sendo, portanto, o anólito, e fazendo com que os íons de Li fossem acelerados para a solução de recuperação, que é o católito, polarizado negativamente. Visando obter uma relação quantitativa entre a variação de tensão externa aplicada entre os eletrodos de fibra de carbono e o aumento da concentração de íons de lítio na solução de recuperação, dois eletrodos de platina e um eletrodo de referência Ag/AgCl foram inseridos no compartimento de recuperação e conectados a um potenciostato para que os experimentos de varrida potencioestática, medida de OCP e resistência a polarização (RP) pudessem ser realizados. A Figura 4.5 apresenta o mesmo esquema experimental da Figura 4.4, com a adição dos eletrodos utilizados para as medições eletroquímicas, que não fazem parte dire-

tamente do processo de eletrodialise.

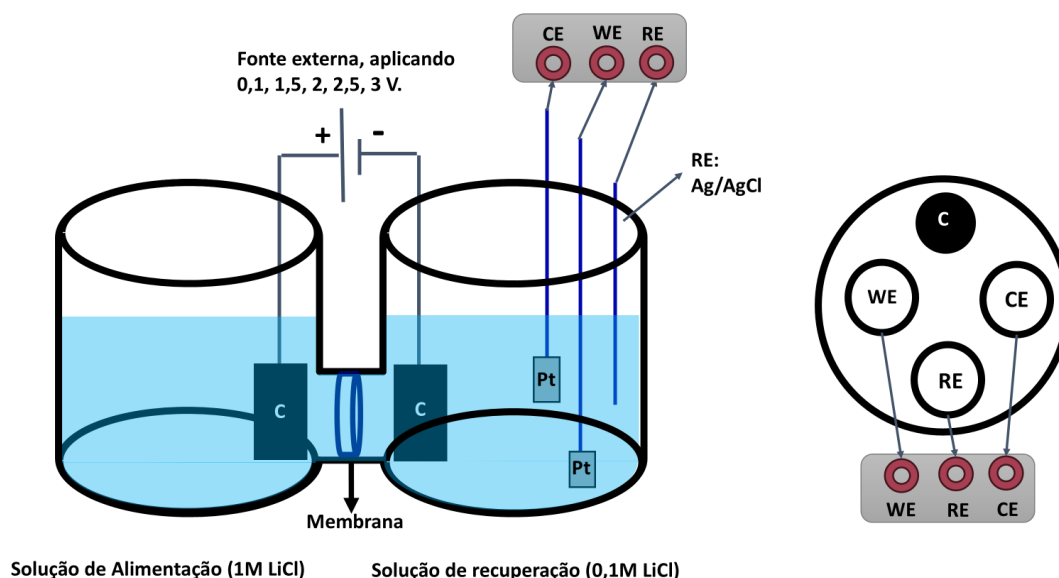


Figura 4.5: Esquema experimental dos testes de investigação de tensões na ED. WE: eletrodo de trabalho, do Inglês, *Working Electrode*; CE: contra -eletrodo, do Inglês, *Counter Electrode*; RE: eletrodo de referência, do inglês *Reference Electrode*.

Seguindo o esquema experimental apresentado na Figura 4.5, foram realizados experimentos eletroquímicos para seis diferentes tensões aplicadas aos eletrodos de fibra de carbono (de 0 a 3V, com incrementos de 0,5V), na sequência previamente descrita. Cada conjunto de três experimentos conduzidos nesse setup durou aproximadamente duas horas para cada tensão aplicada. Após cada ciclo completo, as soluções foram trocadas e os eletrodos lavados e reposicionados, evitando o acúmulo de espécies iônicas na solução de recuperação entre diferentes condições de tensão.

O eletrodo de trabalho de Pt, presente na solução de recuperação, foi polarizado negativamente, ou seja, tende a oxidar os íons de Li, enquanto o contra-eletrodo foi polarizado positivamente, tendendo a oxidar os íons  $\text{Cl}^-$ . Nenhuma corrente foi aplicada entre o eletrodo de referência e o contra eletrodo, o que o torna fora do sistema, apenas recebendo elétrons, mas não tendo influência no sistema e nem nas medidas performadas. A tensão medida, no OCP, é entre o eletrodo de trabalho e eletrodo de referência.

No contexto desse trabalho, o OCP foi medido pois ele indica o tempo de estabilização da superfície do eletrodo de trabalho e, quanto menor o tempo de estabilização do OCP, maior é a concentração de espécies iônicas na solução. Já a resistência à polarização avalia a resistência do eletrólito líquido onde os eletrodos estão imersos. Uma menor resistência indica uma maior concentração de íons na solução.

Nos experimentos de extração de lítio da água do mar, o esquema experimental apresentado na Figura 4.6 foi utilizado, já que as propriedades eletroquímicas também foram monitoradas durante todo o experimento. Nota-se que o esquema experimental utilizado é semelhante ao utilizado para os testes de extração com soluções concentradas, diferenciando-se apenas nas soluções de alimentação e recuperação, além da tensão externa aplicada que, no caso da extração de lítio da água do mar, foi mantida fixa em 2V.

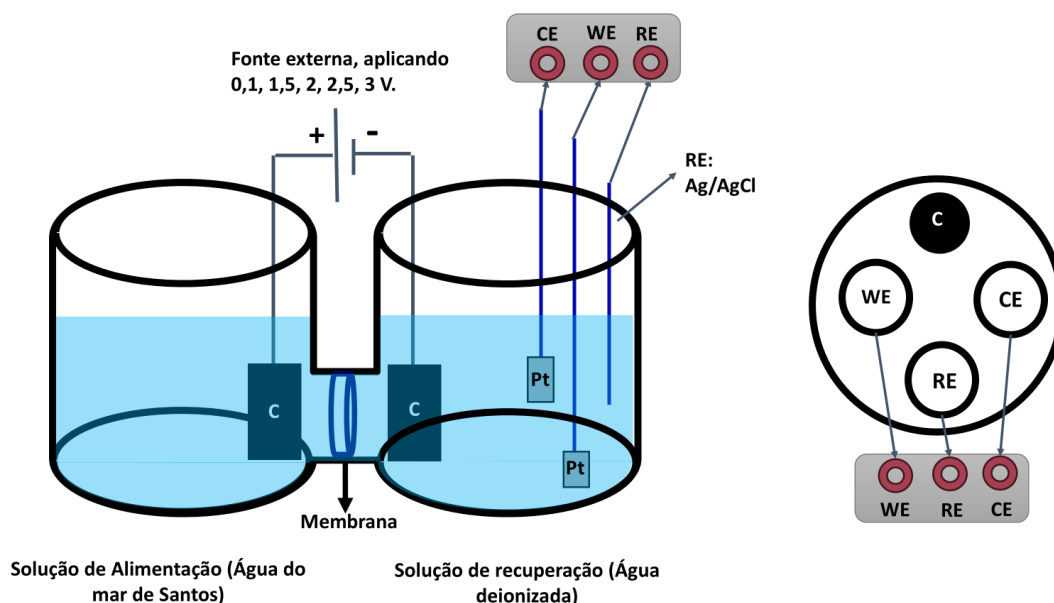


Figura 4.6: Esquema experimental dos testes de extração de lítio da água do mar. WE: eletrodo de trabalho, do Inglês, *Working Electrode*; CE: contra -eletrodo, do Inglês, *Counter Electrode*; RE: eletrodo de referência, do inglês *Reference Electrode*.

Durante o processo de extração por eletrodiálise, com uma tensão aplicada de 2V entre os eletrodos de fibra de carbono, foram realizadas medições de OCP e resistência à polarização. Tais medidas tem como objetivo principal acompa-

nhar qualitativamente o processo de extração de lítio onde, por exemplo, uma diminuição na resistência à polarização indica que a solução de recuperação está com um maior número de íons dissolvidos.

O experimento de extração de lítio via eletrodialise foi conduzido durante 24 horas, tendo as propriedades eletroquímicas medidas a cada 2 horas nas primeiras 8 horas e uma medida ao final do experimento. Todos os experimentos de extração de lítio aqui descritos, incluindo os experimentos eletroquímicos, foram realizados no Laboratório de Hidrogenio em Metais - LH<sub>2</sub>M, no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (DEMa/UFSCar).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Temperaturas características do vidro

O eletrólito sólido LAGP vítreo, sintetizado com 5% de excesso de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , foi obtido pelo método de *melt-quenching*, seguido de *splat cooling* e posterior cristalização em duas etapas, como descrito na seção 4. Após a obtenção e tratamento térmico do vidro para aliviar as tensões térmicas, foram determinadas as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_x$ ) e de fusão ( $T_m$ ) via DSC, cujo resultado é mostrado na figura 5.1.

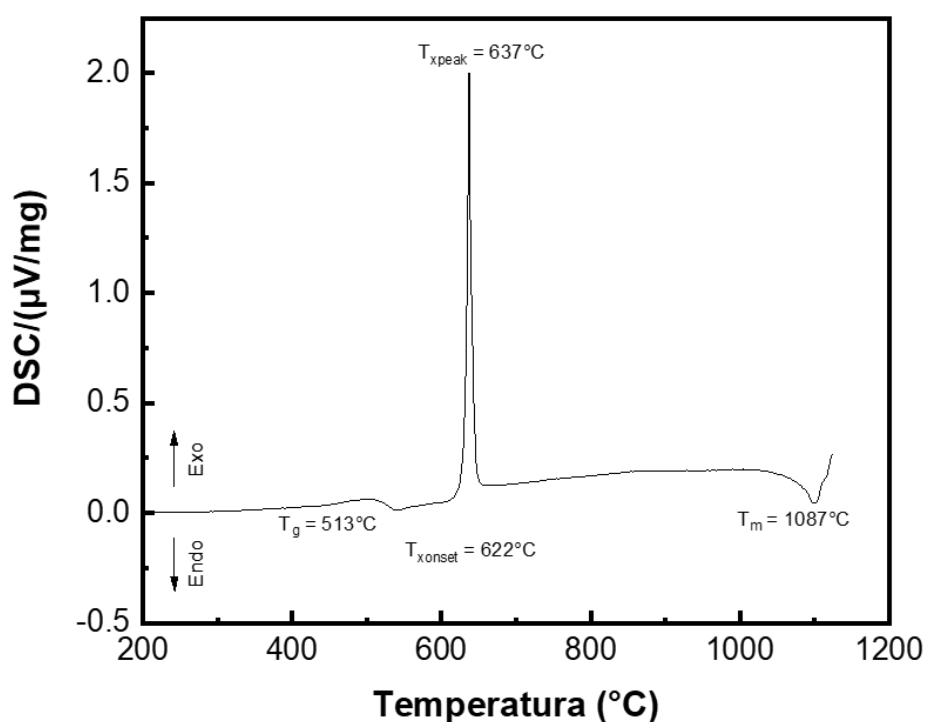


Figura 5.1: Curva de DSC do vidro precursor do eletrólito sólido vitrocerâmico LAGP, obtida a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Pelo gráfico mostrado na Figura 5.1, observa-se que  $T_g = 513 \pm 2$  °C,  $T_{xonset} = 622 \pm 2$  °C e  $T_m = 1087 \pm 2$  °C, obtidas pelo método das retas tangentes, cujos valores estão dentro do esperado, de acordo com a literatura [66–68]. Com essas informações, foram determinadas as condições de cristalização do vidro, indicadas na seção 4. As temperaturas de cristalização usadas nesse trabalho e na literatura [16, 18] estão geralmente bem acima da  $T_x$  determinada pela análise via DSC. Essa escolha é baseada no fato de que uma maior fração da

fase LAGP é formada em temperaturas acima de 750 °C, temperatura em que a fase  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  (LGP), de baixa condutividade iônica, não é mais formada. No entanto, fases secundárias não desejadas recorrentes na cristalização do LAGP, tais como  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Al}_{3-x}\text{Ge}_x\text{O}_{(4,5+x)/2}$ , e  $\text{AlPO}_4$  continuam sendo formadas, sendo o  $\text{GeO}_2$  a fase de impureza presente em maior quantidade [18, 47, 51].

## 5.2 Caracterização estrutural

A Figura 5.2 mostra o difratograma do LAGP obtido via rota vitrocerâmica, para todas as condições estudadas no tratamento térmico de cristalização em duas etapas, de nucleação e cristalização, onde o arquivo ICSD 263763 ( $\text{Li}_{1,48}\text{Al}_{0,48}\text{Ge}_{1,52}\text{PO}_4$ ), grupo estrutural R3c, foi utilizado como referência [69].

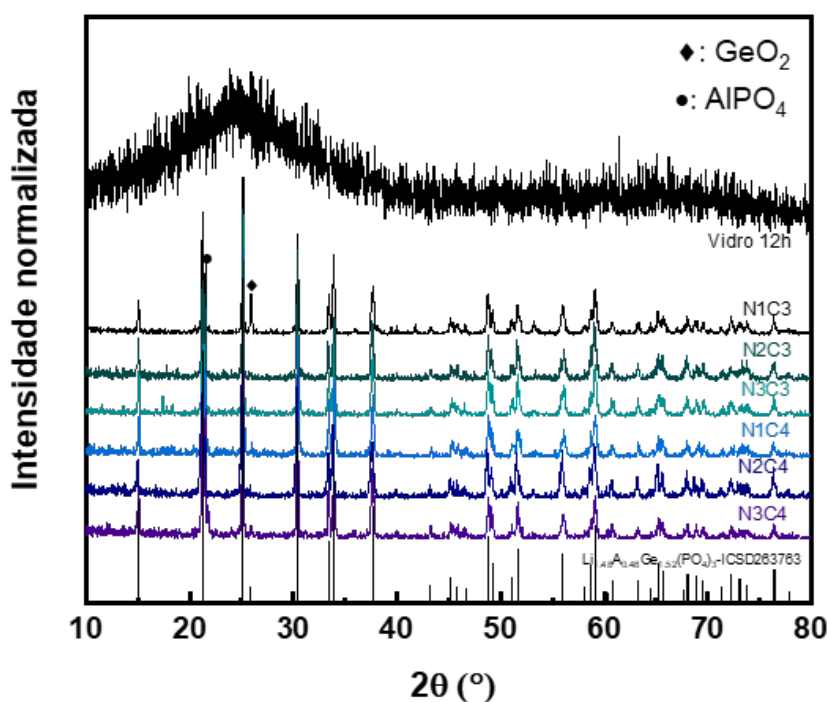


Figura 5.2: Difratograma da vitrocerâmica LAGP produzida nesse trabalho nas diferentes condições de tratamento térmico, comparado com o padrão de difração da literatura.

Quando comparados com resultados de literatura, todas as condições estudadas apresentam difratograma compatível com a principal fase do LAGP, rica em alumínio, indicando uma incorporação bem sucedida na estrutura. No entanto, as fases secundárias  $\text{GeO}_2$  e  $\text{AlPO}_4$  também são obtidas, para todas as condições, como previsto na literatura, mas em maior quantidade, representada

pela intensidade do pico, para a amostra N1C3, com menor tempo de nucleação e de crescimento entre as seis condições estudadas [47, 51].

Devido à aplicação das membranas em ambiente aquoso, a estabilidade da vitrocerâmica LAGP em água foi estudada por meio de caracterização estrutural após exposição à água. A Figura 5.3 mostra o resultado da difração de raios-X para a amostra em *bulk* como preparada e submetida a exposição à água durante 113h em temperatura ambiente.

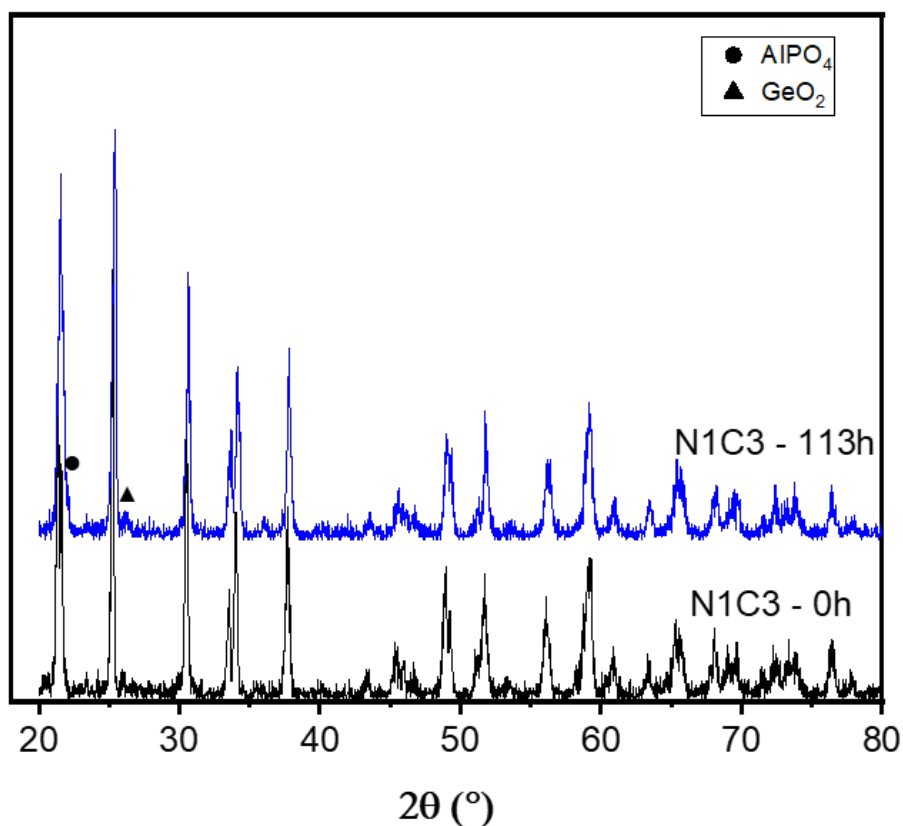


Figura 5.3: Difratoograma da vitrocerâmica LAGP em *bulk* antes (preto) e após (azul) exposição à água durante 113 horas, a temperatura ambiente.

Observa-se, na figura 5.3, que não houve alteração da estrutura para a amostra que ficou 113h em água, notando-se apenas impurezas comuns para esse composto, como o  $\text{GeO}_2$ , com pico destacado em  $26^\circ$  (ICSD 263763) e  $\text{AlPO}_4$  [47, 69]. Isso indica, a princípio, uma boa estabilidade do material para a aplicação em contato com a água durante longos períodos de tempo.

Em seguida, foram realizadas micrografias em MEV de cada uma das condições investigadas nesse trabalho, que estão mostradas na Figura 5.4.

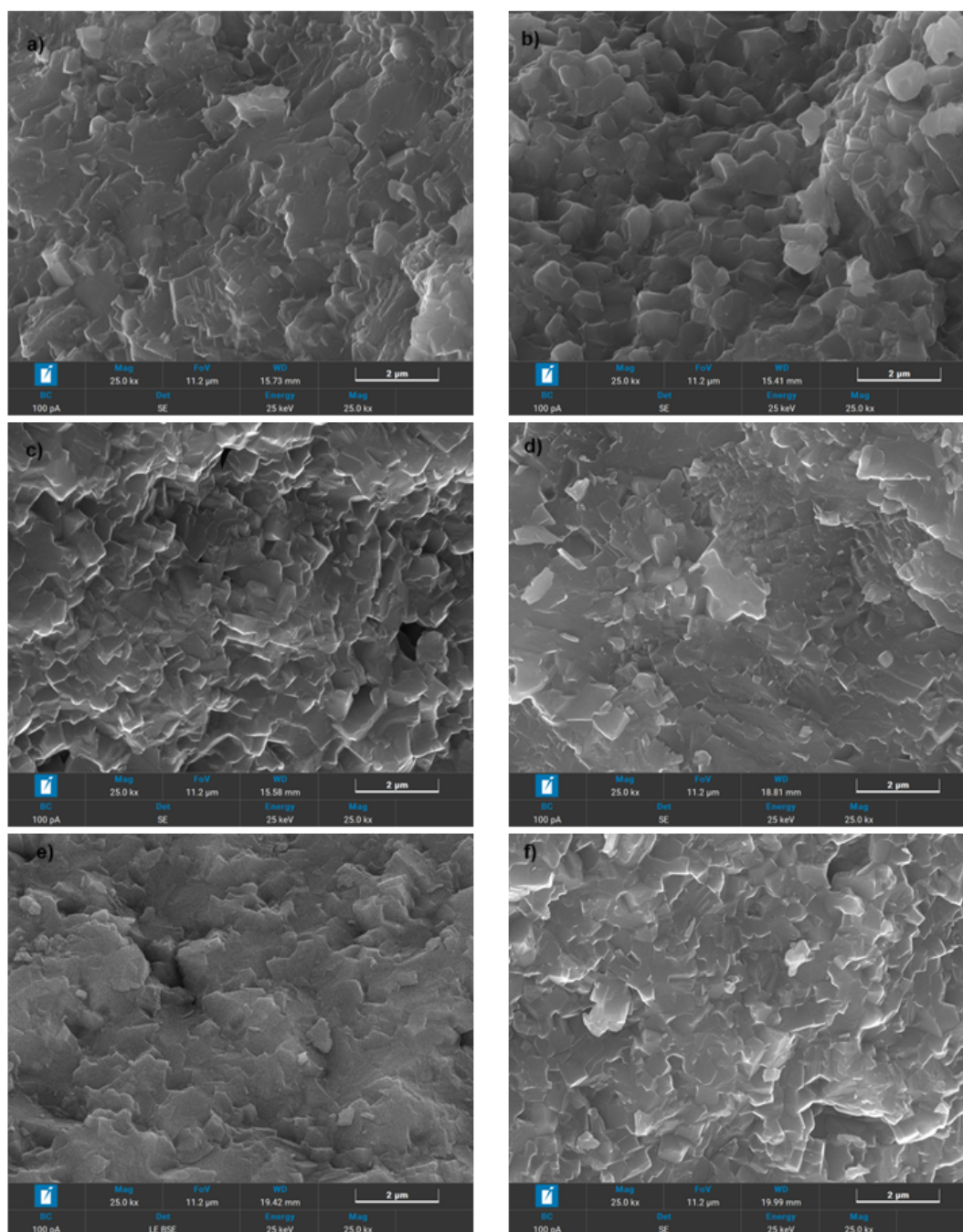


Figura 5.4: Imagens de MEV para os tratamentos térmicos (a) N1C3, (b) N2C3, (c) N3C3, (d) N1C4, (e) N2C4 e (f) N3C4.

Nota-se que a microestrutura do LAGP vitrocerâmico, sob todas as seis diferentes condições de tratamento térmico, possuem um padrão muito parecido, de morfologia e tamanho de grão.

Juntamente com as imagens feitas via MEV, também foi realizada a análise elementar via EDS (do inglês *energy dispersive spectroscopy*), visando entender

se a incorporação de  $\text{Al}^{3+}$  na estrutura foi bem-sucedida. Para essa análise, a razão entre  $\text{Ge}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  foi calculada, bem como as frações Ge/P e Al/P. Lítio não foi considerado pois não é detectável por essa técnica, assim como o oxigênio, que, por estar sempre presente nas análises, não é quantificado de maneira precisa. A Tabela 5.1 mostra um resumo geral das frações calculadas para esses elementos investigados.

Tabela 5.1: Cálculo das razões entre íons que compõe a estrutura do LAGP.

Átomos	Razão Nominal	N1C3	N2C3	N3C3	N1C4	N2C4	N3C4
Ge/Al	3,00	3,54 ± 0,05	3,37 ± 0,16	3,23 ± 0,14	3,63 ± 0,26	3,10 ± 0,33	3,23 ± 0,25
Ge/P	0,50	0,44 ± 0,03	0,55 ± 0,07	0,44 ± 0,05	0,58 ± 0,02	0,54 ± 0,02	0,59 ± 0,03
Al/P	0,17	0,12 ± 0,01	0,17 ± 0,03	0,13 ± 0,01	0,16 ± 0,02	0,18 ± 0,02	0,185 ± 0,004

Nota-se que, em sua grande maioria, a fração Ge/Al, cujo valor ideal é 3, se mantém relativamente próxima a esse valor, mostrando uma boa incorporação de Al na estrutura para todas as condições de tratamento térmico. A exceção é na condição da N1C3 e N1C4, onde ambas apresentam uma fração maior de Ge/Al, que está de acordo com o observado no DRX, onde a fase secundária  $\text{GeO}_2$  possui um pico de maior intensidade do que o esperado. Isso pode ser resultado de uma incorporação de Al não ideal, resultando numa maior fração de Ge no material. Tal resultado sugere que o tratamento térmico de nucleação por 1 hora em 513 °C não é o ideal para a estequiometria desejada. As outras frações, tanto Ge/P quanto Al/P, com frações ideais sendo 0,5 e 0,17, respectivamente, possuem valores muito próximos aos ideais, também indicando que a incorporação de Al e a razão estequiométrica entre esses elementos se manteve durante o processo de fusão do vidro e da síntese da vitrocerâmica.

Os erros dessas medidas, que também são mostrados na Tabela 5.1, foram obtidos diretamente do software da análise EDS feita no microscópio eletrônico

de varredura.

### 5.2.1 Caracterização da densidade e condutividade iônica do LAGP

Outra importante propriedade a ser caracterizada é a densidade das vitrocerâmicas obtidas nas diferentes condições de tratamento térmico. A Figura 5.5 ilustra a densidade obtida pelo método do princípio de Arquimedes para as seis condições de tratamento térmico de cristalização, além da densidade do vidro precursor (G).

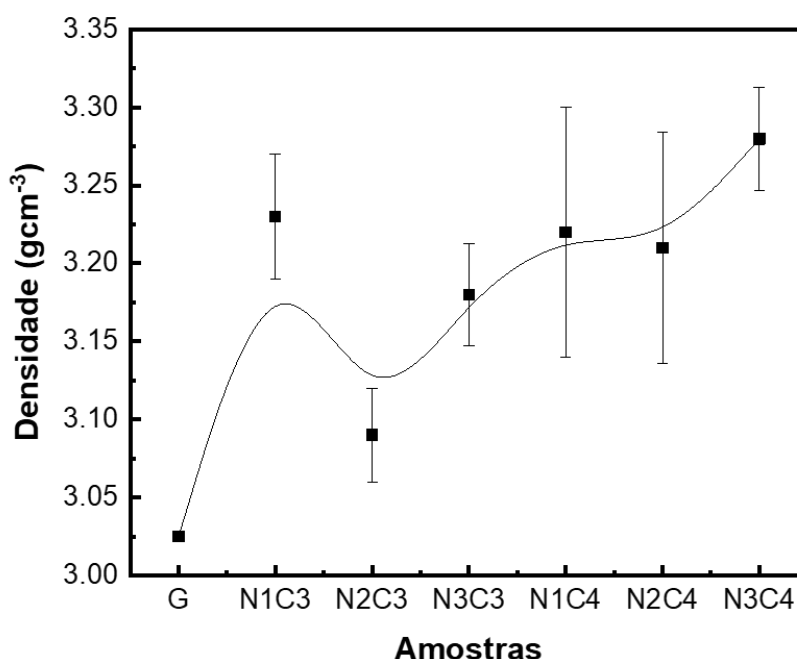


Figura 5.5: Diagrama da densidade média de três medidas de diferentes amostras para todas as condições estudadas.

Da Figura 5.5 nota-se primeiramente que a densidade do vidro precursor, representada por G, é de  $3,02 \text{ g/cm}^3$ , que está de acordo com o apresentado na literatura ( $3,00 \text{ g/cm}^3$ ) [70]. Além disso, nota-se que todas as condições estudadas na cristalização do LAGP obtiveram valores acima de 90 % da densidade teórica, que é um valor interessante. A densidade teórica obtida via refinamento de Rietveld foi de  $3,42 \text{ g/cm}^3$ , e está de acordo com resultados obtidos na literatura [70, 71].

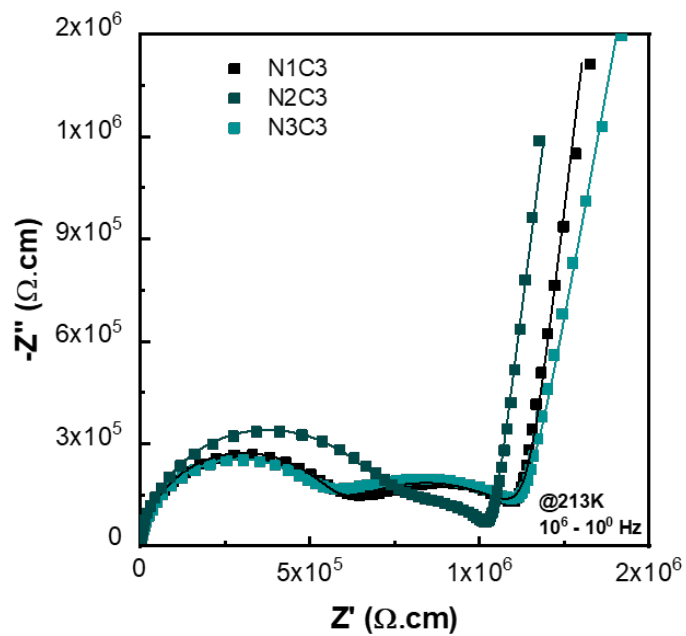
No entanto, nota-se que a amostra N2C3 (duas horas de nucleação e três horas de crescimento) teve uma densidade média abaixo das outras condições.

Nenhuma quantidade de fase secundária significativa é observada nessa condição, via DRX, mostrado na Figura 5.2, que indique uma causa da queda da densidade ser tão acentuada, então ainda é algo que pode ser motivo de futura investigação. Observa-se que a maioria das condições estudadas apresenta uma densidade média semelhante, em torno de  $3,17 \text{ g/cm}^3$ , correspondendo a 93% da densidade teórica. Há indícios de uma possível tendência de aumento da densidade com a progressão do tratamento térmico. A amostra N3C4 apresenta a maior densidade média entre as estudadas, embora essa variação permaneça dentro da margem de erro estimada.

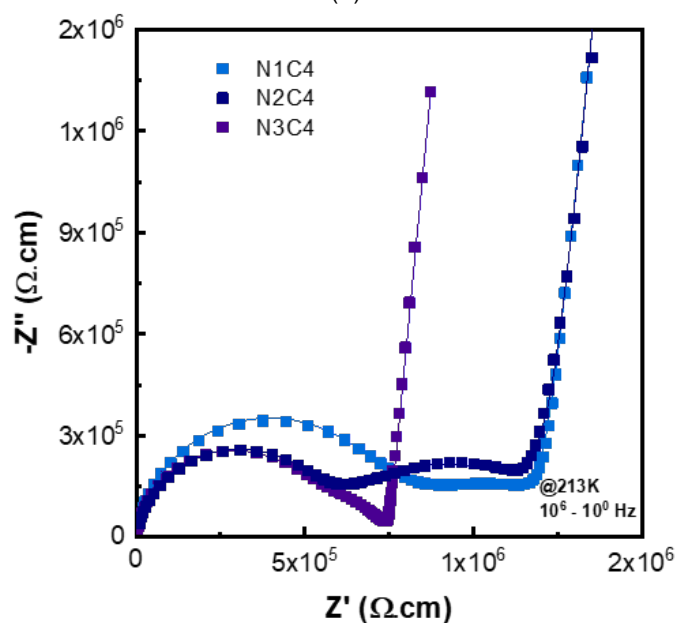
Com o difratograma e as densidades de cada uma das condições, o passo seguinte foi a medida da principal propriedade desses materiais, a condutividade iônica.

A Figura 5.6 mostra o diagrama de Nyquist em 213K para cada uma das 6 amostras do estudo de cristalização, onde são divididas conforme os tempos de cristalização. Mais dados sobre os diagramas de Nyquist estão mostrados no Apêndice 7, incluindo a capacitância referente ao fitting por circuito equivalente.

A Figura 5.6, mostra que a contribuição do grão e contorno de grão para a condutividade iônica é diferente para cada uma das condições, apesar de todas elas possuírem valores totais de resistividade próximos. O maior destaque entre as condições estudadas é da amostra N3C4, cuja curva no plano complexo da impedância mostra uma contribuição menor do contorno de grão, o que reflete na maior condutividade iônica decorrente, provavelmente, da maior densidade entre todas as amostras estudadas. De modo geral, as amostras submetidas a etapa de cristalização de 4 horas (C4), possuem uma resistividade total levemente menor que as amostras com tempo de cristalização de 3 horas (C3), indicando maior condutividade iônica resultante do aumento do tempo de crescimento de cristais de 3 para 4 horas. É importante notar que, na maioria das condições estudadas, as contribuições do grão e do contorno de grão, representadas pelos semicírculos em altas e baixas frequências, respectivamente, são bastante similares. Isso sugere que a variação no tempo de nucleação, seguida por períodos prolongados de crescimento, tem um impacto limitado na microestrutura do material.



(a)



(b)

Figura 5.6: Diagramas de Nyquist típicos de amostras vitrocerâmicas. Medida feita a 213K para observação completa de ambos os semicírculos, mostrando (a) amostras cristalizadas durante 3 horas; (b) amostras cristalizadas durante 4 horas. Mais dados sobre os diagramas de Nyquist estão mostrados no Apêndice 7

Os resultados indicados pelos diagramas de Nyquist também podem ser expressos pelo diagrama de bode, onde as mesmas informações, de resistividade total, por exemplo, podem ser obtidas de maneira direta. Para exemplificar, a Figura 5.7 mostra o diagrama de bode para todas as condições de cristalização do LAGP, e o platô para o módulo de  $Z$  ( $|Z|$ ) pode ser lido como a resistividade total da amostra.

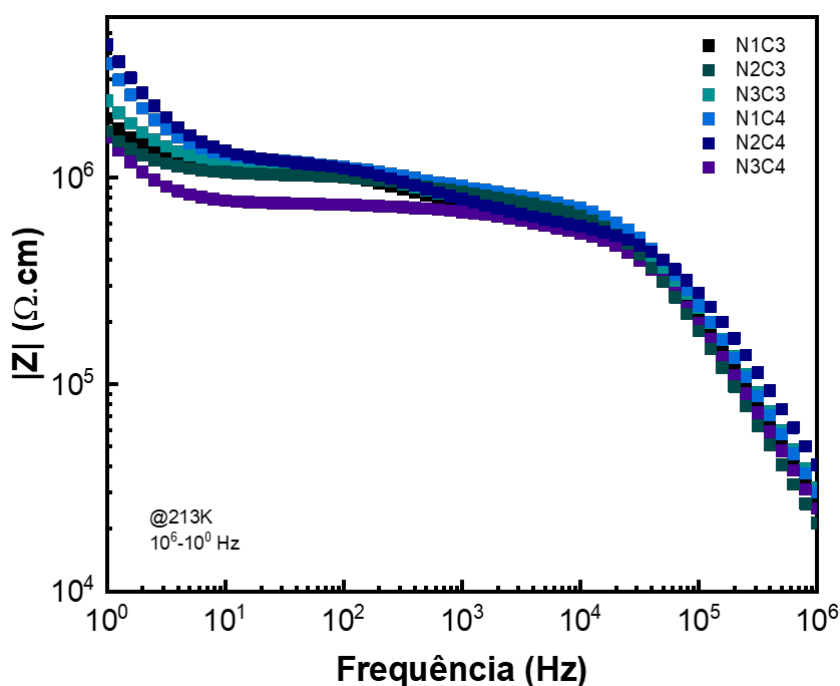


Figura 5.7: Diagrama de Bode para as condições de cristalização do LAGP.

Já a Figura 5.8 mostra o diagrama de Nyquist para o vidro precursor e para cada uma das condições estudadas em temperatura ambiente (303K), de onde as condutividades iônicas apresentadas na Tabela 5.2 foram calculadas. Nessa temperatura, devido à elevada condutividade iônica do material, apenas um semicírculo é observado, representativo do contorno de grão (maiores capacitâncias), visto que o semicírculo do grão (altas frequências) só é observável em baixas temperaturas.

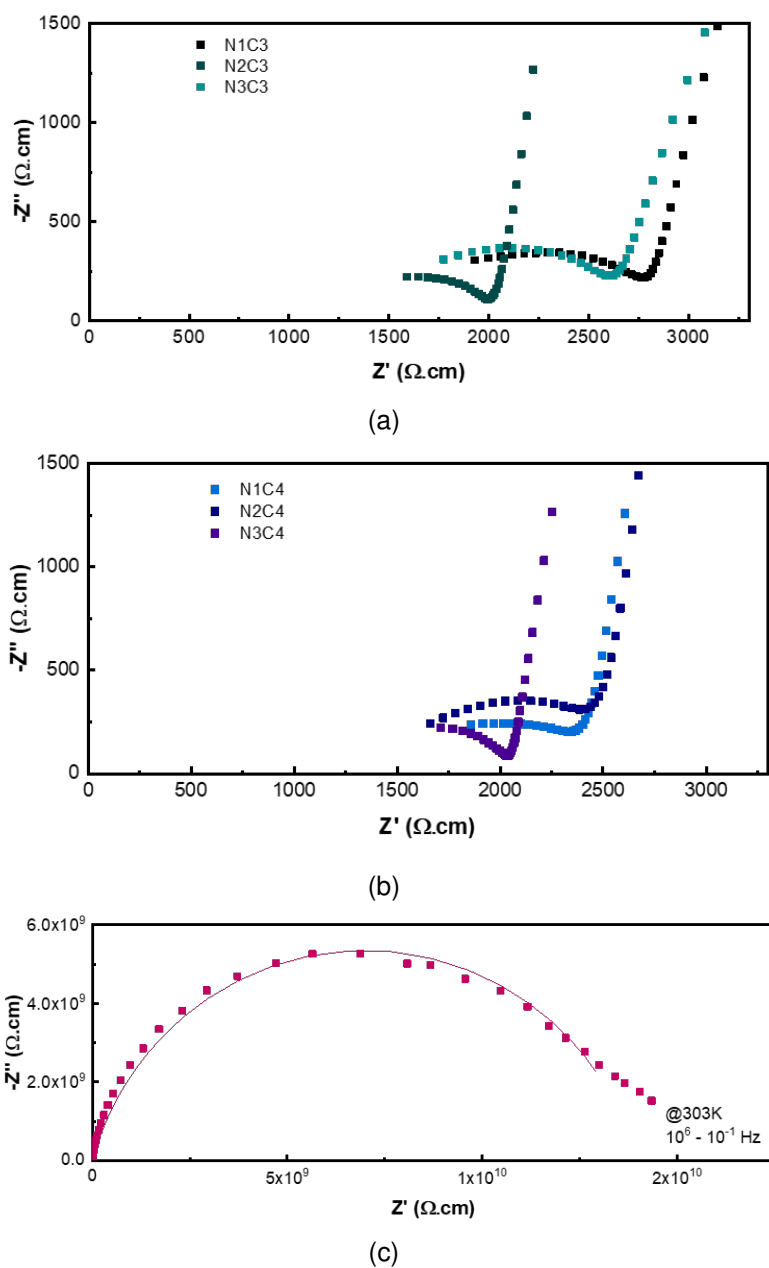


Figura 5.8: Diagramas de Nyquist do LAGP, mostrando (a) amostras cristalizadas durante 3 horas e (b) amostras cristalizadas durante 4 horas e (c) vidro precursor. Medidas feitas em 303K para determinar a condutividade iônica total em temperatura ambiente das amostras

Dos diagramas de Nyquist mostrados na Figura 5.8, pode-se calcular os valores das condutividades iônicas tanto do vidro precursor ( $G$ ) quanto de cada condição à temperatura ambiente (303 K). A Tabela 5.2 mostra a relação entre as densidades e condutividades iônicas do vidro e de cada uma das amostras das seis condições estudadas. Nota-se que, de maneira geral, quando maior a

Tabela 5.2: Densidades e condutividade iônica obtidas para as diferentes condições de cristalização do LAGP. Os erros obtidos representam o desvio padrão das médias para cada condição.

	G12	N1C3	N2C3	N3C3	N1C4	N2C4	N3C4
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	3,02 ± 0,01	3,23 ± 0,04	3,09 ± 0,03	3,17 ± 0,03	3,22 ± 0,08	3,21 ± 0,07	3,28 ± 0,03
$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> ) (303K)	6.10 <sup>-11</sup> ± 1.10 <sup>-11</sup>	2.10 <sup>-4</sup> ± 1.10 <sup>-4</sup>	3.10 <sup>-4</sup> ± 2.10 <sup>-4</sup>	2,5.10 <sup>-4</sup> ± 9.10 <sup>-5</sup>	3.10 <sup>-4</sup> ± 2.10 <sup>-4</sup>	4.10 <sup>-4</sup> ± 1.10 <sup>-4</sup>	4,4.10 <sup>-4</sup> ± 8.10 <sup>-5</sup>

densidade, maior também a condutividade iônica, implicando em uma correlação entre as duas propriedades.

Quando comparam-se as densidades com as condutividades iônicas, como na Figura 5.9, que mostra a relação densidade versus condutividade para as médias calculadas e indicadas na Tabela 5.2, a amostra que possui melhor desempenho é a amostra N3C4. Para essa condição de tratamento térmico, foram obtidas as maiores densidades e condutividades iônicas médias.

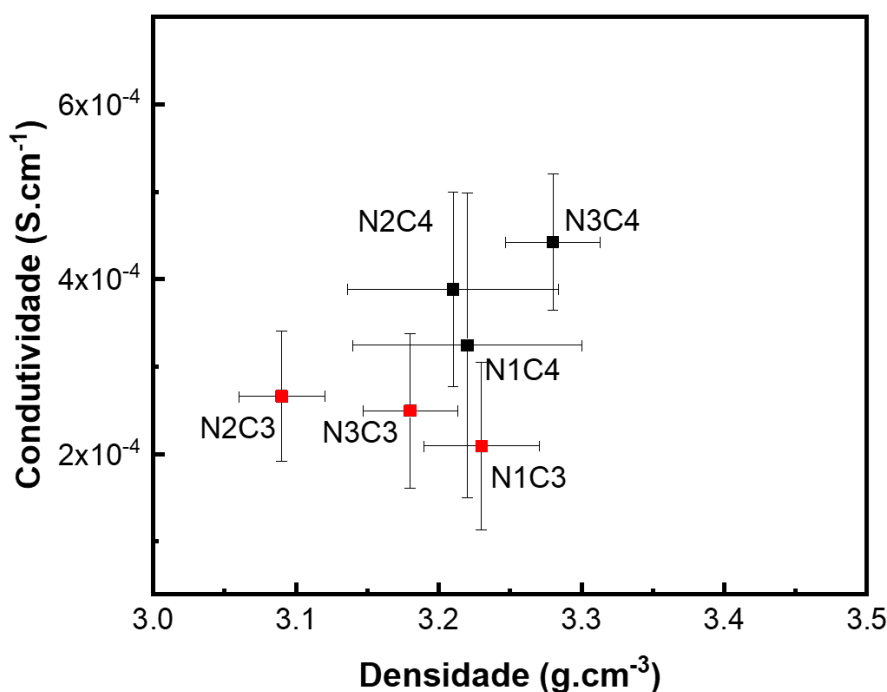


Figura 5.9: Diagrama da densidade média versus condutividade média para as amostras de todas as condições estudadas.

Visando calcular a energia de ativação de condução de cada uma das amos-

tras, foram traçadas as curvas de Arrhenius para as amostras cristalizadas nas diferentes condições já citadas. As curvas estão representadas na Figura 5.10.

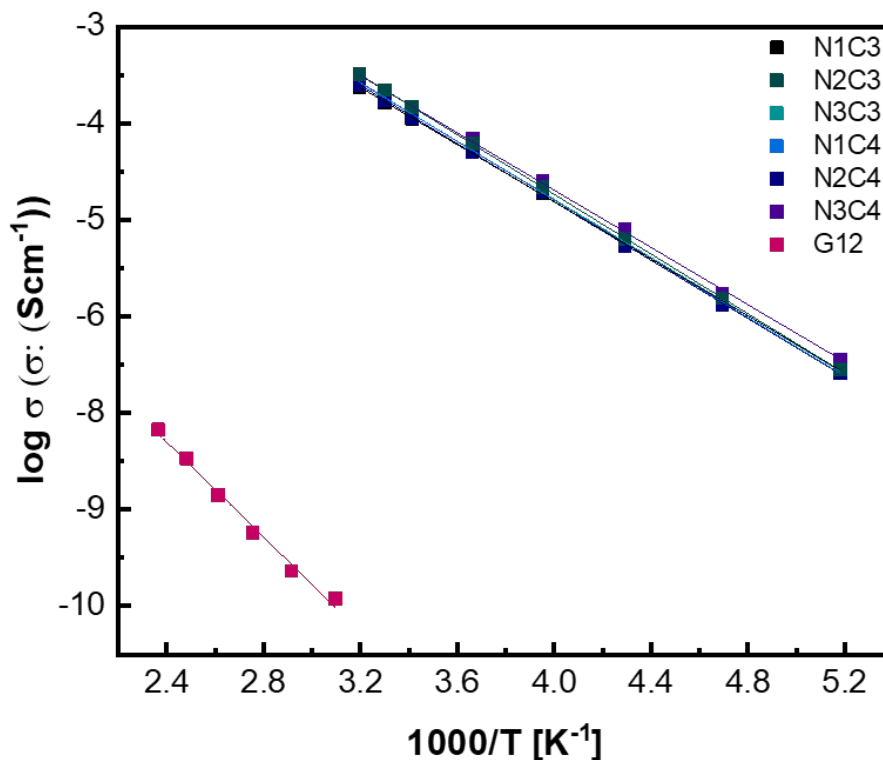


Figura 5.10: Curvas de Arrhenius da condutividade iônica do vidro, medida na faixa de temperatura de 30 °C até 150 °C e das amostras cristalizadas, medidas em temperaturas de -80 °C a 40 °C.

A energia de ativação ( $E_a$ ) da condutividade iônica é obtida através do coeficiente angular da regressão linear de cada uma das retas, de acordo com a equação 5.1:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{K_b T}\right) \text{ ou } \log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{E_a}{K_b T} \ln e \frac{1}{2,3026} \quad (5.1)$$

onde  $-\frac{E_a}{K_b T} \log e = \text{coeficiente angular}$ .

O coeficiente angular é dado pela regressão linear dos pontos experimentais usando a Equação 5.1. O ajuste das retas para esse ajuste é mostrado posteriormente na Tabela 5.4, de acordo com o valor de  $R^2$ . Nota-se que os ajustes lineares são bastante precisos, indicado por valores de  $R^2$  muito próximo a 1. Utilizando-se do coeficiente angular da reta fornecido pela regressão linear, obteve-se os valores da  $E_a$  para cada uma das condições estudadas das

amostras, mostradas na Figura 5.11.

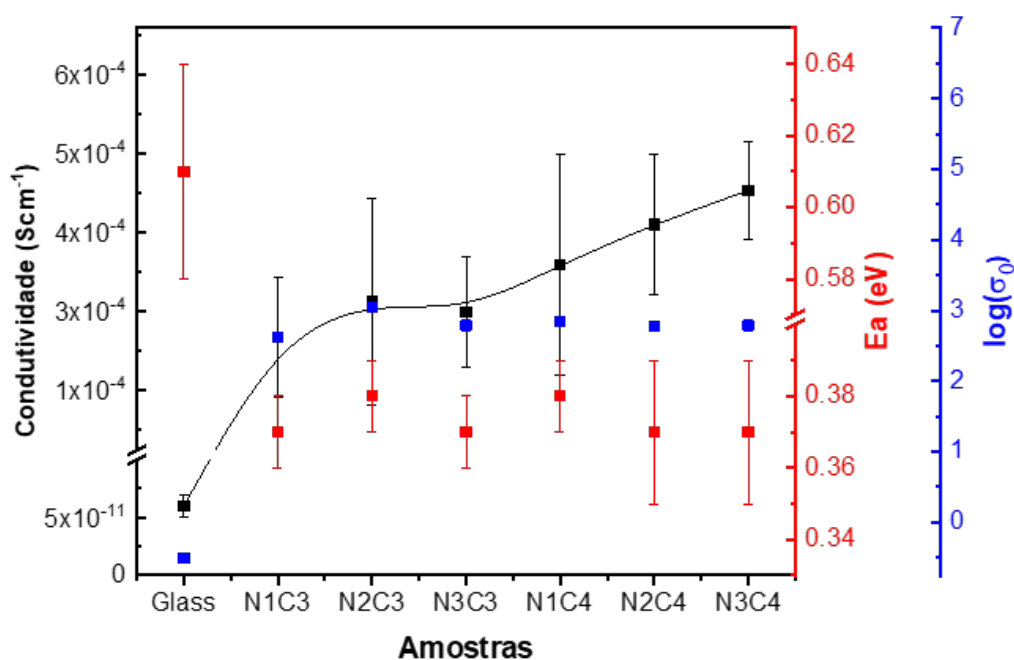


Figura 5.11: Energia de ativação do vidro e das amostras cristalizadas em tratamento térmico duplo mantendo as amostras dentro do forno durante o aquecimento de  $T_g$  até  $800^\circ\text{C}$ .

Nota-se que os valores de energia de ativação obtidos nesse trabalho estão de acordo com os valores obtidos na literatura, e correspondem à condutividade iônica de lítio, como o esperado [69]. De acordo com a Figura 5.11, nota-se que as energias de ativação para todas as amostras estão dentro do erro, variando entre 0,37 eV e 0,38 eV. Além dos valores das condutividades iônicas e das energias de ativação, o fator pré-exponencial da equação 5.1 foi calculado. Esse fator, que espera-se ser entre 2 e 3 para vitrocerâmicas condutoras iônicas de lítio, indica que todos os valores estão dentro do esperado. Observa-se que, quando a energia de ativação diminui, a condutividade aumenta, pois o fator pré-exponencial não tem variação significativa [72].

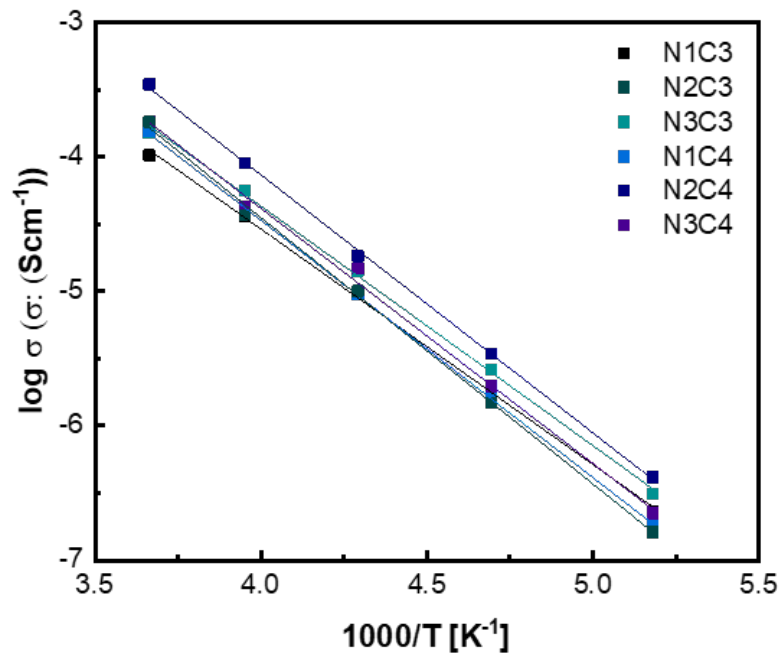
Para o vidro, obteve-se uma condutividade iônica, indicada na Tabela 5.2, de  $6 \cdot 10^{-11} \text{ Scm}^{-1}$ , que está de acordo com valores da literatura para a mesma composição estudada nesse trabalho [73]. Há também, na literatura, valores de condutividade iônica para o vidro precursor da ordem de  $10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ , tanto quanto de  $10^{-11} \text{ Scm}^{-1}$  [18]. No entanto, o valor da energia de ativação obtido,

de 0,63 eV, está abaixo do valor indicado na literatura, que gira em torno de 0,83 eV. Isso pode estar relacionado com uma possível cristalização indesejada durante o processo de síntese do vidro, incluindo o recozimento. Vale ressaltar que as condutividades iônicas obtida para as amostras cristalizadas estão todas de acordo com o esperado e indicadas na literatura, com resultados que variam de  $1 \cdot 10^{-4}$  até  $7 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  [74, 75].

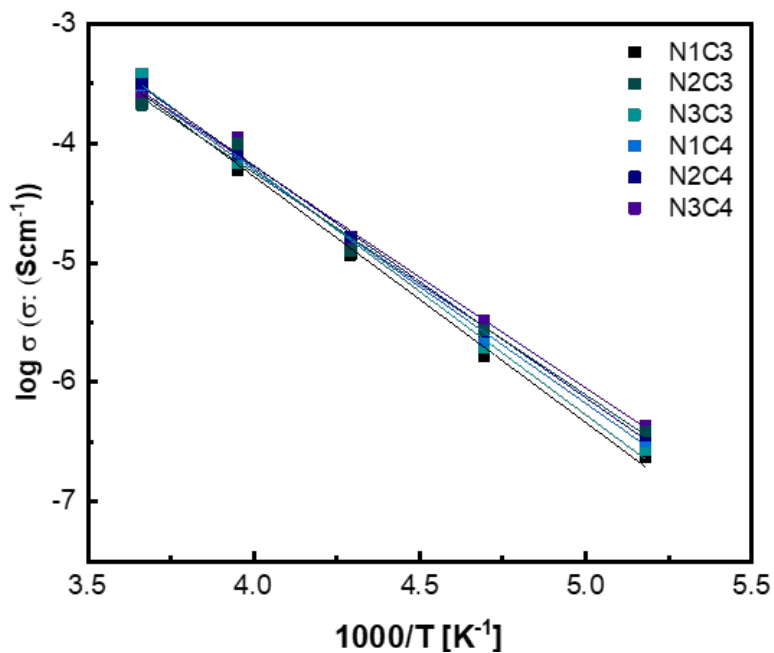
Para explorar mais o comportamento tanto do grão (G) quanto do contorno de grão (GB) desses materiais, foram plotadas as curvas de Arrhenius separadamente para G e GB, uma vez que as medidas em baixa temperatura permitem a observação dos dois semicírculos e, portanto, o ajuste dos pontos por circuito equivalente e cálculo das respectivas condutividades através da equação 5.1. A Figura 5.12 mostra as curvas de Arrhenius para G e GB para todas as condições de cristalização.

Nota-se que a contribuição do grão é bastante similar para todas as amostras, indicando que a condutividade do grão independe da condição de cristalização e também que a fase do material é a mesma. A mesma observação pode ser realizada para o contorno de grão que, na maioria das vezes, age como uma barreira resistiva e diminui a condutividade iônica do material.

Nota-se também, especialmente no comportamento da curva de Arrhenius para o contorno de grão, que há uma mudança na inclinação para temperaturas mais altas, que pode ser devido a erro de fitting do software Zview, visto que os semicírculos referentes ao grão e contorno de grão só puderam ser observados até 273 K, com separação. Uma ilustração dessa diferença pode ser observada na diferença dos diagramas de Nyquist mostrados nas Figuras 5.6 e 5.8, onde os semicírculos completos são observados a 213K, na Figura 5.6, enquanto na Figura 5.8, os semicírculos do grão não são observáveis, e os semicírculos em baixas frequências, referente ao contorno de grão, são observados incompletos. Assim, acima dos 273 K, não foi possível obter os dados separados para as duas contribuições (grão e contorno de grão), então uma extrapolação foi necessária, feita pelo software ZView. A Tabela 5.3 apresenta os valores de energia de ativação obtidos das curvas de Arrhenius para grão e contorno de grão, indicados



(a) Curva de Arrhenius referente a contribuição do grão para cada uma das condições estudadas.



(b) Curva de Arrhenius referente a contribuição do contorno de grão para cada uma das condições estudadas.

Figura 5.12: Curvas de Arrhenius da contribuição tanto do grão (a) quanto do contorno de grão (b), obtidas via condutividade calculada pelo diagrama de Nyquist em baixas temperaturas, onde ambos os semicírculos são observados.

como  $E_{ag}$ ,  $E_{agb}$ , respectivamente.

Tabela 5.3: Energias de ativação para grão e contorno de grão para todas as condições estudadas.

Amostras	N1C3	N2C3	N3C3	N1C4	N2C4	N3C4
$E_{ag}$ (eV)	0,35 ± 0,01	0,39 ± 0,01	0,35 ± 0,01	0,38 ± 0,01	0,38 ± 0,01	0,38 ± 0,01
$E_{agb}$ (eV)	0,41 ± 0,01	0,37 ± 0,02	0,41 ± 0,01	0,39 ± 0,01	0,39 ± 0,01	0,37 ± 0,02

A energia de ativação varia entre grão e contorno de grão, para cada condição, na qual as amostras com as menores contribuições do contorno de grão no diagrama de Nyquist também possuem as menores energias de ativação para a condutividade iônica no contorno de grão. As energias de ativação observadas estão de acordo com o esperado para um condutor iônico de lítio, entre 0,3 e 0,4 eV [60]. As regressões lineares dos dados experimentais para grão e contorno de grão resultam em um coeficiente de correlação que não é tão próximo de 1 quanto quando leva-se em conta as duas contribuições juntas. Os valores mostrados na Tabela 5.3 para a energia de ativação foram calculados pela regressão linear de cinco pontos experimentais, até a temperatura de 273 K. Acima dessa temperatura, faltam pontos experimentais para altas frequências, ou seja, não é possível determinar com precisão as resistências de cada uma das contribuições, sendo necessária uma extrapolação e, por isso, apenas dados em baixas temperaturas foram utilizados.

Para resumir, os resultados para cada condição investigada estão mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Densidades, condutividade iônica e energia de ativação total obtidas para as diferentes condições de cristalização do LAGP em tratamento térmico duplo, mantendo as amostras dentro do forno durante o aquecimento de  $T_g$  até 800 °C.

Amostras	G12	N1C3	N2C3	N3C3	N1C4	N2C4	N3C4
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	3,02 ± 0,01	3,23 ± 0,04	3,09 ± 0,03	3,17 ± 0,03	3,22 ± 0,08	3,21 ± 0,07	3,28 ± 0,03
$\sigma$ (Scm <sup>-1</sup> ) (303K)	6.10 <sup>-11</sup> ± 1.10 <sup>-11</sup>	2.10 <sup>-4</sup> ± 1.10 <sup>-4</sup>	3.10 <sup>-4</sup> ± 2.10 <sup>-4</sup>	2,5.10 <sup>-4</sup> ± 9.10 <sup>-5</sup>	3.10 <sup>-4</sup> ± 2.10 <sup>-4</sup>	4.10 <sup>-4</sup> ± 1.10 <sup>-4</sup>	4,4.10 <sup>-4</sup> ± 8.10 <sup>-5</sup>
$E_a$ (eV)	0,63 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,38 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,38 ± 0,01	0,37 ± 0,02	0,37 ± 0,02
$\sigma_0$	-0,5	2,62	3,04	2,79	2,85	2,77	2,79
$R^2$ Ar- rhenius	0,99082	0,99981	0,99995	0,9998	0,99977	0,99976	0,99933

Por conta dos resultados discutidos e da combinação de elevada densidade e elevada condutividade iônica, a condição N3C4 é a mais propícia para a cristalização das membranas LAGP, contendo as melhores propriedades com os menores desvios possíveis.

### 5.3 Testes eletroquímicos para extração de lítio

Após o estudo das diferentes condições de cristalização, buscou-se obter o LAGP no tamanho desejado para uso como a membrana de recuperação de lítio. A Figura 5.13 mostra tanto o LAGP vítreo quanto o LAGP vitrocerâmico para uso como membrana, com dimensões de aproximadamente 25 mm de diâmetro. Nesse trabalho, a membrana utilizada possuía uma espessura de 1,37 mm e massa de 2,2614 g. Com a obtenção desses materiais, foi possível utilizar a célula eletroquímica em H e realizar os testes de recuperação de lítio.

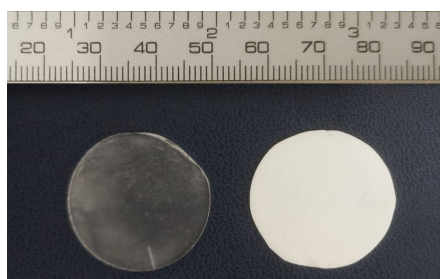
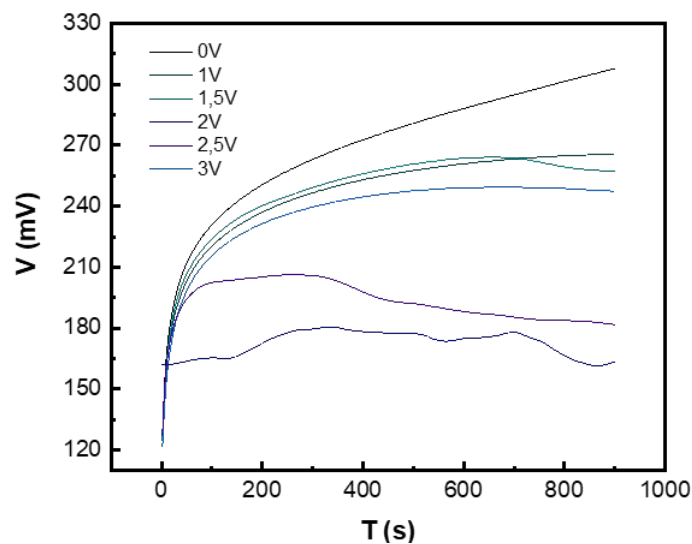
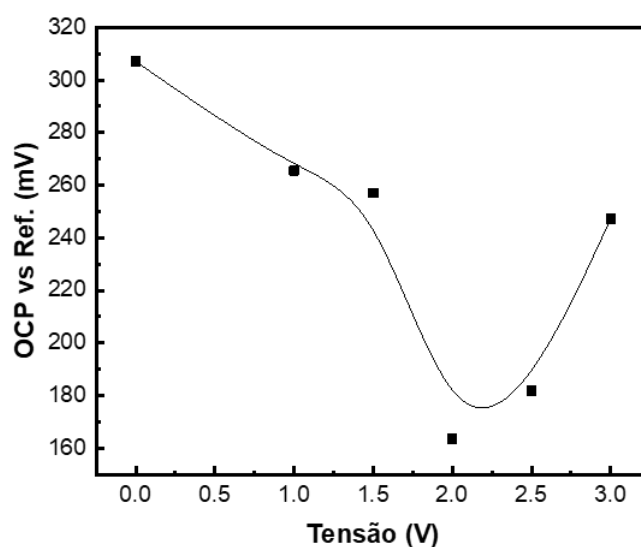


Figura 5.13: LAGP vítreo e vitrocerâmico, respectivamente, em que a vitrocerâmica foi utilizada como membrana para recuperação de lítio.

A Figura 5.14 mostra as curvas de OCP para as diferentes tensões externas aplicadas e o comportamento do OCP com a evolução das tensões.



(a)



(b)

Figura 5.14: (a) Resultados do experimento de OCP (*open circuit potential*) para diferentes tensões estudadas para a eletrodialise; (b) Comportamento do OCP medido sob diferente tensões de acordo com o aumento dessas tensões externas.

Nota-se uma queda brusca até 2 V, que volta a subir levemente em 2,5 V e aumenta consideravelmente em 3 V. Nesse contexto, o OCP foi medido pois ele indica o tempo de estabilização da superfície do eletrodo de trabalho e, quanto menor o tempo de estabilização do OCP, maior é a concentração de espécies iônicas na solução. Da Figura 5.14a, nota-se que o tempo de estabilização do

OCP varia entre as diferentes tensões externas aplicadas, sendo que em 0 V, após os 15 minutos de experimento, o OCP ainda não havia estabilizado. Para 2 e 2,5 V, o tempo de estabilização é muito menor, o que indica uma maior concentração de íons na solução de recuperação e, portanto, mobilidade, de espécies iônicas na solução [76]. Isso pode ser observado pelas tensões medidas após 100 e 800 segundos, que estão mostradas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Valores de OCP obtidos em 100 e 800 segundos, mostrando a variação desses valores no decorrer do experimentos.

Tensão	OCP (mV) 100 s	OCP (mV) 800 s	$\Delta$ OCP (mV)
0V	230,5	301,4	70,9
1V	220	264,8	44,8
1,5V	223,6	259,3	35,7
2V	165,3	166,5	1,2
2,5V	202,4	183,8	-18,6
3V	215,8	248,7	32,9

As Figuras 5.15a e 5.15b mostram o resultado obtido das medidas de resistência a polarização para as mesmas condições indicadas para o OCP.

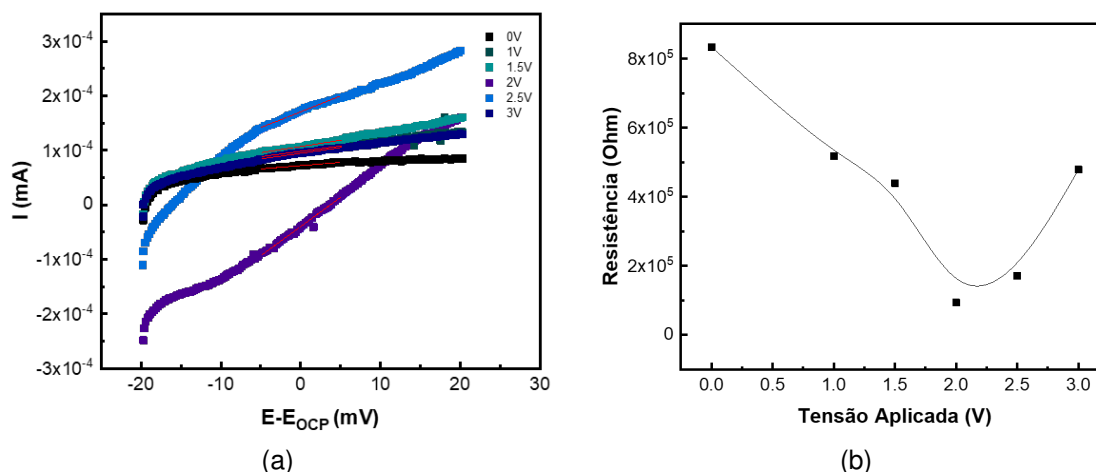


Figura 5.15: (a) Curvas  $V \times I$  obtidas experimentalmente cuja a inclinação da reta na região destacada resulta no valor da resistência da solução; (b) Comportamento da resistência à polarização para diferentes condições de tensão aplicada, calculadas a partir da Figura 5.15a, para se realizar experimentos de eletrodialise.

Nota-se que, o comportamento das duas propriedades é parecido, com valores mínimos em 2V. A Figura 5.16 visa comparar os resultados obtidos de OCP

e resistência à polarização, e investigar possíveis relações nos seus comportamentos.

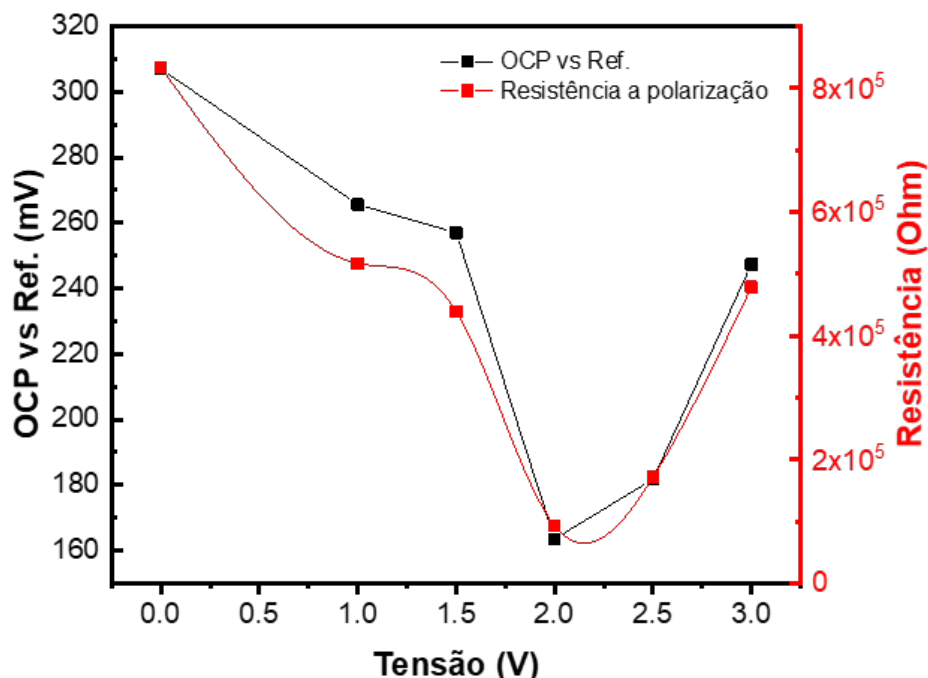


Figura 5.16: Resultados dos experimentos de OCP e resistência a polarização em função da tensão, visando correlacionar, qualitativamente, a melhor tensão para extração de lítio.

Na Figura 5.16 nota-se que as duas propriedades medidas possuem um comportamento semelhante em função da tensão. Em 0 V, condição semelhante ao processo da diálise, visto que não há nenhuma tensão externa aplicada aos eletrodos, tanto a resistência da solução quanto o OCP possuem os valores mais elevados. Conforme a tensão aumenta, ambos os indicadores caem, o que está de acordo com o esperado, visto que espera-se uma maior concentração de íons na solução de recuperação. Esse comportamento se segue até os 2 V e, novamente, ambos os indicadores voltam a subir para as tensões de 2,5 e 3 V. Com isso, a provável condição ideal seria quando o sistema é submetido a uma tensão de 2 V. Esse valor está de acordo com o que a literatura apresenta como sendo o ideal para um sistema similar ao usado nesse trabalho [12, 41]. Até 2 V, a eficiência Faradaica do sistema é muito próxima de 100%, indicando um número de transferência de lítio próximo de 1, o que sugere que, na prática, apenas  $\text{Li}^+$  permeia a membrana. Além disso, observa-se um sobrepotencial e um desvio

do comportamento ideal do sistema em tensões acima de 2 V, o que corrobora os resultados obtidos de OCP e resistência à polarização, com um aumento das duas propriedades eletroquímicas quando a tensão é de 2,5V. Isso ocorre devido à diminuição da eficiência faradaica acima de 2 V num sistema como o utilizado nesse trabalho, ilustrando um número de transferência de lítio bem abaixo de 1. Com o aumento da tensão externa aplicada, a razão entre o lítio transferido por unidade de energia fornecida cai rapidamente até 2 ordens de grandeza, indicando um processo pouco eficiente e um número de transferência de lítio bem abaixo de 1 [7, 41].

Com a noção de que as duas condições que apresentaram os melhores comportamentos para os indicadores foram 2 e 2,5 V, a caracterização das soluções de recuperação de 0,1 M LiCl foi feita via técnica de ICP-OES, após 2 horas de extração, em que as concentrações de lítio obtidas foram de 64 e 60 ppm, respectivamente, para 2 e 2,5 V. Isso está de acordo com os comportamentos tanto do OCP quanto da resistência a polarização nessas condições, mostrados na Figura 5.16, onde ambos atingiram seus mínimos em 2 V, indicando a melhor condição para extração de lítio.

Uma das principais propriedades quando se fala na recuperação de lítio é a taxa de extração, dada em  $\frac{g}{m^2h}$ , e calculada pela equação 5.2, onde  $m$  é a massa referente ao  $Li^+$  recuperado, descontada da massa de lítio já contida previamente na solução,  $A$  é a área da membrana e  $t$  o tempo, em horas, do processo de extração. Para esse trabalho, a taxa de recuperação de lítio com uma tensão externa aplicada ao sistema de 2V é de  $13,16 \frac{g}{m^2h}$ , valor superior ao encontrado na literatura, que traz valor de  $3,01 \frac{g}{m^2h}$  para um sistema similar, usando uma membrana de LLTO, com tensão externa aplicada de 2 V e soluções de alimentação e recuperação de 1 M LiOH e  $10^{-3}$  M LiOH, respectivamente [77]. Essa taxa obtida indica que o LAGP é promissor e deve ser explorado ainda mais como uma membrana de recuperação de lítio.

O valor obtido, acima do encontrado da literatura, também pode ser explicado pela solução de recuperação ser uma solução que já contém lítio, ou seja, não é apenas água deionizada, que é extremamente resistiva, e torna o sistema

todo muito resistivo. Com a presença de íons de lítio nos dois compartimentos da célula, a circulação e aceleração dos íons devido ao campo elétrico externo aplicado é mais efetiva, permitindo uma maior taxa de recuperação.

$$\nu = \frac{m}{A * t} \quad (5.2)$$

Com esse resultado, o sistema foi montado para que a extração de lítio da água do mar, coletada em Santos-SP, pudesse ser realizada, durante 24 horas e sob tensão externa aplicada de 2 V. Os resultados para o OCP e resistência à polarização durante o experimento estão mostrados na Figura 5.17, na qual nota-se uma queda drástica em ambas as propriedades para as horas iniciais do experimento.

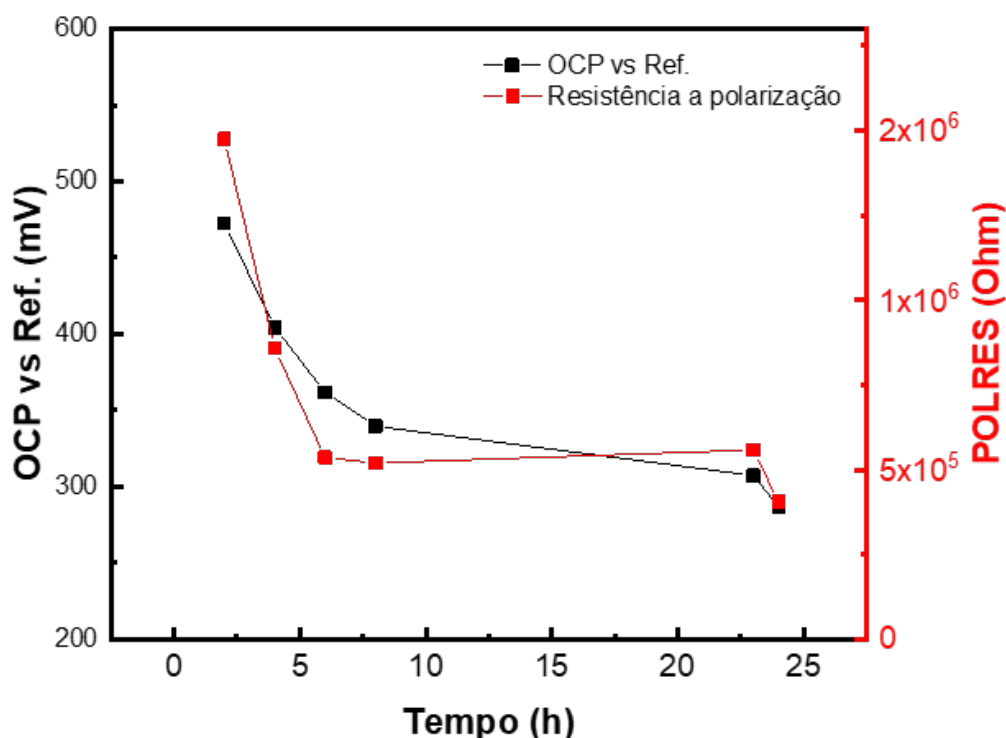


Figura 5.17: Evolução do OCP e da resistência à polarização na solução de recuperação durante as 24 horas de extração de lítio tendo como solução de alimentação a água do mar coletada em Santos-SP e água deionizada como a solução de recuperação.

Esses resultados indicam a presença de íons na solução de recuperação, visto que inicialmente a solução era água deionizada. Visando quantificar esses

íons, novas análises químicas por ICP-OES foram realizadas, tanto na solução de alimentação, que é a água do mar, coletada em Santos-SP, quanto na solução de recuperação. Os resultados da quantificação via ICP-OES estão mostrados na Tabela 5.6. Vale ressaltar que, como a seletividade do lítio frente ao sódio é mais crítica, devido às características químicas e à diferença de concentração, apenas esses dois íons foram estudados nesse trabalho.

Tabela 5.6: Quantificação de íons na solução de alimentação (água do mar) e de recuperação (água deionizada).

Íons	Solução inicial de alimentação (ppm)	Solução de recuperação após 24 hs (ppm)
Na <sup>+</sup>	8.902 ± 60	87 ± 3
Li <sup>+</sup>	0,116 ± 0,002	0,864 ± 0,003

Da Tabela 5.6 nota-se um acréscimo de quase 8 vezes na concentração de lítio na solução de recuperação, assim como uma concentração de sódio 100 vezes menor do que na solução inicial. Com isso, pode-se constatar que, sendo o LAGP um condutor iônico de lítio, ele realmente consegue bloquear parcialmente a passagem de Na<sup>+</sup> para a solução de recuperação, mesmo este estando em concentrações superiores. Apesar de ainda poder ser detectado, a diminuição drástica da concentração de Na<sup>+</sup> é essencial para o enriquecimento de Li<sup>+</sup> utilizando ED. Vale ressaltar que a espessura é um fator importante para uma melhor performance da membrana, já que a difusão dos íons é otimizada quanto menor a espessura. Como nesse trabalho, a membrana utilizada tinha 1,37 mm de espessura, sendo uma membrana considerada grossa, ainda há como melhorar a performance do sistema diminuindo sua espessura [8].

No entanto, como o volume utilizado durante o experimento foi igual para a solução de alimentação e recuperação, o aumento drástico na concentração de lítio não é justificável, visto que a disponibilidade, da solução de alimentação, se limita a 0,116 ppm, como mostrado na tabela 5.6. Portanto, esse aumento, que representa 0,748 ppm, pode ter origem no lítio da membrana de LAGP utilizada, que sofreu lixiviação durante o experimento. No entanto, isso não foi investigado neste trabalho e deve ser explorado futuramente.

De maneira geral os resultados mostram o potencial do LAGP vitrocerâmico para aplicações em membrana para seletividade iônica de lítio, especialmente devido à grande diminuição da concentração de íons de  $\text{Na}^+$ , quando usa-se a água do mar como solução de alimentação. A água do mar oferece diversos desafios extras, por conta da concentração de íons quimicamente parecidos com o lítio ser muito elevada, quando comparado com o próprio lítio. Para soluções mais concentradas, a recuperação de lítio é bem mais acelerada, como observado nesse trabalho, onde em apenas 2 horas, para soluções de 1 M e 0,1 M como alimentação e recuperação, respectivamente, a concentração de lítio recuperada foi de até 64 ppm, sob tensão externa de 2 V. Além disso, vale ressaltar que as salmouras, principal fonte de lítio de soluções aquosas que são exploradas atualmente de modo industrial, possuem uma alta concentração, geralmente variando entre 100 e 1000 ppm, três ou quatro ordens de grandeza maior que a concentração de lítio na água do mar. Com isso, imagina-se que, para soluções de alimentação como essas, utilizar eletrólitos sólidos condutores superiônicos de lítio como membrana de recuperação de lítio pelo método da ED pode oferecer ainda mais vantagens a curto prazo, com grande perspectiva para a recuperação de lítio da água do mar [2, 5].

Esse trabalho mostrou a síntese de uma membrana totalmente vitrocerâmica com 25 mm de diâmetro, com propriedades ideais para aplicação como membrana para extração de lítio de soluções aquosas utilizando eletrodialise. A rota da vitrocerâmica, escolhida para a síntese da membrana LAGP é inédita para tal aplicação e pode abrir muitas portas para projetos futuros, assim como ajustes no processo eletroquímico, visando melhorar ainda mais a performance do material e do sistema como um todo.

## 6 CONCLUSÕES

O grande aumento da demanda por lítio, impulsionado principalmente pela transição energética e necessidade de maior capacidade de armazenamento de energia, ameaça o suprimento desse metal a longo prazo, permitindo novas abordagens para a extração de lítio. Esse projeto visou a síntese e caracterização do condutor superiônico de lítio LAGP pela rota vitrocerâmica e a aplicação desse material como uma membrana de extração de lítio de soluções aquosas, incluindo a água do mar. Um estudo de cristalização de diferentes tratamentos térmicos em duas etapas foi realizado, visando otimizar as propriedades de densidade e condutividade iônica, as duas principais características para a aplicação desejada. Densidade de 96% e condutividade iônica de  $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  em temperatura ambiente foram a melhor combinação de propriedades para essa aplicação, atingidas num tratamento térmico de 3 horas de nucleação a  $513 \text{ }^\circ\text{C}$  e 4 horas de crescimento de cristais em  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  (N3C4). Com isso, membranas de 25mm de diâmetro foram sintetizadas e cristalizadas a partir do vidro, e aplicadas para recuperar lítio de soluções concentradas e também da água do mar. Os resultados mostraram um grande potencial de recuperação de lítio de soluções concentradas, atingindo taxa de extração de  $13,16 \text{ g/m}^2\text{h}$  e servindo muito bem como barreira de passagem para o sódio, além de recuperar lítio de baixas concentrações, como da água do mar.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Sintetizar membranas vitrocerâmicas LAGP com menor espessura, para estudar a influência desse fator geométrico na recuperação de lítio, seja de soluções concentradas ou da água do mar.

Realizar a extração de lítio utilizando água de salmouras reais, cujas concentrações estejam dentro dos limites indicados nesse trabalho de 100 ppm. Comprovar a eficiência de uma membrana totalmente vitrocerâmica em situações reais, com mais de uma solução de alimentação diferente pode ser interessante.

Investigar a relação das propriedades eletroquímicas e configurações de célula para que a performance do sistema possa ser otimizada.

Investigar o efeito da lixiviação na estrutura e integridade do material, visando mitigar esse fator.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IRENA, . World Energy Transitions Outlook 2023: 1.5°C Pathway; 2023.
- [2] Steven, L.C.L.Y.L.D.H.P.C.L.B.Y.G.W.T.C.Y.C.. Lithium extraction from seawater through pulsed electrochemical intercalation 2020;
- [3] Morita, K., Matsumoto, T., Hoshino, T.. Efficient lithium extraction via electro dialysis using acid-processed lithium-adsorbing lithium lanthanum titanate. *Desalination* 2022;543:116117. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916422005720>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116117>.
- [4] Ounissi, T., Belhadj Ammar, R., Larchet, C., Chaabane, L., Baklouti, L., Dammak, L., et al. Lithium-sodium separation by a lithium composite membrane used in electro dialysis process: Concept validation. *Membranes* 2022;12(2). URL: <https://www.mdpi.com/2077-0375/12/2/244>. doi:10.3390/membranes12020244.
- [5] Razmjou, A., Asadnia, M., Hosseini, E., Habibnejad Korayem, A., Chen, V.. Design principles of ion selective nanostructured membranes for the extraction of lithium ions 2019;
- [6] Survey, U.G.. Mineral commodity summaries; 2024.
- [7] Shin-mura, K., Sasaki, K., Niwa, E., Honda, S., Tazoe, H.. Voltage effects on lithium extraction/recovery via electrochemical pumping using a  $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$  electrolyte. *Sustainable Materials and Technologies* 2024;39:e00779. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214993723002142>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00779>.
- [8] Li, Z., Li, C., Liu, X., Cao, L., Li, P., Wei, R., et al. Continuous electrical pumping membrane process for seawater lithium mining. *Energy Environ Sci* 2021;14:3152–3159. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/D1EE00354B>. doi:10.1039/D1EE00354B.
- [9] Li, X., Mo, Y., Qing, W., Shao, S., Tang, C.Y., Li, J.. Membrane-

- based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review. *Journal of Membrane Science* 2019;591:117317. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037673881930095X>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117317>.
- [10] Ounissi, T., Dammak, L., Larchet, C., Fauvarque, J.F., Selmane Bel Hadj Hmida, E.. Novel lithium selective composite membranes: synthesis, characterization and validation tests in dialysis 2020;
- [11] Zhao, Z., Liu, G., Jia, H., He, L.. Sandwiched liquid-membrane electro dialysis: Lithium selective recovery from salt lake brines with high mg/li ratio. *Journal of Membrane Science* 2020;596:117685. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738819321246>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117685>.
- [12] Hoshino, T.. Innovative lithium recovery technique from seawater by using world-first dialysis with a lithium ionic superconductor. *Desalination* 2015;359:59–63. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916414006560>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.12.018>.
- [13] Alkhadra, M.A., Su, X., Suss, M.E., Tian, H., Guyes, E.N., Shocron, A.N., et al. Electrochemical methods for water purification, ion separations, and energy conversion. *Chemical Reviews* 2022;122(16):13547–13635. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00396>. doi:10.1021/acs.chemrev.1c00396. arXiv:<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00396>; PMID: 35904408.
- [14] Tekinalp, O., Zimmermann, P., Holdcroft, S., Burheim, O.S., Deng, L.. Cation exchange membranes and process optimizations in electro dialysis for selective metal separation: A review. *Membranes* 2023;13(6). URL: <https://www.mdpi.com/2077-0375/13/6/566>. doi:10.3390/membranes13060566.
- [15] Shen, K., He, Q., Ru, Q., Tang, D., Oo, T.Z., Zaw, M., et al. Flexible latp composite membrane for lithium extraction from seawater via an electrochemical route. *Journal of Membrane Science* 2023;671:121358. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037673882300095X>.

- com/science/article/pii/S0376738823000145. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121358>.
- [16] Jiang, Z., Kong, W., Zhao, F., Han, Q., Liu, Y., Wang, S., et al. Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> membrane electro dialysis for lithium enrichment. *Journal of Membrane Science* 2023;670:121353. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738823000091>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121353>.
- [17] Razmjou, A., Asadnia, M., Hosseini, E., Habibnejad Korayem, A., Chen, V.. Design principles of ion selective nanostructured membranes for the extraction of lithium ions 2019;
- [18] Dias, J.A., Santagneli, S.H., Messaddeq, Y.. Methods for lithium ion nasicon preparation: From solid-state synthesis to highly conductive glass-ceramics. *The Journal of Physical Chemistry C* 2020;124(49):26518–26539. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07385>. doi:10.1021/acs.jpcc.0c07385. arXiv:<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07385>.
- [19] Slubowska, W., Montagne, L., Lafon, O., Méar, F., Kwatek, K.. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped latp glass-ceramics studied by x-ray diffractometry and mas nmr spectroscopy methods. *Nanomaterials* 2021;11(2). URL: <https://www.mdpi.com/2079-4991/11/2/390>. doi:10.3390/nano11020390.
- [20] Campos, J.V., Lavagnini, I.R., Zallocco, V.M., Jesus, L.M., Rodrigues, A.C.M.. Ultrafast crystallization and sintering of li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> glass through flash sinter-crystallization. *Journal of the American Ceramic Society* 2024;107(3):1806–1821. URL: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jace.19393>. doi:<https://doi.org/10.1111/jace.19393>. arXiv:<https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/jace.19393>.
- [21] Dorn, F.M., Peyré, F.R.. Lithium as a strategic resource: Geopolitics, industrialization, and mining in argentina 2020;:68–90.
- [22] Survey, U.G.. Mineral commodity summaries; 2022.
- [23] Survey, U.G.. Mineral commodity summaries; 2021.

- [24] Survey, U.G.. Mineral commodity summaries; 2020.
- [25] Survey, U.G.. Mineral commodity summaries; 2019.
- [26] Survey, U.G.. Mineral commodity summaries; 2018.
- [27] Yang, S., Zhang, F., Ding, H., He, P., Zhou, H.. Lithium metal extraction from seawater. *Joule* 2018;2(9):1648–1651. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542435118302927>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.006>.
- [28] da Silva, A.P.. The new brazilian claim on the sea: the extended continental shelf and the "blue amazon"project. *Revista Brasileira De Politica Internacional* 2013;56(1):104–121. doi:10.1590/S0034-73292013000100006.
- [29] Torres, W.R., Díaz Nieto, C.H., PrévotEAU, A., Rabaey, K., Flexer, V.. Lithium carbonate recovery from brines using membrane electrolysis. *Journal of Membrane Science* 2020;615:118416. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738820309947>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118416>.
- [30] Zhang, Y., Wang, L., Sun, W., Hu, Y., Tang, H.. Membrane technologies for li+/mg<sup>2+</sup> separation from salt-lake brines and seawater: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2020;81:7–23. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X19304691>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.09.002>.
- [31] Liu, G., Zhao, Z., Ghahreman, A.. Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines: A review. *Hydrometallurgy* 2019;187:81–100. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X1930009X>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.05.005>.
- [32] Peiró, L.T., Méndez, G.V., Ayres, R.U.. Lithium: Sources, production, uses, and recovery outlook 2013;.
- [33] Luo, J., Wu, C., Xu, T., Wu, Y.. Diffusion dialysis-concept, principle and applications. *Journal of Membrane Science* 2011;366(1):1–16. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738811000000>.

[//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738810007970](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738810007970).

doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.028>.

- [34] Bendová, H., Palatý, Z.. Continuous dialysis of hydrochloric acid and lithium chloride: permeability of anion-exchange membrane to chloride ions. *Chemical Papers* 2018;72. URL: <https://doi.org/10.1007/s11696-017-0379-1>. doi:10.1007/s11696-017-0379-1.
- [35] Zhang, C., Zhang, W., Wang, Y.. Diffusion dialysis for acid recovery from acidic waste solutions: Anion exchange membranes and technology integration. *Membranes* 2020;10(8). URL: <https://www.mdpi.com/2077-0375/10/8/169>. doi:10.3390/membranes10080169.
- [36] Kobuchi, Y., Motomura, H., Noma, Y., Hanada, F.. Application of ion exchange membranes to the recovery of acids by diffusion dialysis. *Journal of Membrane Science* 1986;27(2):173–179. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738800820542>. doi:[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)82054-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82054-2).
- [37] Stachera, D.M., Childs, R., Mika, A.M., Dickson, J.M.. Acid recovery using diffusion dialysis with poly(4-vinylpyridine)-filled microporous membranes. *Journal of Membrane Science* 1998;148(1):119–127. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738898001689>. doi:[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00168-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00168-9).
- [38] Arana Juve, J.M., Christensen, F.M.S., Wang, Y., Wei, Z.. Electrodialysis for metal removal and recovery: A review. *Chemical Engineering Journal* 2022;435:134857. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894722003643>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134857>.
- [39] Tansel, B.. Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects. *Separation and Purification Technology* 2012;86:119–126. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138358661100637X>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.033>.

- [40] Ounissi, T., Belhadj Ammar, R., Larchet, C., Chaabane, L., Baklouti, L., Dammak, L., et al. Lithium-sodium separation by a lithium composite membrane used in electrodialysis process: Concept validation. *Membranes* 2022;12(2). URL: <https://www.mdpi.com/2077-0375/12/2/244>. doi:10.3390/membranes12020244.
- [41] Sasaki, K., Hiraka, R., Takahashi, H., Shin-mura, K.. Energy balance of lithium recovery by electrodialysis using  $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$  electrolyte. *Fusion Engineering and Design* 2021;170:112500. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920379621002763>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2021.112500>.
- [42] Kwak, H., Han, D., Lyoo, J., Park, J., Jung, S.H., Han, Y., et al. New cost-effective halide solid electrolytes for all-solid-state batteries: Mechanochemically prepared  $\text{Fe}^{3+}$ -substituted  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$ . *Advanced Energy Materials* 2021;11(12):2003190. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.202003190>. doi:<https://doi.org/10.1002/aenm.202003190>. arXiv:<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aenm.202003190>.
- [43] Zhang, L., Liu, Y., You, Y., Vinu, A., Mai, L.. Nasicon-type solid-state electrolytes: The history, physicochemical properties, and challenges. *Interdisciplinary Materials* 2023;2(1):91–110. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/idm2.12046>. doi:<https://doi.org/10.1002/idm2.12046>. arXiv:<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/idm2.12046>.
- [44] Leo, C., Subba Rao, G., Chowdari, B.. Effect of MgO addition on the ionic conductivity of  $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$  ceramics. *Solid State Ionics* 2003;159(3):357–367. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273803000328>. doi:[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00032-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00032-8).
- [45] Illbeigi, M., Fazlali, A., Kazazi, M., Mohammadi, A.H.. Ionic conduction and crystal structure of aluminum doped nasicon-type  $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$  glass-ceramic crystallized at different times and temperatures. *Journal of Electroceramics*

- 2018;40. URL: <https://doi.org/10.1007/s10832-018-0118-1>.
- [46] Nuernberg, R.B., Pradel, A., Rodrigues, A.C.. A systematic study of glass stability, crystal structure and electrical properties of lithium ion-conducting glass-ceramics of the  $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_2\text{-(PO}_4)_3$  system. *Journal of Power Sources* 2017;371:167–177. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775317313526>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.020>.
- [47] Safanama, D., Sharma, N., Rao, R.P., Brand, H.E.A., Adams, S.. Structural evolution of nasicon-type  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  using in situ synchrotron x-ray powder diffraction. *J Mater Chem A* 2016;4:7718–7726. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C6TA00402D>. doi:10.1039/C6TA00402D.
- [48] Park, H., Jung, K., Nezafati, M., Kim, C.S., Kang, B.. Sodium ion diffusion in nasicon ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) solid electrolytes: Effects of excess sodium. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2016;8(41):27814–27824. URL: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09992>. doi:10.1021/acsami.6b09992. arXiv:<https://doi.org/10.1021/acsami.6b09992>.
- [49] Thokchom, J.S., Kumar, B.. The effects of crystallization parameters on the ionic conductivity of a lithium aluminum germanium phosphate glass–ceramic. *Journal of Power Sources* 2010;195(9):2870–2876. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877530902045X>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.037>.
- [50] Markov, V., Vishniakov, P., Lebedeva, M., Gushchina, M., Chernyavsky, V., Kim, A., et al. Improvement of melt quenching technique of  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) solid electrolyte for solid-state batteries. *Materials Today Communications* 2024;39:108919. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492824009000>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108919>.
- [51] Arbi, K., Bucheli, W., Jiménez, R., Sanz, J.. High lithium ion conducting solid electrolytes based on nasicon  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  materials (m=ti, ge and  $0 < x < 0.5$ ). *Journal of the European Cera-*

- mic Society 2015;35(5):1477–1484. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221914006359>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.023>.
- [52] Allix, M., Cormier, L.. Crystallization and Glass-Ceramics. Springer International Publishing. ISBN 978-3-319-93728-1; 2019, p. 113–167. doi:[10.1007/978-3-319-93728-1\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_4).
- [53] Zheng, Q., Zhang, Y., Montazerian, M., Gulbiten, O., Mauro, J.C., Zanutto, E.D., et al. Understanding glass through differential scanning calorimetry. Chemical Reviews 2019;119(13):7848–7939. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00510>. doi:[10.1021/acs.chemrev.8b00510](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00510). arXiv:<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00510>; PMID: 31120738.
- [54] Lancelotti, R.F., Rodrigues, A.C.M., Zanutto, E.D.. Structural relaxation dynamics of a silicate glass probed by refractive index and ionic conductivity. Journal of the American Ceramic Society 2023;106(10):5814–5821. URL: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jace.19285>. doi:<https://doi.org/10.1111/jace.19285>.
- [55] Deubener, J., Allix, M., Davis, M., Duran, A., Höche, T., Honma, T., et al. Updated definition of glass-ceramics. Journal of Non-Crystalline Solids 2018;501:3–10. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309318300395>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033>; 12th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids.
- [56] Ciência e Engenharia de Materiais, uma introdução. LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.; 2016.
- [57] Sear, R.P. Nucleation: theory and applications to protein solutions and colloidal suspensions. Journal of Physics: Condensed Matter 2007;19(3):033101. URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/19/3/033101>. doi:[10.1088/0953-8984/19/3/033101](https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/3/033101).
- [58] Fokin, V.M., Zanutto, E.D., Yuritsyn, N.S., Schmelzer, J.W.. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective.

- Journal of Non-Crystalline Solids 2006;352(26):2681–2714. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309306005205>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.074>.
- [59] Cormier, L.. Nucleation in glasses – new experimental findings and recent theories. *Procedia Materials Science* 2014;7:60–71. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812814010529>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.10.009>; 2nd International Summer School on Nuclear Glass Wasteform: Structure, Properties and Long-Term Behavior, SumGLASS 2013.
- [60] Campos, J.V., Lavagnini, I.R., Zallocco, V.M., Ferreira, E.B., Pallone, E.M., Rodrigues, A.C.. Flash sintering with concurrent crystallization of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  glass. *Acta Materialia* 2023;244:118593. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645422009685>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118593>.
- [61] Serbena, F.C., Zanotto, E.D.. Internal residual stresses in glass-ceramics: A review. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2012;358(6):975–984. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309312000555>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.01.040>.
- [62] BARSOUKOV, E., MACDONALD, J.R.. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley and Sons, Inc.; 2005.
- [63] He, K., Zu, C., Wang, Y., Han, B., Yin, X., Zhao, H., et al. Stability of lithium ion conductor nasicon structure glass ceramic in acid and alkaline aqueous solution. *Solid State Ionics* 2014;254:78–81. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273813005900>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.11.011>.
- [64] Majidi, V.. Atomic spectrometry. In: Meyers, R.A., editor. *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*; third edition ed. New York: Academic Press. ISBN 978-0-12-227410-7; 2003, p. 765–786. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0122274105000429>. doi:<https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/>

00042-9.

- [65] Douvris, C., Vaughan, T., Bussan, D., Bartzas, G., Thomas, R.. How icp-oes changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape. *Science of The Total Environment* 2023;905:167242. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969723058692>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167242>.
- [66] Vinícius Martins Zallocco, . CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ELETRÓLITO SÓLIDO NASICON  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP). Ph.D. thesis; Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais; 2021.
- [67] Zhang, Z., Chen, S., Yang, J., Liu, G., Yao, X., Cui, P., et al. Stable cycling of all-solid-state lithium battery with surface amorphized  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  electrolyte and lithium anode. *Electrochimica Acta* 2019;297:281–287. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468618326902>. doi:10.1016/j.electacta.2018.11.206.
- [68] José Luis Narváez Semanate, . CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E MICROESTRUTURAL DE VITROCERÂMICAS CONDUTORAS POR ÍON LÍCIO COM ESTRUTURA NASICON. Ph.D. thesis; Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos; 2013.
- [69] Weiss, M., Weber, D.A., Senyshyn, A., Janek, J., Zeier, W.G.. Correlating transport and structural properties in  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (lagp) prepared from aqueous solution. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2018;10(13):10935–10944. URL: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00842>. doi:10.1021/acsami.8b00842. arXiv:<https://doi.org/10.1021/acsami.8b00842>.
- [70] Bertrand, M., Rousselot, S., Rioux, M., Aymé-Perrot, D., Dollé, M.. Concurrent crystallization mechanism leading to low temperature percolation of lagp glass-ceramic electrolyte. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2024;16(22):28818–28828. URL: <https://doi.org/10.1021/acsami.4c03003>. doi:10.1021/acsami.4c03003. ar-

Xiv:<https://doi.org/10.1021/acscami.4c03003>; PMID: 38757776.

- [71] Zallocco, V.M., Freitas, J.M., Bocchi, N., Rodrigues, A.C.M.. Electrochemical stability of a nasicon solid electrolyte from the lithium aluminum germanium phosphate (lagp) series. *Solid State Ionics* 2022;378:115888. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273822000376>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.115888>.
- [72] Narváez-Semanate, J., Rodrigues, A.. Microstructure and ionic conductivity of latp nasicon glass-ceramics. *Solid State Ionics* 2010;181(25):1197–1204. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273810002444>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.05.010>.
- [73] Dias, J.A., Santagneli, S.H., Rodrigues, A.C.M., Bôas, N.V., Messaddeq, Y.. Understanding the evolution of the structure and electrical properties during crystallization of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Li}_{1.5}\text{Sc}_{0.17}\text{Al}_{0.33}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  nasicon -type glass ceramics. *The Journal of Physical Chemistry C* 2023;127(13):6207–6225. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c00476>. doi:10.1021/acs.jpcc.3c00476. arXiv:<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c00476>.
- [74] Yan, B., Zhu, Y., Pan, F., Liu, J., Lu, L..  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  li-ion conductor prepared by melt-quench and low temperature pressing. *Solid State Ionics* 2015;278:65–68. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273815002271>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.05.020>.
- [75] Xu, X., Wen, Z., Wu, X., Yang, X., Gu, Z.. Lithium ion-conducting glass–ceramics of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3\text{-xLi}_2\text{O}$  ( $x=0.0\text{--}0.20$ ) with good electrical and electrochemical properties. *Journal of the American Ceramic Society* 2007;90(9):2802–2806. URL: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1551-2916.2007.01827.x>. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01827.x>.
- [76] *Electrochemical Methods*. John Wiley and Sons; 2000.
- [77] Sasaki, K., Shin-mura, K., Honda, S., Tazoe, H., Niwa, E.. A three-

electrode dual-power-supply electrochemical pumping system for fast and energy efficient lithium extraction and recovery from solutions 2024;.

**APÊNDICE A: VALORES DE CAPACITÂNCIA E IDEALIDADE DE CPE PARA  
FITTING NOS DIAGRAMAS DE NYQUIST**

Tabela 8.1: Valores de capacitância e idealidade do CPE nos fittings realizados no software ZView para os diagramas de Nyquist a 213K.

Amostras	Capacitância Grão	Capacitância contorno de grão	CPE grão	CPE con-torno
N1C3	$1,835.10^{-11}$	$1,146.10^{-8}$	0,94502	0,66556
N2C3	$1,542.10^{-11}$	$5,824.10^{-9}$	0,95287	0,70409
N3C3	$2,192.10^{-11}$	$9,543.10^{-9}$	0,94235	0,66569
N1C4	$1,973.10^{-11}$	$1,396.10^{-8}$	0,94137	0,65731
N2C4	$3,445.10^{-11}$	$2,035.10^{-8}$	0,91892	0,64090
N3C4	$1,594.10^{-11}$	$3,798.10^{-9}$	0,95743	0,71079