



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE COBALTO E DE LÍTIO DE
BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO**

Uberlândia

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE COBALTO E DE LÍTIO DE
BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO**

Patrícia Moisés Urias

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processo Químicos.

Uberlândia

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

U76p
2019 Urias, Patrícia Moisés, 1991-
 Processos de recuperação de cobalto e de lítio de baterias de íons de lítio [recurso eletrônico] / Patrícia MoisésUrias. - 2019.

Orientadora: Miriam Maria de Resende.

Coorientadora: Juliana de Souza Ferreira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.981>

Inclui bibliografia.

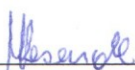
Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. 2. Baterias de lítio. 3. Lixiviação. 4. Baterias - Reciclagem. I. Resende, Miriam Maria de, 1971-, (Orient.). II. Ferreira, Juliana de Souza, 1975-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.


CDU:66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 31 DE MARÇO DE 2017

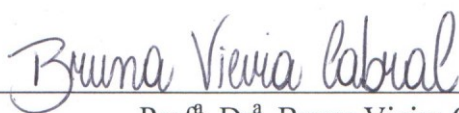
BANCA EXAMINADORA



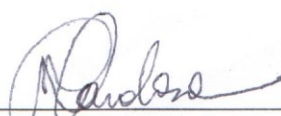
Prof.^a. Dr.^a Miriam Maria de Resende
Orientadora
PPGEQ/UFU



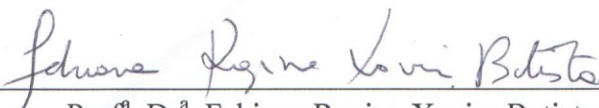
Prof.^a. Dr.^a Juliana de Souza Ferreira
Co-Orientadora
PPGEQ/UFU



Prof.^a. Dr.^a. Bruna Vieira Cabral
UFTM



Prof.^a. Dr.^a. Vicelma Luiz Cardoso
PPGEQ/UFU



Prof.^a. Dr.^a. Fabiana Regina Xavier Batista
PPGEQ/UFU

*Aos meus pais, à minha irmã e
ao meu noivo, com amor*

AGRADECIMENTOS

À Deus em primeiro lugar, pela oportunidade, força e coragem para ir até o fim.

Aos meus pais e à minha irmã, pela paciência, incentivo e, principalmente, por sempre acreditarem em mim.

Ao meu noivo, pelo amor, incentivo e compreensão.

Aos meus tios Afrânio e Christiane e meus primos Afrânio Jr. e Rennan, por terem me ajudado a concluir o mestrado.

Às minhas orientadoras, Juliana de Souza Ferreira e Miriam Maria de Resende, pela confiança, dedicação, competência e especial atenção na realização de todos os experimentos.

À Professora Vicelma, pelas ideias e confiança.

A todos os professores do mestrado que de alguma forma contribuíram para minha formação.

Aos técnicos e colegas de laboratório da FEQUI/UFU, pela ajuda e ensinamentos.

Aos alunos de iniciação científica, Rafael Carlos Gomes, Júlia Cruz Marroques e Maxwell Mendes da Silva Junior que colaboraram na realização dos experimentos.

*“Somos assim: sonhamos o voo, mas tememos a altura.
Para voar é preciso ter coragem para enfrentar o terror do vazio.
Porque é só no vazio que o voo acontece.
O vazio é o espaço da liberdade, a ausência de certezas.”*
(Fiódor Dostoiévski)

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 Evolução das Baterias	17
3.2 Baterias de Li-íon	18
3.3 Legislação sobre reciclagem e disposição final de resíduos eletrônicos	21
3.4 Métodos de Tratamento	22
3.4.1 Processamento Mecânico	23
3.4.1.1 Desmantelamento.....	23
3.4.1.2 Moagem	24
3.4.1.3 Classificação granulométrica.....	24
3.4.1.4 Separação magnética	25
3.4.1.5 Separação eletrostática.....	25
3.4.2 Processo pirometalúrgico.....	25
3.4.3 Processo hidrometalúrgico	26
3.5 Processo Híbrido	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 Materiais	30
4.2 Métodos	31
4.2.1 Desmantelamento das Baterias	31
4.2.2 Ensaios para avaliação do processo de lixiviação	32
4.2.2.1 <i>Determinação do teor dos metais Co e Li na amostra</i>	32
4.2.2.2 <i>Testes Preliminares de lixiviação</i>	33
4.2.2.3 <i>Planejamento Composto Central</i>	34
4.2.2.4 <i>Lixiviação com ultrassom</i>	37
4.2.3 Análises.....	38
4.2.3.1 <i>Espectroscopia de Absorção Atômica em Chama (EAAC)</i>	38
4.2.3.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV</i>	38
4.2.3.3 <i>Quantificação de ácidos orgânicos</i>	39

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 Determinação do teor dos metais Co e Li na amostra	40
5.2 Ensaio para avaliação do processo de lixiviação.....	40
5.2.1 Testes preliminares de lixiviação	40
5.2.2 Planejamento Composto Central 2 ³	47
5.2.3 Planejamento Composto Central 2 ²	53
5.2.4 Análise de morfologia da amostra lixiviada	58
5.3 Efeito do ultrassom sobre a lixiviação.....	60
6 CONCLUSÃO	62
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	62
8 REFERÊNCIAS	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1: Baterias de Li-íon.....	38
Figura 4.2: Desmantelamento da bateria (a) bateria; (b) fracionamento das partes plásticas e metálicas; (c) eletrodo de alumínio (ânodo) e cobre (cátodo); (d) amostra para teste de lixiviação	40
Figura 4.3: Aparelhagem utilizada na lixiviação.....	40
Figura 4.4: Equipamentos utilizados no processo de lixiviação com ultrassom: (a) sonificador ultrassônico, (b) banho termostático e (c) reator encamisado	47
Figura 5.1: Probabilidade Normal em função do resíduo PCC 2 ³ (a) Recuperação de Co e (b) recuperação de Li.....	60
Figura 5.2: Valores observados em função dos valores preditos para (a) recuperação de Co e (b) recuperação de Li	61
Figura 5.3: Recuperação do Co (% Co) em função da temperatura (°C) e do tempo (h) no ponto central (a) curva de contorno e (b) superfície de resposta.....	61
Figura 5.4: Recuperação do Co (% Co) em função da temperatura (°C) e da razão sólido/líquido (g/L) no ponto central (a) curva de contorno e (b) superfície de resposta	62
Figura 5.5: Recuperação do Co (% Co) em função do tempo (h) e da razão sólido/líquido (g/L) no ponto central em (a) curva de contorno e (b) superfície de resposta.....	62
Figura 5.6: Recuperação do Li (%Li) em função da temperatura (°C) e do tempo (h) no ponto central em (a) curva de contorno e (b) superfície de resposta	63
Figura 5.7: Recuperação do Li (%Li) em função da temperatura (°C) e da razão sólido/líquido (g/L) no ponto central em (a) curva de contorno e (b) superfície de resposta.....	63
Figura 5.8: Recuperação do Li (%Li) em função do tempo (h) e da razão sólido/líquido (g/L) no ponto central em (a) curva de contorno e (b) superfície de resposta.....	64
Figura 5.9: Probabilidade Normal função do resíduo PCC 2 ² (a) Recuperação de Co e (b) recuperação de Li.....	67
Figura 5.10:Valores observados função dos valores preditos do PCC2 ² para (a) recuperação de Co e (b) recuperação de Li	68
Figura 5.11: Recuperação do Co (%Co) em função da agitação e concentração de lactose (a) curva de contorno e (b) superfície de resposta	69
Figura 5.12: Recuperação do Li (% Li) em função da agitação (rpm) e concentração de lactose (M) (a) curva de contorno e (b) superfície de resposta.....	69
Figura 5.13: Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 500 vezes (a e b) e de 1000 vezes (c e d) antes (a e c) e depois do processo de lixiviação (b e d).....	70
Figura 5.14: Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 500 vezes depois do processo de lixiviação com ultrassom	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Valores Máximos Permitidos (VMP) para cada um dos usos considerados como preponderantes dos metais encontrados em LIB	23
Tabela 4.1: Níveis adotados para as variáveis do planejamento composto central 2 ³	43
Tabela 4.2: Matriz do planejamento composto central 2 ³ com os valores codificados e originais das variáveis com a glicose (0,09 M) como agente redutor	44
Tabela 4.3: Níveis adotados para as variáveis do planejamento composto central 2 ²	45
Tabela 4.4: Matriz do planejamento composto central 2 ² com os valores codificados e originais das variáveis agitação e concentração de lactose	45
Tabela 5.1: Teor de Co e Li na amostra do cátodo de bateria de <i>Li-ion</i> por digestão com água régia a 90 °C, 300 rpm e 25 g/L	51
Tabela 5.2: Recuperação (%) de Co e Li em relação a água régia utilizando H ₂ SO ₄ (2 M) como agente lixiviante a 90 °C, 300 rpm, 2 h e razão S/L de 100 g/L	52
Tabela 5.3: Recuperação (%) de Co e Li em relação a água régia utilizando H ₂ SO ₄ (2M) como agente lixiviante a 90°C, 300 rpm, 2h e razão S/L de 20g/L	52
Tabela 5.4: Recuperação (%) de Co e Li utilizando ácidos orgânicos (3,4 M) como agente lixiviante a 90 °C, 300 rpm, 2 h e razão S/L de 20 g/L	54
Tabela 5.5: Recuperação (%) de Co e Li utilizando ácidos orgânicos (3,4 M) como agente lixiviante a 90 °C, 300 rpm, 1 h e razão S/L de 20 g/L	54
Tabela 5.6: Recuperação (%) de Co e Li utilizando ácidos orgânicos (3,4 M) como agente lixiviante a 60 °C, 300 rpm, 3 h e razão S/L de 20 g/L	54
Tabela 5.7: Comparação da eficiência de recuperação de Co e Li entre o H ₂ SO ₄ (2 M) e H ₂ SO ₄ + efluente de fotofermentação (2 M) a 90 °C, 300 rpm, 2 h e razão S/L de 20 g/L	56
Tabela 5.8: Recuperação de Co e Li utilizando efluente + H ₂ SO ₄ como agente lixiviante a 300 rpm, razão S/L de 20g/L a 90°C durante 1h e a 60°C durante 3h	57
Tabela 5.9: Resultados de recuperações do Co e Li do PCC 23 para as variáveis temperatura, tempo de lixiviação e razão S/L, 300 rpm, 0,09 M de glicose e utilizando o H ₂ SO ₄ + efluente como agente lixiviante	59
Tabela 5.10: Recuperação de Co e Li variando a concentração de lactose proveniente do permeado do soro do leite a 86 °C, 2,5 h, 18,5 g/L e 300 rpm	65
Tabela 5.11: Resultados de recuperação de Li e Co no PCC 2 ² para as variáveis agitação e concentração de lactose	66

RESUMO

As baterias de íons de lítio (*Li-ion*) devem ser recicladas não só por questões ambientais, mas também porque este tipo de resíduo representa uma importante fonte secundária de metais. Esta dissertação teve como objetivo avaliar a recuperação dos metais Co e Li de baterias de *Li-ion*. Para a lixiviação, foram realizadas etapas preliminares com três tipos de lixiviantes: H_2SO_4 (2 M), efluente de fotofermentação (0,75 M) com adição de ácidos orgânicos (lático, acético, butílico e propiônico) totalizando concentração de 3,4 M e mistura de efluente de fotofermentação (0,75 M) + H_2SO_4 (1,25 M). Além disso, foi analisada a ação do H_2O_2 , da glicose e da lactose como agentes redutores em condições variadas de temperatura (60 °C e 90 °C) e tempo de lixiviação (1 h e 3 h). A partir dos resultados, estabeleceu-se um Planejamento Composto Central (PCC) 2^3 para as seguintes variáveis e suas respectivas faixas: razão sólido/líquido (20 g/L – 40 g/L), temperatura (70 °C – 90 °C) e tempo de reação (1 h – 3 h), cujo ponto ótimo foi 86 °C, 18,5 g/L e 2,5h, com recuperação de Co e Li de 93,13 % e 93,90 %, respectivamente. Com base nesta condição de processo, um PCC 2^2 foi elaborado para avaliar as seguintes variáveis: concentração de lactose proveniente do permeado do soro do leite (0,01 M – 0,17 M) e agitação (320 rpm – 580 rpm), obtendo-se como melhor resultado a concentração de lactose de 0,09 M e agitação de 300 rpm, atingindo-se índices de recuperação de 93,35 % para o Co e 90,50 % para o Li. Com o intuito de avaliar o efeito de ultrassom e comparar a sua influência sobre a lixiviação, em um processo baseado nas condições definidas previamente, substituiu-se a agitação pelo ultrassom, obtendo-se uma recuperação inferior de 63,32 % de Co e 63,64 % de Li.

Palavras-chaves: baterias de íons de lítio, lixiviação, sistema híbrido

ABSTRACT

Li-ion batteries should be recycled not only for environmental reasons, but also this type of waste represents an important secondary source of metals. This work aimed to evaluate the recovery of Co and Li metals from Li-ion batteries. For leaching, preliminary steps were carried out with three types of leachate: H₂SO₄ (2M), photofermentation effluent (0.75M) with addition of organic acids (lactic, acetic, butyl and propionic acids) totaling a concentration of 3.4 M and mixture of photofermentation effluent (0.75 M) + H₂SO₄ (1.25 M). In addition, the action of H₂O₂, glucose and lactose as reducing agents under varying temperature conditions (60 ° C and 90 ° C) and leaching time (1 h and 3 h) were analyzed. From the results, a Central Composite Planning (CCP) 2³ was established for the following variables and their respective ranges: solid/liquid ratio (20 g/L - 40 g/L), temperature (70 °C – 90 °C) and (1h - 3h), whose optimum point was 86 °C, 18.5 g/L and 2.5 h, with Co and Li recovery of 93,13 % and 93,90 %, respectively. Based on this process condition, a CCP 2² was prepared to evaluate the following variables: lactose concentration from the whey permeate (0.01 M - 0.17 M) and agitation (320 rpm - 580 rpm), obtaining the best result was the lactose concentration of 0.09 M and agitation of 300 rpm, reaching recovery rates of 93.35 % for Co and 90.50 % for Li. In order to evaluate the effect and comparing its influence on leaching, in a process based on the previously defined conditions, the ultrasonic agitation was carried out, obtaining a lower recovery of 63.32 % of Co and 63.64 % of Li.

Keywords: Li-ion batteries, leaching, hybrid system

1 INTRODUÇÃO

A produção e o consumo de baterias têm aumentado nos últimos anos devido às grandes exigências das atividades social, econômica e industrial, além disso, foram consideradas recentemente como uma das melhores alternativas para o transporte sustentável na indústria de veículo elétrico devido a suas propriedades eletroquímicas (KIM *et al.*, 2015; ZHENG *et al.*, 2017; CHEN *et al.* 2017). Com isso, há uma grande preocupação dos governos e ambientalistas a questões relacionadas com resíduos sólidos gerados nas zonas urbanas. Pois, além da grande quantidade gerada, os materiais apresentam alta toxicidade, podendo causar grandes danos ao meio ambiente e a população (KASPER, 2011; FERREIRA *et al.*, 2009).

Ao serem descartados de forma inadequada, esses materiais geram um elevado volume de resíduo sólido. Se não forem devidamente tratados, podem contaminar o lençol freático, quando em contato com o solo e poluir o ar, caso sejam queimados sem o controle de emissões gasosas (LI *et al.*, 2014).

As baterias devem ser recicladas não só por razões ambientais. Este tipo de resíduo representa também uma importante fonte secundária de metais que podem ser normalmente encontrados em níveis muito elevados de concentração, às vezes até mais elevados do que aqueles encontrados em minérios naturais. Além disso, alguns metais apresentam alto custo, tais como o cobalto e o níquel (DORELLA e MANSUR, 2007).

A bateria *Li-ion* (LIB) é a fonte preferida de energia portátil para dispositivos eletrônicos devido as suas características favoráveis tais como pequenas dimensões, baixo peso, ausência de efeito de memória, alta densidade energética e bom desempenho (YANG *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2014; HOREH *et al.*, 2016). Estão presentes em 60% dos telefones celulares e cerca de 90% dos “laptops”, além de serem componentes essenciais de baterias para veículos elétricos e híbridos (MESHRAM *et al.*, 2015b).

A natureza heterogênea e complexa dos resíduos eletrônicos é o principal obstáculo para a recuperação de metais. São propostas várias opções de tratamento baseadas em processos mecânicos, pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos convencionais, além dos processos biohidrometalúrgicos (TUNCUK *et al.*, 2012).

Os processos mecânicos podem conter, por exemplo, etapas de desmantelamento, moagem, classificação granulométrica e separação magnética e eletrostática.

Os processos pirometalúrgicos incluem: incineração, fusão, pirólise, sintetização, entre outros e, caracterizam-se pelo uso de alta temperatura para o processamento de materiais. Esta técnica não é recomendável em relação ao meio ambiente, pois os polímeros, ao serem queimados, formam substâncias tóxicas e o tratamento das emissões gasosas inviabiliza o processo de reciclagem, devido ao alto custo de manutenção e ao risco ambiental (MORAES, 2010).

Os processos hidrometalúrgicos envolvem operações unitárias de lixiviação em que ocorre a dissolução de metais pela ação de soluções aquosas na presença de agentes lixiviantes. Esta técnica apresenta alta eficiência e é menos nociva que a pirometalurgia, porém requer o uso de ácidos fortes como H_2SO_4 , HCl e HNO_3 que são prejudiciais ao meio ambiente. Recentemente, há um crescente interesse na utilização de ácidos orgânicos como lixiviantes, dentre eles estão o ácido cítrico, o ácido succínico e o ácido málico (ROBINSON, 2009; LI *et al.*, 2010b e 2015; CHEN *et al.*, 2016 e 2017).

No intuito de combinar as vantagens de diferentes métodos, pode-se empregar sistemas híbridos para otimizar a eficiência da recuperação dos metais.

Portanto, é importante que a reciclagem das baterias de *Li-íon* seja sustentável e eficiente, pois representa uma maneira de atenuar ou eliminar o impacto adverso sobre o meio ambiente e também pode gerar benefícios econômicos para o país.

A fim de diminuir os impactos gerados pela lixiviação, neste trabalho, foram utilizados ácidos orgânicos (lático, acético, butílico e propiônico) oriundos de um efluente de fotofermentação como agente lixiviante e, como agente redutor, a lactose proveniente do permeado do soro do leite. Além dos ácidos orgânicos serem menos agressivos ao meio ambiente, o uso do efluente reduz o gasto do processo ao ser reaproveitado.

Considerando o trabalho de forma geral, é importante destacar a proposta deste estudo em relação aos trabalhos já desenvolvidos. Na literatura, os avanços na remoção dos metais de baterias usadas são baseados na lixiviação por ácidos inorgânicos (ácidos nítrico, sulfúrico, clorídrico), que geram resíduos que agridem o meio ambiente ou ácidos orgânicos (ácidos cítrico, málico, succínico) que, apesar de serem biodegradáveis, são de alto custo, elevando o orçamento do processo. Além disso, é raro os estudos usando açúcares como agentes redutores. Neste estudo, o uso de glicose e ainda de permeado de soro de leite, mostra que resíduos ou sub-produtos industriais podem ser incorporados ao processo minimizando custos e impacto ambiental.

Portanto, esse trabalho tem um caráter inovador na área de remoção de metais de baterias, o que contribui para um setor de grande apelo que visa (1) o reuso destes metais, conseqüentemente, reduzindo a exploração de reservas minerais, (2) a redução dos impactos ambientais, (3) a minimização de custos e (4) a ampliação do número de empresas dedicadas a esta atividade.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo avaliar a recuperação dos metais Co e Li de baterias de *Li-ion* pelos processos de lixiviação.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Verificar a eficiência de diferentes tipos de lixiviantes, sendo testados o ácido sulfúrico, o efluente proveniente da fermentação escura por cultura mista, e o lixiviante composto por ambos;
- ✓ Estudar o efeito dos parâmetros: tempo, temperatura, razão sólido/líquido (S/L), tipo de agente redutor e agitação;
- ✓ Testar o efeito da aplicação de ultrassom

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Evolução das Baterias

Por volta de 1800, Alessandro Volta, físico italiano, criou a primeira pilha a ser utilizada apenas para fins científicos e que serviu para abrir caminho para as baterias. Esta pilha, denominada Pilha Voltaica, era constituída de um par de discos de cobre e zinco empilhados verticalmente separados por uma camada de pano ou papelão e embebidos de solução salina. (VEJA, 2011).

A primeira bateria recarregável, denominada acumulador de chumbo, foi criada por Gaston Planté, físico francês, em 1859. Esta pilha foi constituída por uma placa de óxido de chumbo e outra de chumbo metálico, imersas em ácido sulfúrico. O princípio de funcionamento se dá pela reação entre as duas placas para produzir sulfato de chumbo. Contudo, o acumulador de chumbo é pesado demais para o tanto de energia que carrega comparado com outras baterias, além de sua alta toxicidade (VEJA, 2011).

Carl Gassner, em 1886, criou a primeira bateria seca, a pilha de zinco-carbono, sendo criada pela mistura de cloreto de amônio com gesso para criar uma pasta junto com cloreto de zinco. Foi produzida em massa pela primeira vez em 1896 e é usada até hoje em aparelhos portáteis como lanternas (VEJA, 2011).

Em 1899, Waldemar Jungner, cientista sueco, criou a pilha de Ni-Cd, a primeira bateria alcalina, além de ser recarregável, que são utilizadas em telefones celulares, ferramentas, brinquedo e aplicações industriais. Por ter vantagens como baixo custo, vida útil longa, alta densidade de energia e alta capacidade de armazenamento, são muito usadas em aparelhos eletrônicos. Porém, a demanda pelas baterias recarregáveis portáteis gerou a necessidade de substituir estas baterias por outras menos nocivas, devido a presença do Cd que possui alta toxicidade (LACERDA, 2009).

Em 1977, a pilha de níquel-hidrogênio foi criada pela empresa americana de telecomunicação COMSAT. Possui acima de 15 anos de duração, é recarregável, mas gera pouca energia e sua produção é de alto custo, não sendo atrativa para uso popular. São utilizadas em satélites e sondas espaciais, como por exemplo, no Telescópio Espacial Hubble (VEJA, 2011).

As baterias de Ni-MH foram desenvolvidas em 1989 pela empresa alemã de carros, Daimler AG e comercializadas principalmente no Japão em 1990 (ZHANG *et al.*, 1998). Apresentam características operacionais similares a bateria de Ni-Cd, já que ficam menos

viciadas, são recarregáveis, se destacam por não utilizar o cádmio, sendo, portanto, menos nocivas ao meio ambiente e duram até três vezes mais, porém descarregam mais rapidamente. Sua aplicação se dá em veículos elétricos e dispositivos portáteis (BERTUOL *et al.*, 2006).

Por fim, a bateria de Li-íon foi criada em 1970 pelo químico americano Manley Stanley Whittingham, porém só ganhou aplicação comercial em 1991 com o lançamento da primeira pilha de lítio pela empresa japonesa Sony (CHEN, 2015). Suas principais características serão abordadas a seguir.

3.2 Baterias de Li-íon

A bateria *Li-ion* (LIB) promoveu uma grande revolução tecnológica em equipamentos eletrônicos em meados de 1991 (TAO *et al.*, 2014). Dentre suas vantagens pode-se destacar: pequenas dimensões, baixo peso, bom desempenho, sem efeito de memória, ou seja, a bateria não “vicia” e proporcionam maior energia por unidade de volume do que algumas baterias como, por exemplo, a de níquel-cádmio (NiCd) ou de níquel-hidreto metálico (NiMH). Devido a tais vantagens, as baterias de íons de lítio são usadas principalmente como fonte de energia para telefones celulares, “laptops” e dispositivos eletrônicos (FERREIRA *et al.*, 2009; GRANATA *et al.*, 2012; GONÇALVEZ *et al.*, 2015).

Segundo WU *et al.* (2008), um telefone celular pode conter até 12 elementos. As LIB são constituídas de 5-20% (m/m) de cobalto, de 5-7% (m/m) de lítio, 5-10% de Ni. Os demais elementos são cobre, alumínio, manganês e ferro (NAN *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2014; NAYAKA *et al.*, 2016). Além disso, as LIBs também contêm eletrólitos tóxicos e inflamáveis (NAYAKA *et al.*, 2016).

De forma geral, as LIB são formadas por dois filmes finos de eletrodos: o ânodo é feito de cobre metálico e o cátodo de alumínio metálico. O filme do cátodo está coberto pelo material ativo da bateria de íons de lítio, contendo lítio e cobalto como um pó fino de LiCoO_2 agregados com um ligante de polímero (fluoreto de polivinilideno ou PVDF), enquanto o ânodo é coberto por grafite em pó (carbono). Estes filmes são dispostos geralmente em formas cilíndricas ou prismática se aderidos a um polímero (exemplo, celulose modificada). O eletrólito é uma solução de sais de lítio (LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , e LiSO_2) em solvente orgânico e o separador é feito de polipropileno (HOREH *et al.*, 2016; KANG *et al.*, 2013; ALTHYABAT *et al.*, 2013; JHA *et al.*, 2013).

A energia é armazenada nessas baterias pelo movimento de íons de lítio do cátodo para o ânodo (processo de carga da bateria) ou vice-versa (processo de descarga) de acordo com a Equação (3.1) (DORELLA e MANSUR, 2007):



O cátodo de baterias *Li-ion* é a parte mais valiosa e a mais pesquisada devido a presença de cobalto e lítio em forma de LiCoO_2 e $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ (JOULIÉ *et al.*, 2014). Segundo GUADAGNIN (2017), após a fabricação de carros elétricos, o lítio se tornou altamente valioso e procurado pelas indústrias. Pelo seu alto valor de mercado, atualmente, o metal é chamado de “petróleo branco”.

Em 2010, os consumidores de telefones celulares superaram 5,2 bilhões e em 2012 as baterias de íons de lítio corresponderam a 60% do mercado total de bateria portátil equivalente a US\$ 11,8 bilhões de dólares, o que é extremamente alarmante considerando o lixo tóxico gerado (TAO *et al.*, 2014; ERIC *et al.*, 2014). Em 2014, o cobalto metálico atingiu US\$ 30,2 por kg (BARBIERI *et al.*, 2014) e em 2015, a produção global de baterias de *Li-ion* atingiu 100,75 GWh, com um crescimento anual de 39,45% (ZHENG *et al.*, 2017). Segundo DORELLA e MANSUR (2007), em 2007 existiam cerca de 100 milhões de celulares no Brasil e, atualmente, dados da Anatel revelaram que o Brasil finalizou dezembro de 2016 com 244,1 milhões de celulares e densidade de 118 celulares por 100 habitantes. Só o mês de dezembro de 2016 apresentou adições líquidas no mercado brasileiro de 4,4 milhões de celulares (ANATEL, 2017).

Além disso, devido aos crescentes preços do petróleo e regulamentos ambientais rigorosos, os fabricantes de automóveis, incluindo Nissan, Toyota, Honda, General Motors e Volkswagen anunciaram planos para utilizar baterias *Li-ion* em futuros veículos elétricos e híbridos, o que resultará em um aumento significativo nos próximos anos (FERREIRA *et al.*, 2009).

A crescente demanda de baterias de *Li-ion* leva à preocupação com relação ao descarte incorreto em aterros e a reciclagem, uma vez que os elementos que a constitui são considerados nocivos à saúde e ao meio ambiente. Em contato com o solo, esses resíduos podem contaminar o lençol freático e, se incinerados de forma precária, podem poluir o ar pela liberação de materiais tóxicos. Além disso, muitas dessas substâncias podem persistir no meio ambiente, bioacumulando-se pela cadeia alimentar e causando alguns problemas de

saúde, como por exemplo, a desregulação endócrina e a neurotoxicidade e que podem se perpetuar por gerações (WU *et al.*, 2008, FRAZZOLI *et al.* 2010, BABU *et al.*, 2007).

De acordo com TSYDENOVA e BENGTTSSON (2011) há uma grande diferença na situação entre a gestão de resíduos eletrônicos em países desenvolvidos e em desenvolvimento. Nos países desenvolvidos, a reciclagem é feita a fim de minimizar os riscos de poluição, enquanto que em países em desenvolvimento predomina a reciclagem informal aumentando, portanto, os riscos de poluição ambiental e à saúde da população. Esta informalidade caracterizada pela existência de poucos dados sobre a gestão de resíduos eletrônicos dificulta a prevenção da saúde, pois, é necessário conhecer o ambiente e os fatores que afetam principalmente os grupos mais sensíveis como as crianças, gestantes e comunidades carentes.

Com relação às substâncias que compõem às baterias, muitas oferecem perigos físico-químicos e efeitos toxicológicos em vários níveis e formas. Embora as baterias *Li-ion* sejam menos nocivas do que suas baterias antecessoras de NiCd, elas ainda possuem metais tóxicos em sua composição, que ocasionam os riscos à saúde indicados no Quadro 3.1 (ALVES e ROSA, 2003; BEIRIZ, 2005; JOULIÉ *et al.*, 2014; SCHNEIDER *et al.*, 2014.)

Quadro 3.1: Substâncias mais encontradas em baterias e seus efeitos toxicológicos

Substância	Efeitos toxicológicos
Mercúrio	Estomatite, lesões renais, afeta o cérebro e sistema neurológico. Acumula-se no organismo
Cádmio	Acumula-se no organismo e provoca disfunção renal
Manganês	Afeta o sistema neurológico, provoca gagueira irreversível e insônia.
Chumbo	Disfunção renal e anemia quando absorvido pela pele ou pulmão
Cobalto	Prejuízo da função hepática, disfunção renal, provoca hiperglicemia, alterações no metabolismo de carboidratos e deficiência de zinco.
Lítio	Convulsões, espasticidade, turvação de consciência e coma.

Assim, devido às preocupações ambientais e econômicas, estudos científicos são extremamente necessários para desenvolver técnicas adequadas ao tratamento de baterias de íons de lítio obsoletas (LI *et al.*, 2010a; ZHANG *et al.*, 2013; XIHUA *et al.*, 2014).

3.3 Legislação sobre reciclagem e disposição final de resíduos eletrônicos

O aumento do consumo de equipamentos eletroeletrônicos produz uma grande quantidade de resíduos que contém metais pesados como o cobalto e o lítio (MA *et al.*, 2013).

Com isso, a Diretriz Europeia 66/2006 declarou a necessidade de reduzir os efeitos poluentes relacionados com os resíduos de pilhas e acumuladores. Taxas de recolha obrigatórias e recuperação de material alvo foram então estabelecidas: taxas de recolha de 25% e 45% no prazo de 2012 e 2016, respectivamente, e 50% de recuperação de material para LIB (GRANATA *et al.*, 2012).

Houve, também, outras medidas para atenuar os malefícios gerados pelos resíduos eletrônicos como a criação de outras leis tanto internacionais como nacionais. Por exemplo, a Convenção da Basileia sobre o Controle de Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos e seu Depósito é, internacionalmente, o documento que se aproxima da regulamentação do lixo eletrônico ao estabelecer um regime internacional de controle e cooperação. A convenção procura coibir o tráfico ilegal e prevê a intensificação da cooperação internacional para a gestão ambientalmente adequada desses resíduos, minimizando a geração pelas mudanças nos processos produtivos (BASEL CONVENTION, 1989). Esta convenção foi internalizada na íntegra por meio do Decreto nº 875, de 19/07/1993 e também regulamentada pela Resolução CONAMA nº452 02/07/2012 que “dispõe sobre os procedimentos de controle da importação de resíduos, conforme as normas adotadas pela Convenção da Basileia sobre o Controle de Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos e seu Depósito” (CONAMA, 2012).

Já no Brasil, em agosto de 2010, foi sancionada a LEI 12.305/2010 (Política Nacional de Resíduos Sólidos) que “obriga os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de produtos eletrodomésticos e seus componentes a estruturarem e implementarem sistemas de logística reversa, mediante retorno dos produtos após o uso pelo consumidor”, ou seja, aqueles que são responsáveis pelo consumo de tais resíduos, também serão responsáveis pelos seus fins.

Apenas para exemplificar alguns Estados, em São Paulo, foi sancionada a LEI 13.576/2009 que estabelece “normas e procedimentos para a reciclagem, gerenciamento a destinação final de lixo tecnológico e, responsabilizando as empresas que fabricam, importam ou comercializam produtos eletroeletrônicos pelo seu destino final”. E em Minas Gerais, a LEI 18.031/2009, dispõe sobre a Política Estadual de Resíduos Sólidos, cujos objetivos são: “estimular a gestão de resíduos sólidos no território do Estado, de forma a incentivar,

fomentar e valorizar a não geração, a redução, a reutilização, o reaproveitamento, a reciclagem, a geração de energia, o tratamento e a disposição final adequada dos resíduos sólidos; proteger e melhorar a qualidade do meio ambiente e preservar a saúde pública; sensibilizar e conscientizar a população sobre a importância de sua participação na gestão de resíduos sólidos; gerar benefícios sociais, econômicos e ambientais; estimular soluções intermunicipais e regionais para a gestão integrada dos resíduos sólidos; estimular a pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias e processos ambientalmente adequados para a gestão dos resíduos sólidos”.

Especificamente para as LIB, tem-se estabelecido os valores máximos permitidos (VMP) para cada um dos usos considerados como preponderantes da água de cada um dos compostos encontrados nas baterias, como indicados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Valores Máximos Permitidos (VMP) para cada um dos usos considerados como preponderantes dos metais encontrados em LIB.

Composto	Concentração do composto ($\mu\text{g/L}$) para cada uso preponderante da água			
	Consumo Humano	Dessedentação de animais	Irrigação	Recreação
Alumínio	200	5.000	5.000	200
Cobalto	-----	1000	50	
Cobre	2.000	500	200	1.000
Ferro	300	-----	5.000	300
Lítio	-----	-----	2.500	
Manganês	100	50	200	100
Níquel	20	1.000	200	100

Fonte: RESOLUÇÃO CONAMA nº 396 de 2008.

3.4 Métodos de Tratamento

Devido à exploração humana, os recursos minerais primários tornam-se gradualmente esgotados; por outro lado, estão surgindo quantidades de “minerais urbanos” compostos de resíduos de metais. Esta tendência determina uma direção do desenvolvimento futuro da indústria de metais não ferrosos e a recuperação completa de metal e reciclagem dos recursos secundários (MA *et al.*, 2013)

Além disso, a demanda crescente de baterias de *Li-ion*, conforme abordado anteriormente, acarreta em preocupações ambientais e econômicas e, portanto, estudos científicos são extremamente necessários para desenvolver técnicas adequadas ao tratamento de baterias de íons de lítio obsoletas, bem como a otimização dos processos existentes a fim

de obter a sustentabilidade, principalmente, pelo elevado potencial poluidor que apresentam (LI *et al.*, 2010a; ZHANG *et al.*, 2013; XIHUA *et al.*, 2014, FERREIRA *et al.*, 2009).

A natureza heterogênea e complexa, isto é, a diversidade em termos de tipo, forma, componente e composição, é o principal obstáculo para a recuperação de metais. Além disso, a presença de plásticos, cerâmicas e de vários elementos metálicos leva à grande dificuldade de liberação e de separação de cada fração. Para a recuperação de metais, várias opções de tratamento baseadas em processos mecânicos, físicos, pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos convencionais são propostos (TUNCUK *et al.*, 2012).

Os fatores mais importantes que afetam a seleção ou o desenvolvimento de um processo de tratamento são: grau de metais preciosos no resíduo, perdas de metal e impacto ambiental (TUNCUK *et al.*, 2012).

3.4.1 Processamento Mecânico

O processamento mecânico envolve, principalmente, etapas como desmantelamento, moagem, classificação granulométrica, separação magnética e separação eletrostática. Essas etapas correspondem a operações unitárias de tratamento de minérios visando à separação física ou a concentração de materiais a partir de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (MORAES, 2010; KASPER, 2011).

Possui como vantagem o baixo custo operacional e como desvantagem uma grande perda de metais valiosos, que está entre 10- 35%. A razão para estas perdas inclui a liberação de metais devido à associação com plástico durante a redução de tamanho e ineficiência de processos de separação para a recuperação de metais a partir de frações finas. Após os tratamentos mecânicos, as frações enriquecidas são ainda tratadas por processos convencionais como os pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos para a extração de metais preciosos e de base (TUNCUK *et al.*, 2012).

3.4.1.1 Desmantelamento

O processo de desmantelamento consiste na separação de diferentes componentes, tais como metais (ferro, cobre, alumínio, magnésio, etc.), plásticos, cerâmica, papel, madeira e de dispositivos como baterias, condensadores, tubos de imagem, LCDs, e PCI. Além disso,

permite a remoção de componentes perigosos e de metais valiosos aumentando o potencial econômico dos resíduos e sua receptividade à reciclagem (TUNCUK *et al.*, 2012).

Após a separação, que ocorre geralmente de forma manual, os componentes podem ser reutilizados ou encaminhados ao processo de reciclagem.

3.4.1.2 Moagem

O processo de moagem é um método de cominuição ou redução de tamanho, que consiste na ação de uma força bruta fragmentando a sucata pelo movimento de “martelos”, “bolas” ou “facas” dentro de um compartimento fechado. O mecanismo usado pode ser por pressão, impacto, abrasão ou corte (CUI e FORSSBERG, 2004; BERNARDES *et al.*, 2004; HAYES, 1993)

O mecanismo de trituração dos materiais é diferente em cada tipo de moinho o que implica na liberação dos materiais e no processo de abrasão e desgaste do equipamento (CHAVES e PERES, 1999).

Utiliza-se também, um processo de congelamento a temperaturas muito baixas com o auxílio de nitrogênio líquido, conhecido como fragilização criogênica. Este método reduz os materiais aumentando a fragilidade do mesmo e, com isso, aumentando a eficiência do moinho e a separação dos materiais (VEIT, 2005).

Após o processo de moagem, iniciam-se os processos de concentração de materiais, como, por exemplo, a separação granulométrica, separação magnética e separação eletrostática.

3.4.1.3 Classificação granulométrica

A classificação granulométrica é uma técnica utilizada para separar as partículas de tamanhos diferentes através de peneiras. Esse processo separa o material apenas pelo tamanho da partícula e não identifica o material por qualquer outra propriedade (CHAVES e PERES, 1999).

De acordo com CUI e FORSSBERG (2004), a classificação granulométrica, para resíduos eletroeletrônicos, é realizada em peneiras vibratórias horizontais por separar as partículas por tamanho e facilitar a etapa de caracterização dos materiais por análises

químicas, possibilitando a identificação das frações que possuem metais, cerâmicas e polímeros.

Vários fatores podem influenciar na eficiência do peneiramento como: a densidade do material, a distribuição do tamanho, a forma e a superfície das partículas, a área da peneira, o tamanho e a forma dos orifícios, a espessura da peneira, a amplitude, a frequência e a direção do movimento do equipamento, o ângulo de inclinação e o método de alimentação da peneira (HAYES, 1993).

3.4.1.4 Separação magnética

Todos os materiais são afetados pela presença de um campo magnético e, com isso, são classificados de acordo com suas respostas a esse campo (VEIT, 2005).

Os materiais diamagnéticos são repelidos pelo campo magnético e se movem para posições de mais baixa intensidade de campo, os materiais paramagnéticos são fracamente atraídos e, por fim, os materiais ferromagnéticos são fortemente atraídos pelo campo (VEIT, 2005).

3.4.1.5 Separação eletrostática

A separação eletrostática é um processo de concentração de materiais que avalia algumas propriedades como a condutividade elétrica, susceptibilidade em adquirir cargas elétricas superficiais, forma geométrica e densidade. O resíduo é separado em material condutor e não condutor, sendo que há formação de fração mista, devido ao problema na liberação do material (LUZ *et al.*, 2004).

3.4.2 Processo pirometalúrgico

Os processos pirometalúrgicos incluem: incineração, fusão, pirólise, sintetização, entre outros e, caracterizam-se pelo uso de alta temperatura para o processamento de materiais. É uma tecnologia tradicional para a recuperação de metais não-ferrosos, bem como metais preciosos (VEIT, 2005; KASPER, 2011).

Esse tipo de tratamento é o mais utilizado pelas indústrias de reciclagem para a recuperação de metais preciosos, uma vez que apresentam vantagens por ser aplicável para

qualquer tipo de lixo eletrônico, não requerer pré tratamento e ter número reduzido de etapas (VEIT, 2005). Além disso, os componentes orgânicos encontrados nos resíduos podem utilizar o coque como combustível ou agente redutor de forma parcial ou total (TUNCUK *et al.*, 2012).

Os principais problemas relacionados ao processamento térmico de resíduos eletrônicos são: as emissões gasosas que podem gerar graves problemas ambientais e à saúde, caso não sejam controladas, devido à formação de dioxinas e furanos provenientes de polímeros e outros materiais isolantes; perda de metais por volatilização; baixa taxa de recuperação de alguns metais, como o Sn e Pb ou impossibilidade de recuperação de outros como o Al e o Zn; são processos de energia intensiva e de alto custo, além disso, exigem alta qualidade de alimentação (ricos em cobre e metais preciosos) (VEIT, 2005).

A tecnologia pirometalúrgica é empregada por muitas empresas de reciclagem, tais como Boliden, Dowa, Umicore e X-Strata em seus sistemas de reciclagem (PRADHAN e KUMAR, 2012). Umicore é capaz de reciclar dezessete metais, incluindo sete metais preciosos (HAGELUKEN, 2007).

Segundo CUI e ZHANG (2008), o processo pirometalúrgico é a tecnologia mais tradicional para a recuperação de metais preciosos provenientes de sucatas eletrônicas. Entretanto, relatam que as usinas de última geração estão investindo em outros tipos de processos devido, principalmente, aos cuidados ambientais necessários.

3.4.3 Processo hidrometalúrgico

Os processos hidrometalúrgicos consistem na dissolução de partes das baterias por ácidos ou bases. Envolvem operações unitárias de lixiviação em que ocorre a dissolução de metais pela ação de soluções aquosas ou agentes lixiviantes (ROBINSON, 2009).

Há alguns fatores que influenciam no processo hidrometalúrgico, e que são utilizados para otimizar o processo, como o tempo, a temperatura, a razão sólido/líquido (razão de bateria e lixivante), agitação, presença de agente redutor, concentração de agente redutor, tipo e concentração de agente lixivante, dentre outros. Esses parâmetros são geralmente utilizados para otimizar o processo (CHEN *et al.*, 2017).

As principais vantagens da hidrometalurgia em relação ao processo pirometalúrgico são: menor poluição atmosférica, maior facilidade para a separação dos principais

componentes dos resíduos eletrônicos e menores custos (baixo consumo de energia e reciclagem dos reagentes químicos) (SUM, 1991).

Porém, há algumas desvantagens desse método como, por exemplo: a dificuldade em processar resíduos eletrônicos mais complexos, a necessidade de um pré-tratamento, o ataque químico que só é efetivo se o metal estiver exposto, grande volume de soluções para a dissolução dos metais, geração de efluentes tóxicos e de resíduo sólido (KASPER, 2011).

DORELLA e MANSUR (2007) avaliaram algumas variáveis operacionais na lixiviação ácida como a temperatura, razão sólido/líquido, concentração de ácido sulfúrico e a concentração de peróxido de hidrogênio como agente redutor. Cerca de 80% de cobalto e 95% de lítio foram lixiviados na condição ótima.

GRANATA *et al.* (2012) avaliaram a recuperação de Co e Li a partir de baterias de Li-íon provenientes de uma unidade de tratamento de larga escala. Estes autores avaliaram as seguintes condições operacionais: tipo e concentração de agente lixiviante, temperatura e concentração de glicose. Os agentes lixiviantes investigados foram o ácido clorídrico e o ácido sulfúrico, sendo de 100% e 99% a recuperação de Co e Li, respectivamente, para o ácido clorídrico. A ação da glicose como agente redutor só foi analisada nos processos utilizando ácido sulfúrico, que, na ausência de glicose, atingiu rendimentos de extração menores do que 50% e 80% para a Co e Li, respectivamente, enquanto que na presença de glicose os rendimentos foram de 98% de Co e 99% de Li.

CHEN *et al.* (2015) estudaram a separação e recuperação de cobre, manganês, cobalto, níquel e lítio de baterias de lítio-íon empregando a lixiviação ácida. Obtiveram altos valores de recuperação sob as condições ótimas, variando em torno de 95 a 100% dependendo do metal.

MESHARAM *et al.* (2015b) estudaram a lixiviação com ácido sulfúrico para a recuperação do níquel, manganês, lítio e o cobalto. Eles otimizaram os parâmetros do processo, tais como concentração do ácido, razão sólido/líquido, tempo e temperatura de lixiviação de metais a partir do cátodo. Os resultados mostraram a recuperação de lixiviação otimizada de 93,4% Li, 66,2% de Co, 96,3% de Ni e 50,2% de Mn, quando o material foi lixiviado em H₂SO₄ 1 M a 368 K e 50 g / L de densidade de polpa durante 240 minutos. Os autores verificaram que é necessário um redutor para uma melhor recuperação de cobalto e de manganês com base em análises termodinâmicas.

NAYAKA *et al.* (2016) estudaram a ação da glicina e do ácido ascórbico como agentes lixiviantes no processo hidrometalúrgico para recuperar Co de baterias de íon de lítio

usadas. Foi possível obter uma recuperação de mais de 95% de Co variando as concentrações do lixiviante e o tempo de reação. A condição ótima foi com 0,5 M de glicina, 0,02 M de ácido ascórbico, 0,2 g de LiCoO_2 em 100mL, 360 min a 80°C.

CHEN *et al.* (2017) propuseram um processo hidrometalúrgico para explorar a possibilidade de recuperação de metais valiosos a partir dos materiais catódicos (LiCoO_2) das baterias de *Li-ion* obsoletas utilizando ácido fosfórico como agente de lixiviação. De acordo com os resultados da lixiviação, mais de 99% de Co pôde ser separado e recuperado como $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ sob condições otimizadas de 40°C, 60 min, 4% em volume de H_2O_2 , 50 g/L e 0,7 mol/L de H_3PO_4 . Além disso, pôde ser descoberto, a partir dos resultados de caracterização, que o produto obtido é 97,1% de fosfato de cobalto puro ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$).

A revisão da literatura mostrou que a investigação tem-se centrado principalmente na otimização de condições operacionais para o processo de lixiviação. A maioria dos trabalhos relata resultados experimentais de lixiviação de ácido-redução, em que o H_2O_2 é geralmente utilizados como agente de redução juntamente com o ácido sulfúrico.

3.5 Processo Híbrido

O processo híbrido de recuperação de metais ocorre empregando mais de uma técnica visando combinar as vantagens que cada uma oferece. A partir desses sistemas, é possível obter um melhor rendimento, aumentar a cinética de alguns processos, reduzir os impactos ambientais pela diminuição de emissões gasosas (pirometalurgia) ou de soluções tóxicas (hidrometalurgia) dentre outras vantagens.

AMARAL e BERNARDES (2011) usaram, em conjunto, processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos para tratamento de lodo galvânico com elevados percentuais de metais como cobre, cobalto e níquel. As melhores condições foram obtidas com a proporção de 1:0,4 Lodo Galvânico/agente surfactante, a 550°C de temperatura de forno durante 90 minutos. Com estas condições, os melhores resultados de extração de metais foram, 67% de cobre e 49% de níquel.

LI *et al.* (2014) testaram três ácidos para o processo de lixiviação, nos quais dois ácidos inorgânicos (H_2SO_4 e HCl) e um ácido orgânico (ácido cítrico). Os resultados mostraram que a lixiviação do Co e Li é mais eficiente com o ácido cítrico acoplando o emprego do ultrassom. As condições de lixiviação ótimas foram 0,5 M ácido cítrico com 0,55 M de H_2O_2 , relação sólido/líquido de 25 g/L, temperatura de 60°C, tempo de lixiviação de 5 h,

e o poder de ultrassons de 90 W. Segundo o autor a alta eficiência é atribuída principalmente à ação das ondas ultrassônicas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

As baterias de íons de lítio empregadas neste trabalho foram provenientes de um dos pontos de coleta de uma empresa de telefonia localizada em Uberlândia (MG) sendo, portanto, de diferentes fabricantes e em tamanhos diferentes. A Figura 4.1 ilustra as amostras de baterias utilizadas neste trabalho.



Figura 4.1: Baterias de Li-íon
Fonte: próprio autor

Todas as soluções foram preparadas em água deionizada e todos os reagentes foram de grau analítico.

O permeado de soro de leite em pó foi adquirido da empresa Sooro Concentrado Indústria de Produtos Lácteos Ltda.

Um dos tipos de lixivantes usado nesse estudo foi o efluente de ensaios de fotofermentação por bactérias púrpuras não sulfurosas (*Rhodopseudomonas palustris* e *Rhodobacter capsulatus*). Esses ensaios foram realizados em projeto de pesquisa desenvolvidos paralelamente no NUCBIO/FEQ (MACHADO, 2016). Este efluente apresentou aproximadamente 0,75M de ácido considerando os ácidos orgânicos predominantes, ácido láctico (25g/L), ácido butírico (20g/L), ácido acético (10g/L) e ácido propiônico (6g/L).

4.2 Métodos

4.2.1 Desmantelamento das Baterias

As baterias foram desmanteladas manualmente em capela de exaustão, com o auxílio de alicates e equipamentos de segurança individual como: luvas de látex, jaleco, óculos de segurança, máscara de gás e avental (DORELLA e MANSUR, 2007).

A utilização dos equipamentos de segurança é indispensável, uma vez que o contato prolongado dos materiais que compõem a bateria com a pele pode causar irritações. Além disso, há um desprendimento de gases nocivos à saúde quando o invólucro metálico que protege a bateria é rompido. Esses gases possuem um odor muito forte que rapidamente irritam as vias respiratórias, justificando a realização do procedimento dentro de uma capela (DORELLA e MANSUR, 2007).

A parte plástica foi retirada previamente para que, assim, realizasse a abertura da carcaça metálica utilizando os alicates. A partir de então, seus principais componentes como plástico externo, carcaça metálica, plástico interno, folha de alumínio (suporte do ânodo), folha de cobre (suporte do cátodo) e lâmina de copolímero foram separados manualmente.

Após o desmantelamento, o cátodo e o ânodo foram separados dos demais componentes da bateria e cortados com tesoura em pedaços pequenos, como pode se observar na Figura 4.2.

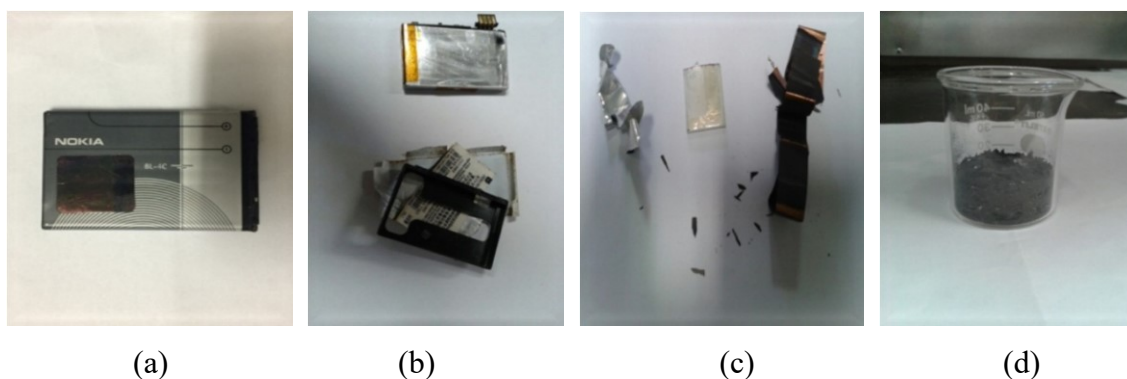


Figura 4.2: Desmantelamento da bateria. (a) bateria; (b) partes plásticas e metálicas fracionadas; (c) eletrodo de alumínio (ânodo) e cobre (cátodo); (d) amostra para teste de lixiviação

4.2.2 Ensaio para avaliação do processo de lixiviação

Para os testes de lixiviação foi utilizada uma manta com controle de temperatura, um termômetro, um condensador, um agitador mecânico e um balão de fundo redondo com três bocas de 500 mL, conforme apresentado na Figura 4.3.

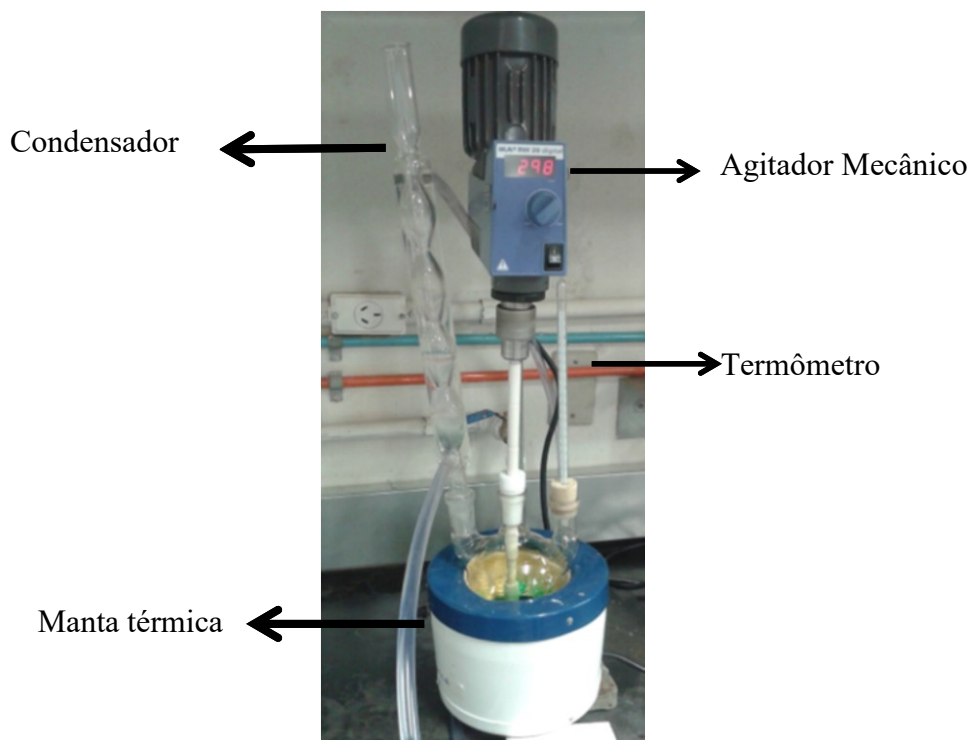


Figura 4.3: Aparelhagem utilizada no processo de lixiviação

Fonte: próprio autor

O uso do condensador foi necessário para evitar a evaporação da solução ácida, diminuindo a variação na relação sólido/líquido, além de diminuir os riscos de intoxicação. E utilizou-se também um termômetro para monitorar a temperatura desejada.

4.2.2.1 Determinação do teor dos metais Co e Li na amostra

O teor total dos metais Co e Li foi determinado por digestão em água régia, que é uma mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico concentrados na proporção de 1 para 3.

A solução de água régia foi preparada e o material foi adicionado na proporção de 1 g em 40 mL de água régia sob agitação de 300 rpm a 90 °C. Após o resfriamento da solução, o lixiviado foi filtrado utilizando-se papel de filtro quantitativo Whatman (sem cinzas, grau 42, diâmetro 125 mm, 2,5 µm, taxa de fluxo lenta) e mantido a 4 °C até ser analisado por

Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (EAAC) (ARSHADI e MOUSAVI, 2015; GRANATA *et al.*, 2012).

Para cada lote de ensaios, ao se utilizar uma amostra diferente, determinou-se a concentração inicial da amostra realizando a digestão com água régia. A duração do tempo do ensaio foi avaliada comparando-se os resultados para 2 h e 4 h de lixiviação.

4.2.2.2 Testes Preliminares de lixiviação

Nos testes preliminares, o ânodo e o cátodo foram lixiviados em conjunto e os parâmetros investigados foram: tempo, temperatura, razão sólido/líquido e o tipo de agente redutor. A agitação foi mantida constante nesta etapa em 300 rpm (KANG *et al.*, 2010).

A porcentagem do metal (Li ou Co) presente na amostra é dada pela Equação 4.1 e as porcentagens de recuperação de Co e Li foram calculadas com relação ao teor do metal determinados no ensaio de digestão por água régia (*Item 4.2.3*) de acordo com a Equação 4.2.

$$\text{Quantidade do metal na amostra (\%)} = \frac{\text{Concentração} \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right) * \text{Volume(L)}}{\text{massa de bateria(g)}} \times 100 \quad (4.1)$$

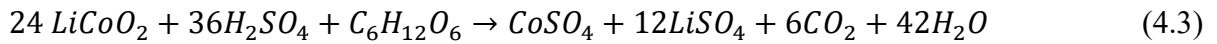
$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\text{Quantidade do metal na amostra (\%)}}{\% \text{ do metal na amostra determinado por digestão em Água Régia}} * 100 \quad (4.2)$$

Em que a concentração (g/L), o volume (L) e a massa (g) da Equação 4.1 representam a concentração de Li ou de Co na amostra determinadas pelo EAAC, o volume do meio e a massa de bateria utilizados no processo de lixiviação.

Os agentes lixiviantes investigados foram: (1) solução de H₂SO₄ (2 M); (2) efluente proveniente de ensaio de fotofermentação contendo ácidos orgânicos com molaridade de 0,75M e H₂SO₄ (1,25 M) e (3) efluente de fotofermentação com a adição dos principais ácidos orgânicos ajustando o valor do pH para 2, atingindo uma molaridade total de 3,4 M (ácido láctico 1,47 M, ácido acético 0,94 M, ácido butílico 0,72 M e ácido propiônico 0,28 M).

Além de alterar o tipo de agente lixiviante, foram avaliados o tempo de lixiviação (1, 2 e 3 h), temperatura (60 e 90 °C) e o tipo de agente redutor (H₂O₂, glicose e lactose).

De acordo com GRANATA *et al.* (2012), a concentração estequiométrica da glicose foi calculada com 50% de excesso de acordo com reação indicada pela Equação (4.3):



A mesma molaridade foi utilizada nos testes com lactose, ou seja, aproximadamente 0,09 M.

Segundo MESHARAM *et al.* (2015b), o objetivo da adição de agentes redutores durante a lixiviação é reduzir Co^{3+} presente nas baterias para Co^{2+} , tornando-o mais solúvel do que as porções não reduzidas.

Logo após o processo, a solução foi filtrada, como ilustra a Figura 4.4, para garantir suspensões isentas de partículas e armazenada a 4 °C para posterior análise. As concentrações de íons metálicos dissolvidos foram determinadas por EAAC.

Com base nos testes preliminares, a otimização do processo de lixiviação foi realizada empregando Planejamento Composto Central e para estes testes e os subsequentes, como o foco do trabalho foi a remoção de Li e Co somente, utilizou-se apenas o cátodo da bateria. Segundo FERREIRA *et al.* (2009), o ânodo consiste tipicamente de uma folha de cobre coberta por uma fina camada de pó de carvão, enquanto o cátodo é feito de uma folha de Al coberta por uma camada fina de um óxido de metal em pó como LiCoO_2 .

4.2.2.3 Planejamento Composto Central

O Planejamento Composto Central (PCC) tem sido amplamente usado para construir modelos de superfície de resposta de segunda e de terceira ordem e ajustar um modelo polinomial, o que diminui o número mínimo de experimentos necessários para a modelagem (MEHRABANI *et al.*, 2013). O número de experimentos é calculado com base fatorial 2^n , pontos axiais $2n$ e pontos centrais n_0 ($2^n + 2n + n_0$). Um PCC de 3 variáveis e 3 pontos centrais (para determinar erro experimental), por exemplo, terá 17 experimentos.

Em relação aos resultados obtidos nos testes preliminares, elaborou-se um PCC 2^3 . Os parâmetros avaliados foram: tempo, temperatura e razão sólido/líquido (S/L). O agente lixivante e o agente redutor escolhido foram o efluente de fotofermentação (0,75 M) + H_2SO_4 (1,25 M) e a glicose (0,09 M), respectivamente. Para estudar o efeito dessas variáveis utilizou-se o planejamento composto central 2^3 com α de ortogonalidade igual a 1,35. A Tabela 4.1 mostra os valores para os níveis adotados e seus fatores.

Tabela 4.1: Níveis adotados para as variáveis do planejamento composto central 2^3

Variáveis	Níveis				
	$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
temperatura de reação (°C)	66,5	70	80	90	93,5
tempo de reação (h)	0,65	1	2	3	3,35
razãoS/L (g/L)	16,5	20	30	40	43,5

Os parâmetros independentes foram codificados de acordo com as Equações (4.4), (4.5) e (4.6) para cálculo estatístico com α de ortogonalidade de 1,35.

$$X_1 = \frac{\text{Temperatura} - 80}{10} \quad (4.4)$$

$$X_2 = \text{Tempo} - 2 \quad (4.5)$$

$$X_3 = \frac{S/L - 30}{10} \quad (4.6)$$

A Tabela 4.2 apresenta os valores reais e codificados das variáveis: temperatura (X_1), tempo de reação (X_2) e razão sólido/líquido (X_3) para o planejamento.

A partir do ponto ótimo obtido no PCC 2^3 , analisou-se o efeito da agitação e concentração de um novo agente redutor. O agente redutor investigado foi lactose proveniente do permeado do soro do leite, cuja concentração de lactose foi de 80%. Foram avaliadas as concentrações de 0 M, 0,09 M e 0,18 M de lactose, em duplicata. O permeado de soro de leite foi escolhido por ser um sub-produto abundante da indústria de laticínios, conter 80% de lactose, além de representar uma fonte de matéria-prima de baixo custo para o processo. Com base nestes ensaios, elaborou-se um PCC 2^2 , sendo que os parâmetros investigados foram agitação e concentração de lactose proveniente de permeado de soro de leite. A Tabela 4.3 mostra os valores para os níveis adotados e seus fatores.

Tabela 4.2: Matriz do planejamento composto central 2^3 com os valores codificados e originais das variáveis com a glicose (0,09 M) como agente redutor

Testes	Temperatura (°C) (X ₁)	Tempo (h) (X ₂)	S/L (g/L) (X ₃)
1	1 (90)	1 (3)	1 (40)
2	1 (90)	1 (3)	-1 (20)
3	1 (90)	-1 (1)	1 (40)
4	1 (90)	-1 (1)	-1 (20)
5	-1 (70)	1 (3)	1 (40)
6	-1 (70)	1 (3)	-1 (20)
7	-1 (70)	-1 (1)	1 (40)
8	-1 (70)	-1 (1)	-1 (20)
9	1,35 (93,5)	0 (2)	0 (30)
10	-1,35 (66,5)	0 (2)	0 (30)
11	0 (80)	1,35 (3,35)	0 (30)
12	0 (80)	-1,35 (0,65)	0 (30)
13	0 (80)	0 (2)	1,35 (43,5)
14	0 (80)	0 (2)	-1,35 (16,5)
15	0 (80)	0 (2)	0 (30)
16	0 (80)	0 (2)	0 (30)
17	0 (80)	0 (2)	0 (30)

Tabela 4.3: Níveis adotados para as variáveis do planejamento composto central 2^2

Variáveis	Níveis				
	$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
Agitação* (rpm)	300	320	450	580	600
Concentração de Lactose** (M)	0	0,01	0,09	0,17	0,18

* agitação mecânica

** lactose proveniente de permeado de soro de leite

A Tabela 4.4 apresenta os valores reais e codificados das variáveis: agitação (X₄) e concentração de lactose (X₅) para o planejamento.

Tabela 4.4: Matriz do planejamento composto central 2^2 com os valores codificados e originais das variáveis agitação e concentração de lactose

Testes	Agitação (rpm) (X_4)	Concentração de lactose* (M) (X_5)
1	580 (1)	0,17 (1)
2	320 (-1)	0,17 (1)
3	580 (1)	0,010 (-1)
4	320 (-1)	0,010 (-1)
5	450 (0)	0 (-1,147)
6	450 (0)	0,18 (1,147)
7	300 (-1,147)	0,09 (0)
8	600 (1,147)	0,09 (0)
9	450 (0)	0,09 (0)
10	450 (0)	0,09 (0)
11	450 (0)	0,09 (0)

*lactose proveniente do permeado do soro do leite

Os parâmetros independentes foram codificados de acordo com as Equações (4.7) e (4.8) para cálculo estatístico com α de ortogonalidade de 1,147.

$$X_4 = \frac{\text{Agitação} - 450}{130} \quad (4.7)$$

$$X_5 = \frac{\text{Concentração} - 0,09}{0,08} \quad (4.8)$$

4.2.2.4 Lixiviação com ultrassom

Para avaliar o efeito de ultrassom na recuperação de Li e Co por lixiviação, assim como LI *et al.* (2014), considerando as condições ótimas definidas nos ensaios anteriores (Item 4.2.2.3), realizou-se o ensaio de lixiviação em duplicata, ajustando o reator a um sonicador ultrassônico. Para manter a temperatura constante, o reator encamisado de vidro foi conectado um banho termostático, conforme apresentado na Figura 4.4. Deve-se ressaltar que não foi possível manter um aparato de forma a combinar os efeitos de agitação e ultrassom.

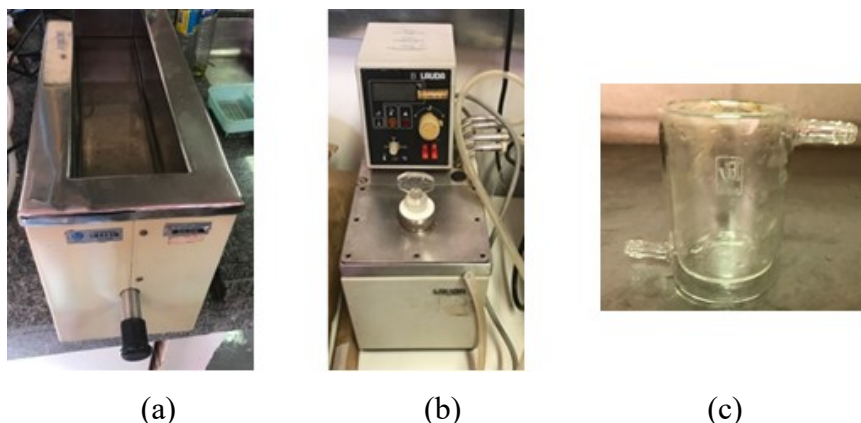


Figura 4.4: Equipamentos utilizados no processo de lixiviação com ultrassom: (a) sonicador ultrassônico, (b) banho termostático e (c) reator encamisado

Fonte: próprio autor

4.2.3 Análises

4.2.3.1 Espectroscopia de Absorção Atômica em Chama (EAAC)

As alíquotas dos processos de lixiviação e digestão em água régia foram analisadas por EAAC *Shimadzu* modelo AA-7000 Series.

Todas as amostras foram diluídas e o pH corrigido para 5 utilizando NH_4OH para não danificar o equipamento. O NH_4OH foi escolhido a fim de evitar a adição de outros metais no sistema (DORELLA e MANSUR 2007). A análise foi realizada neste pH como uma condição ideal entre a remoção de impurezas e perda de metal alvo. O aumento do pH de 6,5 ocasionaria perda significativa de metais alvo, enquanto o pH 5 evita a precipitação dos metais desejados (Li e Co) (GRANATA *et al.*, 2012).

4.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As amostras, antes e após os processos de lixiviação, foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) *Carl Zeiss* modelo EVO MA 10.

O uso da microscopia eletrônica de varredura vem se destacando por fornecer informações de detalhe, com aumentos de até 300.000 vezes. A incidência de um feixe de elétrons no mineral forma uma imagem eletrônica de varredura, sob condições de vácuo. A emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *auger* e absorvidos, como também de raios

X característicos e de catodo luminescência são gerados pela incidência do feixe de elétrons no mineral. A imagem eletrônica de varredura importa a contagem de elétrons secundários (SE – Secondary Electrons) e retroespalhados (BSE – Back Scattering Electrons) emitidos pelo material analisado em tons de cinza o mapeamento (DUARTE *et al.*, 2003).

4.2.3.3 Quantificação de ácidos orgânicos

A quantificação dos ácidos orgânicos do efluente de fotofermentação foi obtida por meio da cromatografia líquida de alto desempenho HPLC (High Performance Liquid Chromatography). Foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu modelo LC-20A Promience, equipado com coluna SUPELCOGEL C-610H, com detector ultravioleta no comprimento de onda de 210 nm. As amostras para leitura foram diluídas, filtradas (porosidade 0,22 µm) e injetadas no equipamento. A fase móvel utilizada foi uma solução de ácido fosfórico à 0,1 % (v/v), a vazão da bomba foi 0,5 mL/min, a temperatura do forno foi 32 °C e o volume de injeção 20 µL. As áreas obtidas nos cromatogramas para cada composto foram convertidas para concentrações em g/L por meio de curvas de calibração previamente estabelecidas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação do teor dos metais Co e Li na amostra

Os testes de digestão por água régia foram feitos para determinar a concentração inicial dos metais Co e Li nos cátodos da bateria de *Li-ions*. A lixiviação foi realizada sob agitação de 300 rpm a 90 °C e uma razão S/L de 25 g/L. O tempo encontrado na literatura variou de 1 h até 4 h (ILYAS *et al.*, 2010, GRANATA *et al.*, 2012, PRADHAN e KUMAR, 2012). Por isso, avaliou-se dois tempos de lixiviação: 2 h e 4 h.

Na Tabela 5.1 estão expostos os resultados referentes à digestão apenas do cátodo da bateria em água régia

Tabela 5.1: Teor de Co e Li na amostra do cátodo de bateria de *Li-ion* por digestão com água régia a 90 °C, 300 rpm e 25 g/L

Tempo(h)	Co (%)	Li (%)
2	52,78	6,13
4	54,16	6,56

De acordo com os valores indicados na Tabela 5.1, a diferença para os tempos de 2 h e 4 h, considerando uma recuperação total em 4 h, foi de 2,55 % e 6,55 % para o Co e Li, respectivamente. Sendo que o teor de Co foi de 52,78 % para 2 h e 54,16 % para 4 h de processo, enquanto o teor de Li foi de 6,13 % e 6,56 % para 2 h e 4 h de lixiviação, respectivamente. Esta diferença foi considerada baixa, portanto, os demais testes feitos para determinação da concentração inicial dos metais por digestão em água régia foram realizados empregando 2 h de lixiviação.

5.2 Ensaio para avaliação do processo de lixiviação

5.2.1 Testes preliminares de lixiviação

A fim de atribuir faixas de temperatura, densidade de polpa (razão S/L) e tempo de lixiviação para elaborar um planejamento composto central, foram realizados testes preliminares utilizando diferentes tipos de agentes lixiviantes e agentes redutores. Primeiramente, realizaram-se testes com H₂SO₄ como agente lixivante, uma vez que é o

ácido mais estudado na literatura e com alta recuperação de metais de baterias de íons de Li (MA *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2015; ZHENG *et al.*, 2017).

Os testes foram realizados fixando a temperatura, agitação e tempo de lixiviação em 90 °C, 300 rpm e 2 h, respectivamente. As condições avaliadas para este tipo de lixiviante foram os tipos de agentes redutores (H₂O₂, glicose P.A. e lactose P.A.) e a razão S/L de 20 g/L (Tabela 5.2) e 100 g/L (Tabela 5.3).

Tabela 5.2: Recuperação (%) de Co e Li em relação a água régia utilizando H₂SO₄ (2 M) como agente lixiviante a 90 °C, 300 rpm, 2 h e razão S/L de 20 g/L

Agente Redutor	Recuperação de Co (%)	Recuperação de Li (%)
Sem redutor	80,50	90,52
Glicose	89,39	88,18
Lactose	97,00	97,23
H₂O₂	88,46	86,82

Tabela 5.3: Recuperação (%) de Co e Li em relação a água régia utilizando H₂SO₄ (2M) como agente lixiviante a 90 °C, 300 rpm, 2 h e razão S/L de 100 g/L

Agente Redutor	Recuperação de Co (%)	Recuperação de Li (%)
Sem redutor	55,53	82,15
Glicose	81,62	87,60
Lactose	91,91	96,96
H₂O₂	89,04	93,54

Os dados das Tabelas 5.2 e 5.3 mostram que, em relação ao efeito da razão S/L, com exceção do ensaio sem agente redutor, o aumento da razão S/L de 20 g/L para 100 g/L não resultou porcentagens de recuperação muito diferentes. Por exemplo, ao utilizar o H₂O₂ a recuperação de Co foi de 89,04 % e 88,46 % para razões S/L de 100g/L e 20g/L, respectivamente; usando a glicose como agente redutor a recuperação de Co foi de 81,63 % para a razão S/L de 100 g/L e 89,39 % para razão S/L de 20 g/L, e empregando como agente redutor a lactose, obteve-se recuperação de 91,91 % a 100 g/L e 97,00 % a 20 g/L; por fim, na ausência de agentes redutores, o efeito razão S/L foi expressivo e obtiveram-se as menores recuperações com 55,53 % e 80,50 % a razões S/L de 100 g/L e 20 g/L, respectivamente.

O mesmo aconteceu com o lítio em que a recuperação foi de 93,54 % e 86,82 % a razões S/L de 100g/L e 20g/L, respectivamente, com H₂O₂; 87,60 % e 88,18 %, a razões S/L de 100 g/L e 20 g/L, respectivamente, com glicose; 96,96 % para densidade de polpa de 100 g/L e 97,23 %, para densidade de polpa de 20 g/L, com lactose; porém, sem agente redutor obtiveram-se recuperações de 82,15 % e 90,52 % a razões S/L de 100 g/L e 20 g/L, respectivamente, o que indica que a razão S/L de 20 g/L a presença de maior quantidade de agente redutor não melhorou a recuperação de Li, podendo até diminuir em alguns casos como na presença de glicose ou H₂O₂.

Comparando esses resultados, observou-se que, para o H₂SO₄ (2M) como agente lixiviante, a lactose P.A apresentou uma eficiência maior, seguida do H₂O₂ e glicose. Além disso, verificou-se que o efeito do agente redutor foi mais acentuado para alta densidade de polpa de 100 g/L em relação ao Co, enquanto que para o Li sua ação é dispensável para a razão S/L de 20 g/L. Todavia, o intuito do processo foi otimizar a recuperação de Co e Li em conjunto.

Sob condições mais extremas de concentração de ácido sulfúrico e tempo de lixiviação, GRANATA *et al.* (2012) recuperaram 99% de Co e 99% de Li. Os autores empregaram a mesma concentração de glicose (50 % de excesso em relação à Equação 4.3), mesma temperatura (90 °C) e razão S/L 100 g/L, mas usaram H₂SO₄ 2,5 M e o período de lixiviação foi de 3 h.

CHEN *et al.* (2015) alcançaram recuperação de 97,8 % de Co e 95,8 % de Li utilizando o H₂O₂ como agente redutor, H₂SO₄ 2 M, razão S/L 50 g/L, temperatura de 80 °C durante 1 h de lixiviação.

Sem agente redutor, MESHARAM *et al.* (2015a) conseguiram recuperar 93,4% Li, 66,2% de Co, quando o material foi lixiviado em H₂SO₄ 1 M a 95 °C, para uma densidade de polpa de 50 g/L durante 4 h. Observa-se que a recuperação do Co para esses autores também foi consideravelmente inferior ao do Li na ausência de redutor. Isso ocorreu em virtude da ação do agente redutor que reduz Co³⁺ em Co²⁺ que é mais favoravelmente solubilizado do que a forma não reduzida (MESHARAM *et al.*, 2015b).

Visto que a eficiência da lixiviação é resultado da combinação entre os parâmetros avaliados, foram realizados testes a 60 °C durante 3 h e a 90 °C durante 1 h. Outra variação foi a substituição do ácido sulfúrico por uma mistura de ácidos orgânicos, utilizando o efluente de fotofermentação. Entretanto, como esse efluente continha uma concentração baixa de ácidos orgânicos para ser usado isoladamente como lixiviante, adicionou-se os mesmos ácidos

predominantes (ácidos láctico, propiônico, acético e butírico) até atingir o pH igual a 2. Neste pH a concentração de ácidos orgânicos foi de 3,4 M. Para estes ensaios, fixou-se a razão sólido/líquido de 20 g/L e os resultados são mostrados nas Tabelas 5.4 (90 °C e 2 h), 5.5 (90 °C e 1 h) e 5.6 (60 °C e 3 h).

Tabela 5.4: Recuperação (%) de Co e Li utilizando ácidos orgânicos (3,4 M) como agente lixivante a 90 °C, 300 rpm, 2 h e razão S/L de 20 g/L

Agente Redutor	Recuperação de Co (%)	Recuperação de Li (%)
Sem redutor	79,83	84,60
Glicose	77,93	79,99
Lactose	88,56	96,47
H₂O₂	99,53	86,69

Os testes realizados a 90 °C durante 2 h, expostos na Tabela 5.4, alcançaram rendimentos menores tanto para o Co quanto para o Li, comparados àqueles obtidos com H₂SO₄ 2 M (Tabela 5.3), exceto para o Co na presença de H₂O₂ como agente redutor. Para o Co as recuperações foram de 79,83%, 77,93%, 88,56% e 99,53% sem agente redutor, com glicose P.A., lactose P.A. e H₂O₂, respectivamente. Para o Li as recuperações foram de 84,60% sem agente redutor, 79,99% com glicose, 96,47% com lactose e 86,69% com H₂O₂. A melhor recuperação de Co ocorreu na presença de H₂O₂ (99,53%), enquanto que para o Li a melhor recuperação ocorreu na presença da lactose P.A. (96,47%).

Tabela 5.5: Recuperação (%) de Co e Li utilizando ácidos orgânicos (3,4 M) como agente lixivante a 90 °C, 300 rpm, 1 h e razão S/L de 20 g/L

Agente Redutor	Recuperação de Co (%)	Recuperação de Li (%)
Sem redutor	29,66	47,48
H₂O₂	49,80	58,34

Tabela 5.6: Recuperação (%) de Co e Li utilizando ácidos orgânicos (3,4 M) como agente lixivante a 60 °C, 300 rpm, 3 h e razão S/L de 20 g/L

Agente Redutor	Recuperação de Co (%)	Recuperação de Li (%)
Sem redutor	39,12	52,63
H₂O₂	55,38	61,39

Ao reduzir o tempo de lixiviação para 1 h, mesmo mantendo a temperatura a 90 °C ou reduzindo a temperatura para 60 °C e usando o tempo de lixiviação de 3 h, os resultados de recuperação para ambos os metais (Co e Li) foram consideravelmente inferiores, sem agente redutor ou com H₂O₂. Por isso, não foram realizados ensaios para os demais tipos de agentes redutores (glicose e lactose).

A 90 °C e com 1h de lixiviação (Tabela 5.5) a recuperação do Co alcançou 29,66% sem agente redutor e 49,80 % na presença do H₂O₂, e para o Li a recuperação foi de 47,48 % e 58,34 % sem redutor e com H₂O₂, respectivamente. A 60 °C e com 3 h de lixiviação (Tabela 5.6) a recuperação do Co foi de 39,12 % sem agente redutor e 55,38 % na presença do H₂O₂, e para o Li foi de 52,63 % e 61,39 % sem redutor e com H₂O₂, respectivamente. Além disso, pôde-se observar que se obteve melhores rendimentos para ambos os metais (Co e Li) em um período maior de lixiviação (3 h) mesmo diminuindo a temperatura do processo para 60 °C em comparação com os ensaios realizados em 1 h e 90 °C.

Como observado para o ensaio com ácido sulfúrico (Tabelas 5.2 e 5.3), deve-se ressaltar que, quando a condição de operação foi desfavorável à remoção dos metais, ou seja, para razão S/L alta, mais pronunciado se torna o efeito do agente redutor. Além disso, para as condições de 90 °C e 2 h nota-se o mesmo nível de remoção para ambos os metais tanto para o ácido sulfúrico (2 M) como para a mistura de ácidos orgânicos (3,4 M). Entretanto, de forma a combinar a redução do uso de ácido sulfúrico que é agressivo ao meio ambiente com a minimização de custo em comparação ao uso de ácidos orgânicos em altas concentrações, testou-se as mesmas condições de temperatura, tempo de lixiviação e agentes redutores para um lixiviante composto de efluente de fotofermentação (0,75M), cuja composição foi de ácido láctico (25 g/L), ácido butírico (20 g/L), ácido acético (10 g/L), ácido propiônico (6 g/L) acrescido de H₂SO₄ (1,25M), totalizando 2M de ácidos. Além disso, testou-se a influência do uso do permeado de soro de leite com 80 % de lactose, que tem ação de agente redutor.

A Tabela 5.7 representa a comparação de eficiência de recuperação de Co e Li entre os agentes lixiviantes H₂SO₄ (2 M) e H₂SO₄ + efluente (2M) a 90 °C durante 2 h e razão S/L de 20 g/L.

Tabela 5.7: Comparação da eficiência de recuperação de Co e Li entre o H₂SO₄ (2 M) e H₂SO₄ + efluente de fotofermentação (2 M) a 90 °C, 300 rpm, 2 h e razão S/L de 20 g/L

Agente Redutor	COBALTO		LÍTIO	
	H ₂ SO ₄ (2 M)	H ₂ SO ₄ + efluente	H ₂ SO ₄ (2 M)	H ₂ SO ₄ + efluente
Sem redutores	80,50	82,97	94,82	87,38
Glicose	89,39	93,53	88,18	87,51
Lactose	97,00	87,77	97,23	86,88
H₂O₂	88,46	94,04	86,82	94,14
Permeado	77,33	83,52	81,80	85,94

Ao analisar os dados da Tabela 5.7, observa-se que, para o H₂SO₄ (2 M) como lixiviante, os melhores resultados de recuperação de Co e Li foram utilizando a lactose como agente redutor, com 97,00 % e 97,23 % respectivamente. Já para a mistura H₂SO₄ + efluente obtiveram-se melhores rendimentos na presença do agente redutor H₂O₂, com recuperação de 94,04 % de Co e 94,14 % de Li.

Usando a glicose como agente redutor, a recuperação de Co foi de 89,39 % e 93,53 % para o H₂SO₄ e H₂SO₄ + efluente, respectivamente e a recuperação de Li foi de 88,18 % para o H₂SO₄ e 87,51% para H₂SO₄ + efluente. Usando a lactose, a recuperação de Co foi de 97,00 % para o H₂SO₄ e 87,77 % para a mistura H₂SO₄ + efluente e a recuperação de Li foi de 97,23% e 86,88% para o H₂SO₄ e H₂SO₄ + efluente, respectivamente. Com o H₂O₂, a recuperação de Co foi de 88,46% para o H₂SO₄ e 94,33% para a mistura H₂SO₄ + efluente e a recuperação de Li foi de 86,82% e 94,14% para o H₂SO₄ e mistura de H₂SO₄ + efluente, respectivamente. Utilizando o permeado do soro do leite como fonte de lactose, a recuperação de Co foi de 77,33 % para o H₂SO₄ e 83,52 % para a mistura H₂SO₄ + efluente e a recuperação de Li foi de 81,80% e 85,94 % para o H₂SO₄ e mistura de H₂SO₄ + efluente, respectivamente. Na ausência de agente redutor, a recuperação de Co foi de 80,50 % e 82,97 % para o H₂SO₄ e H₂SO₄ + efluente, respectivamente e a recuperação de Li foi de 94,82 % e 87,38 % para o H₂SO₄ e H₂SO₄ + efluente.

A partir dos dados expostos na Tabela 5.7, pôde-se comprovar a eficiência da mistura H₂SO₄ (1,25 M) e efluente (0,75 M) como agente lixiviante, já que as porcentagens de Co e Li recuperados foram próximas e até superiores, para ambos os metais, em algumas situações como, por exemplo, na presença de H₂O₂ e permeado, àquela obtida com apenas H₂SO₄ (2 M). Na presença de glicose P.A., apenas a porcentagem de Co recuperado, utilizando a

mistura H₂SO₄ (1,25 M) e efluente (0,75 M) como agente lixiviante, superou àquela obtida com H₂SO₄ (2 M), enquanto que em relação ao Li a recuperação foi ligeiramente inferior para a mistura H₂SO₄ (1,25 M) e efluente (0,75 M). Para a lactose P.A. como agente redutor, os resultados foram melhores com apenas H₂SO₄ (2 M) como agente lixiviante, tanto para a recuperação de Co, quanto para a de Li.

Os resultados dos testes a 90 °C durante 1 h e 60 °C durante 3 h são apresentados na Tabela 5.8. A partir da análise da Tabela 5.7 e dos dados obtidos na Tabela 5.8, o efluente + H₂SO₄ foi escolhido como agente lixiviante e a glicose como agente redutor. Já que a glicose apresentou melhores rendimentos em relação a esse tipo de lixiviante e sempre superiores a 70% de recuperação para ambos os metais.

Tabela 5.8: Recuperação de Co e Li utilizando efluente + H₂SO₄ como agente lixiviante a 300 rpm, razão S/L de 20 g/L a 90 °C durante 1 h e a 60 °C durante 3 h

Agente Redutor	90 °C / 1 h		60 °C / 3 h	
	Recuperação de Co (%)	Recuperação de Li (%)	Recuperação de Co (%)	Recuperação de Li (%)
Sem	61,09	57,78	65,33	80,79
Glicose	71,93	74,63	70,75	72,66
Lactose	66,62	65,30	77,69	77,69
H₂O₂	65,01	66,57	69,93	75,32

Pela análise da Tabela 5.8, verifica-se que, a 90 °C e com 1 h de lixiviação, a recuperação do Co alcançou 61,09 % sem agente redutor, 71,93 % na presença de glicose, 66,62 %, na presença de lactose e 65,01 % na presença do H₂O₂, sendo que para o Li as recuperações foram de 57,78 %, 74,63 %, 65,30 % e 66,57 % sem redutor, com glicose, com lactose e com H₂O₂, respectivamente. A 60 °C e com 3 h de lixiviação a recuperação do Co foi de 65,33 % sem agente redutor, 70,75 % na presença de glicose, 77,69 %, na presença de lactose e 69,93 % na presença do H₂O₂, já a do Li foi de 80,79 %, 72,66 %, 77,69 % e 75,32 % sem redutor, com glicose, com lactose e com H₂O₂, respectivamente.

Para estas condições, os resultados foram inferiores aos obtidos empregando temperatura de 90 °C e 2 h de lixiviação e o efeito do tipo do agente redutor não foi significativo. Como a glicose, em todos os casos, apresentou recuperações acima de 70 % e, para mistura H₂SO₄ (1,25 M) e efluente (0,75 M) como agente lixiviante, obtiveram-se

melhores rendimentos em relação ao H_2SO_4 (2 M) como agente lixiviante, para o Planejamento Composto Central 2³, foi utilizada como agente redutor. Deve-se ressaltar que o H_2O_2 favoreceu a recuperação, atingindo-se valores de remoção superiores aos demais agentes redutores, todavia, a proposta deste trabalho foi definir um processo com minimização de agentes químicos e, conseqüentemente, com baixo impacto ambiental e custo reduzido. Nesse contexto, o uso da glicose P.A., que pode ser vinculado ao aproveitamento de diversos resíduos agroindustriais, sendo portanto, uma alternativa promissora.

5.2.2 Planejamento Composto Central 2³

A análise de recuperação do Co e Li tendo como variáveis a temperatura, tempo e razão S/L sob agitação de 300 rpm, foi realizada pelos métodos estatísticos, utilizando o software *Statistica* versão 7.0. Um planejamento composto central 2³ com três repetições no ponto central e extensão axial, foi realizado. Os resultados da análise são apresentados na Tabela 5.9.

Ao se realizar a análise estatística, levou-se em consideração o fato de que, no processo de lixiviação, há parâmetros intrínsecos ao sistema, principalmente na preparação das amostras para análise no EAAC, as quais foram necessárias diluir inúmeras vezes para conseguir mensurar a quantidade de metal presente. Dessa forma, um nível de significância de 10% foi utilizado de modo que a influência desses parâmetros não comprometesse a significância das variáveis estudadas.

No software, o valor de “p” determina a significância dos parâmetros e termos no modelo. Um valor de p menor corresponde ao maior significado. Os resultados de $p \leq 0,10$ indicam que os modelos embutidos são significativos no nível de confiança de 90 %.

A partir dos resultados obtidos sob diferentes condições de temperatura, tempo de lixiviação e razão S/L, fixando o tipo de agente lixiviante (H_2SO_4 + efluente), a agitação de 300 rpm e o tipo e concentração do agente redutor (0,09 M de glicose), observou-se que as melhores respostas foram obtidas a temperatura mais elevada de 93,5 °C durante 2 h e razão S/L de 30 g/L, referente ao teste 9, com recuperações de 97,54 % e 93,61 % de Co e Li, respectivamente, e também a razão S/L mais baixa de 16,5 g /L durante 2 h a 80 °C, referente ao teste 14, com recuperações de 98,06 % de Co e 95,61 % de Li.

Além disso, as três repetições no ponto central apresentaram resultados próximos com desvio padrão de 0,55 % e 1,52 % em relação à recuperação do Co e Li, respectivamente. O

desvio padrão é uma medida que determina a dispersão de valores em relação ao valor médio, ou seja, a recuperação de Co no ponto central está em torno de 85,03 % \pm 0,55 %, enquanto que a do Li está em torno de 88,90 % \pm 1,52 %.

Tabela 5.9: Resultados de recuperações do Co e Li do PCC 2³ para as variáveis temperatura, tempo de lixiviação e razão S/L, 300 rpm, 0,09 M de glicose e utilizando o H₂SO₄ + efluente como agente lixivante.

Testes	Parâmetros			Resposta	
	Temperatura(°C)	Tempo (h)	S/L (g/L)	%Co	%Li
1	90	3	40	81,75	86,41
2	90	3	20	88,30	91,37
3	90	1	40	71,80	74,34
4	90	1	20	76,91	79,5
5	70	3	40	78,72	73,24
6	70	3	20	82,16	74,48
7	70	1	40	62,84	71,28
8	70	1	20	71,74	75,8
9	93,5	2	30	97,54	93,61
10	66,5	2	30	61,23	61,64
11	80	3,35	30	84,46	84,15
12	80	0,65	30	69,42	75,69
13	80	2	43,5	78,96	78,11
14	80	2	16,5	98,06	95,61
15	80	2	30	84,47	89,98
16	80	2	30	85,57	87,16
17	80	2	30	85,05	89,56

O gráfico de probabilidade normal pode avaliar a normalidade de um conjunto de dados. Uma linha reta em um gráfico de probabilidade normal mostra que os termos de erro ou resíduos seguem uma distribuição normal. A Figura 5.1 mostra as parcelas de probabilidade normal para Co e Li, respectivamente. Todos os pontos se alinham bem perto a uma linha reta, indicando dados quase normais. Os valores de R² foram de 79% para Co e

86% para Li indicando que os modelos do Co e do Li conseguem reproduzir os dados experimentais 79% e 86% da variação total em torno da média, respectivamente.

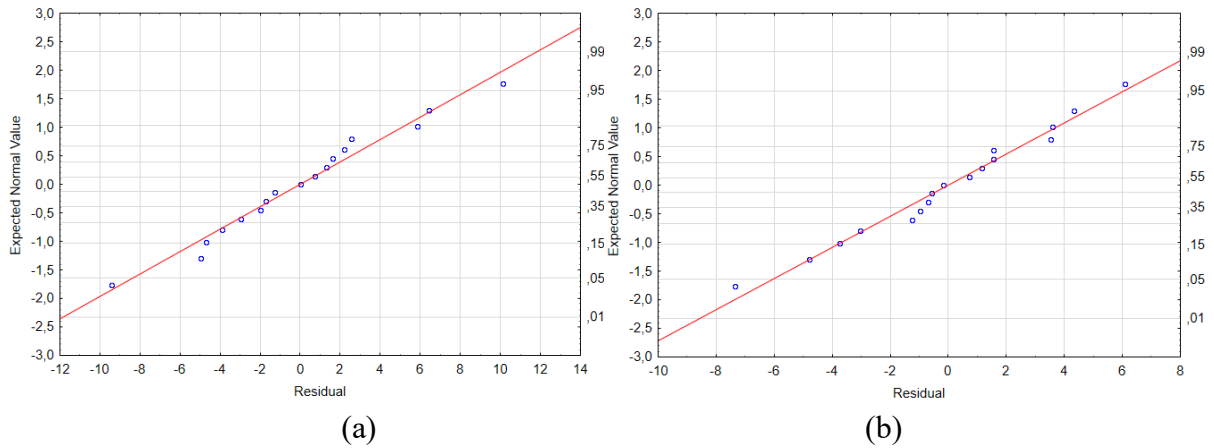


Figura 5.1: Probabilidade Normal em função do resíduo PCC 2³ (a) Recuperação de Co e (b) recuperação de Li

Os modelos previstos para a recuperação do Co e Li foram definidos pelas seguintes equações:

$$\text{Co} = 86,45 + 6,21\theta - 4,08\theta^2 + 5,83T - 5,42T^2 - 4,28R \quad (5.1)$$

$$\text{Li} = 88,06 + 6,87\theta - 5,57\theta^2 + 3,09T - 4,31T^2 - 3,39R + 2,91\theta T \quad (5.2)$$

Em que θ , T e R representam a temperatura, o tempo e a razão S/L, respectivamente. O termo “ θT ” indica uma interação entre os parâmetros. De acordo com as Equações (5.1) e (5.2) o parâmetro de maior influência para recuperação tanto do Co quanto do Li foi a temperatura, que mostrou um efeito linear positivo.

A avaliação do modelo também pode ser feita pela observação do gráfico dos valores preditos em função dos valores observados que são mostrados na Figura 5.2. Os valores preditos pelo modelo são representados pela reta, enquanto que os valores observados representam pontos, que estão relativamente próximos a reta. Com isso, pode-se afirmar que os valores preditos se aproximam dos valores observados. A Figura 5.2(a) representa os valores relativos à recuperação do Co, enquanto que a Figura 5.2(b) à recuperação do Li.

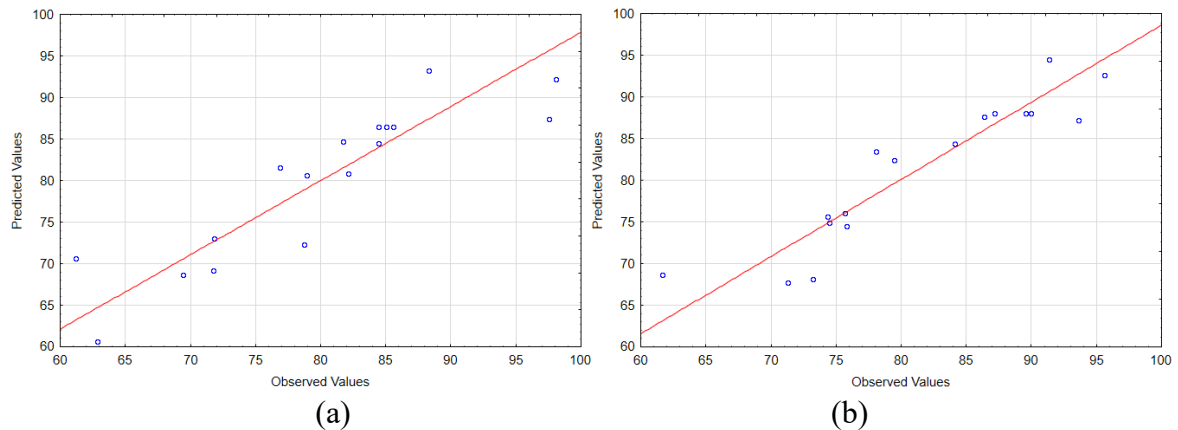


Figura 5.2: Valores observados em função dos valores preditos para (a) recuperação de Co e (b) recuperação de Li.

Observando as superfícies de respostas obtêm-se indícios que o modelo representa bem a relação entre a resposta e os fatores estudados.

A Figura 5.3 representa a superfície de resposta para % Co em relação à temperatura e ao tempo no ponto central e mostra que a região ótima está em torno de 82 e 93,5 °C e 2,1 e 3,0 h.

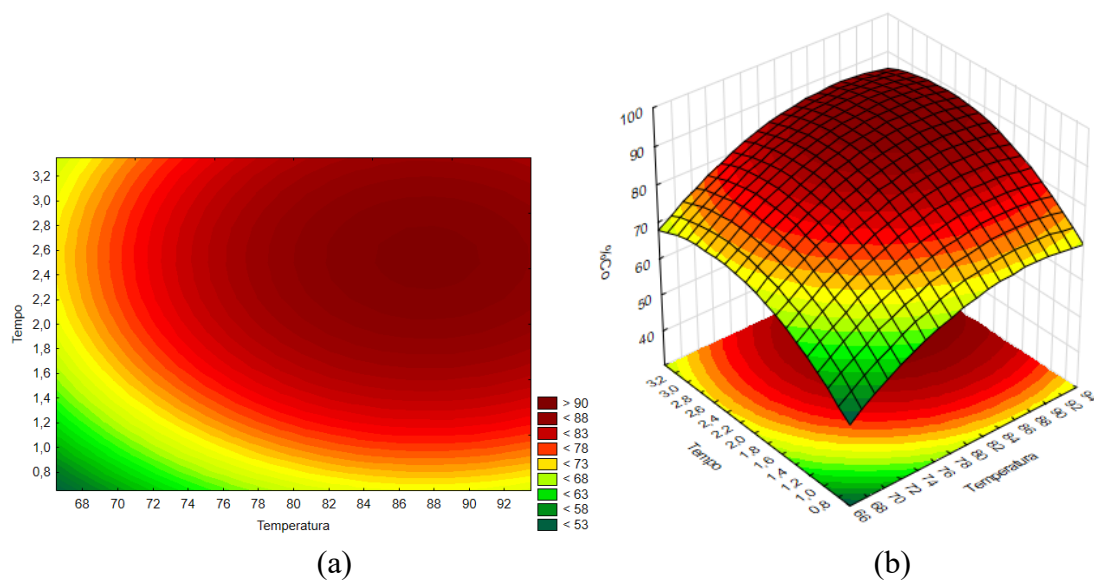


Figura 5.3: Recuperação do Co (% Co) em função da temperatura (°C) e do tempo (h) no ponto central (a) curva de contorno e (b) superfície de resposta

A Figura 5.4 ilustra a região ótima para a recuperação de Co em função da temperatura e razão sólido/líquido no ponto central. Observando que a faixa está na região de 82 e 93,5 °C e 16,5 e 20 g/L.

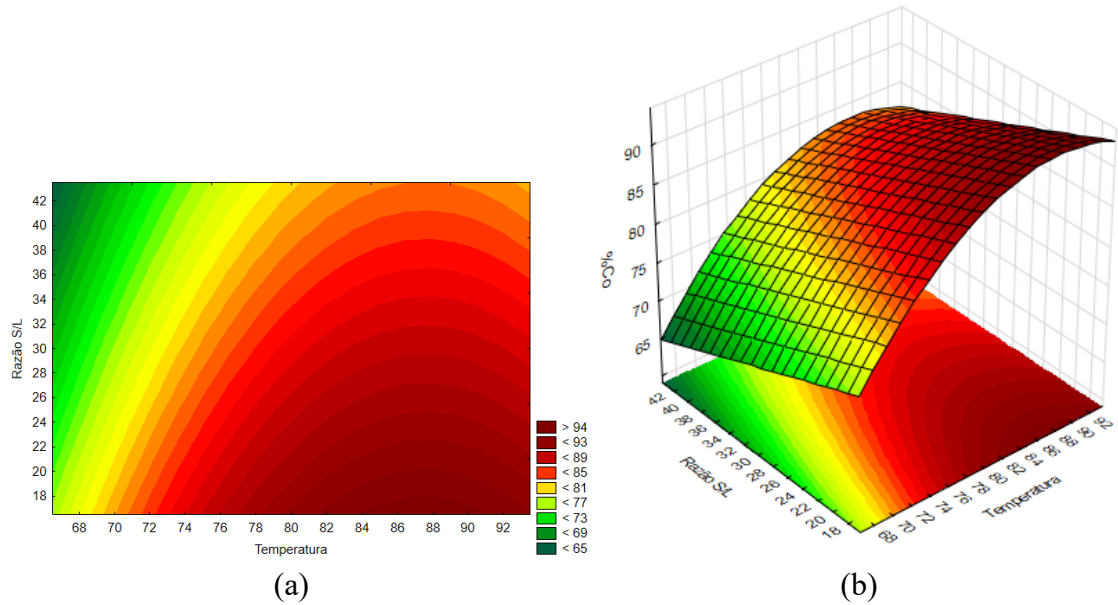


Figura 5.4: Recuperação do Co (% Co) em função da temperatura (°C) e da razão sólido/líquido (g/L) no ponto central (a) curva de contorno e (b) superfície de resposta

A Figura 5.5 mostra a região ótima para a recuperação de Co em função do tempo e da razão sólido/líquido no ponto central. Observando que o ponto ótimo está em torno de 2,0 e 3,1 h e 16,5 e 20 g/L.

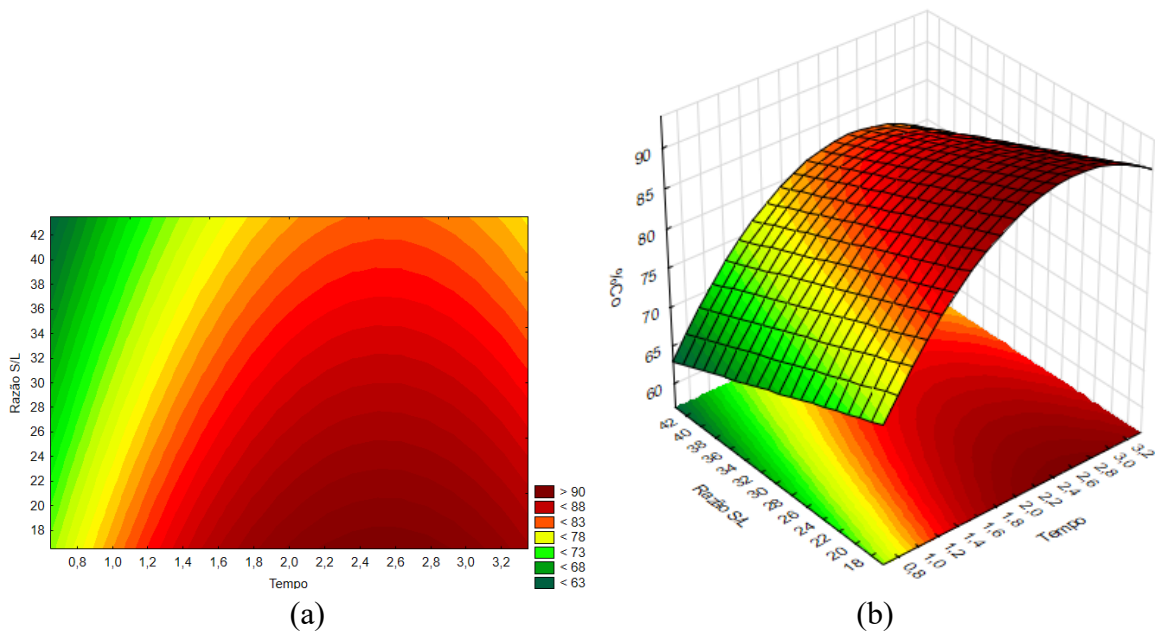


Figura 5.5: Recuperação do Co (% Co) em função do tempo (h) e da razão sólido/líquido (g/L) no ponto central em (a) curva de contorno e (b) superfície de resposta

A Figura 5.6 mostra a região ótima para a recuperação de Li em função da temperatura e do tempo no ponto central. Observando que o ponto ótimo está em torno de 82 e 93,5 °C e 2,0 e 3,2 h.

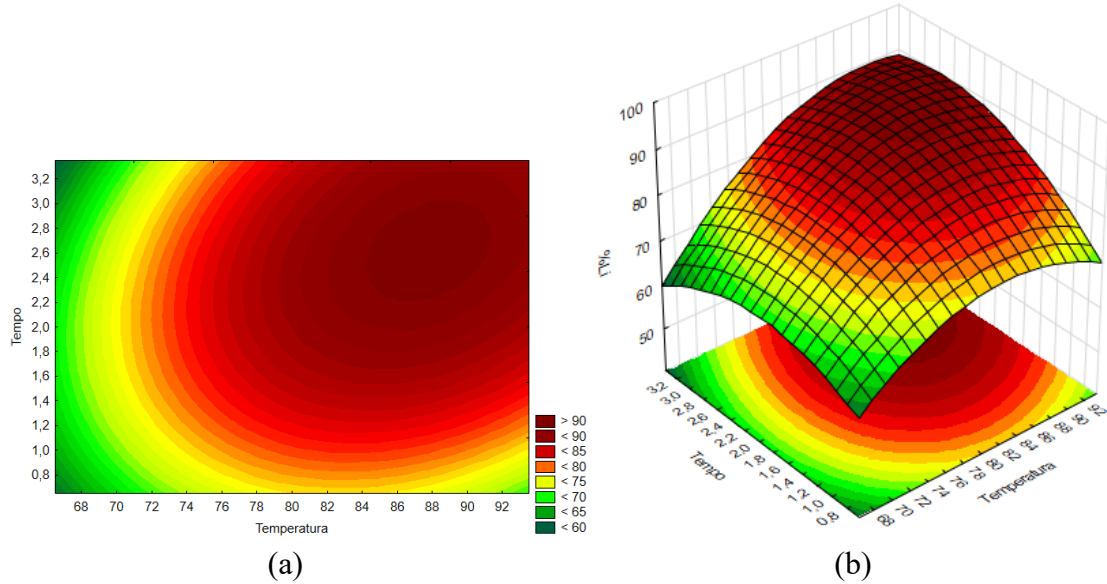


Figura 5.6: Recuperação do Li (%Li) em função da temperatura (°C) e do tempo (h) no ponto central em (a) curva de contorno e (b) superfície de resposta

A Figura 5.7 mostra a região ótima para a recuperação de Li em função da temperatura e da razão sólido/líquido no ponto central. Observando que o ponto ótimo está em torno de 80 e 92 °C e 16,5 e 21,0 g/L.

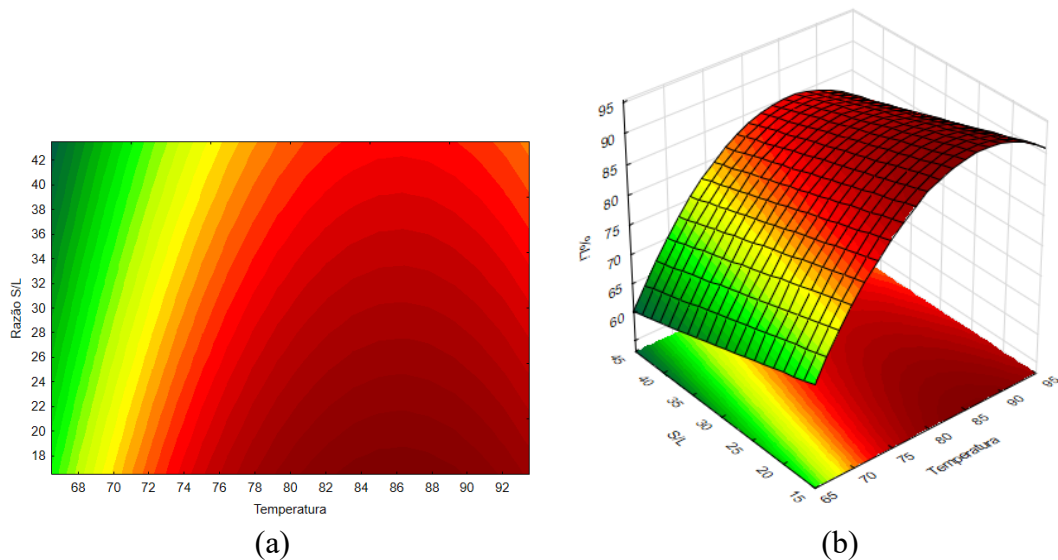


Figura 5.7: Recuperação do Li (%Li) em função da temperatura (°C) e da razão sólido/líquido (g/L) no ponto central em (a) curva de contorno e (b) superfície de resposta

A Figura 5.8 mostra a região ótima para a recuperação de Li em função do tempo e da razão sólido/líquido. Observando que o ponto ótimo está em torno de 1,8 e 2,9 h e 16,5 e 20,0g/L.

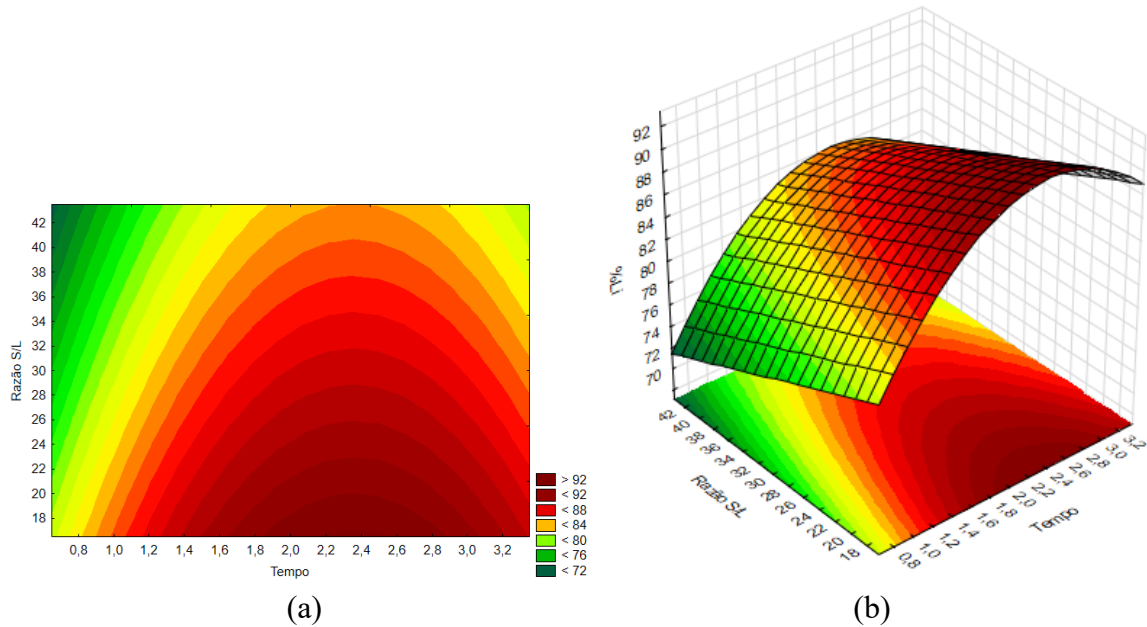


Figura 5.8: Recuperação do Li (%Li) em função do tempo (h) e da razão sólido/líquido (g/L) no ponto central em (a) curva de contorno e (b) superfície de resposta

O modelo foi validado realizando testes em duplicata na condição ótima obtida, isto é, a uma temperatura de 86 °C durante 2,5 h com uma razão sólido/líquido de 18,5 g/L. Os valores de recuperação foram de 93,13 % para o Co e 93,90 % para o Li, o que corresponde a um desvio de apenas 2,06% e 1,51 %, respectivamente, em relação aos valores preditos pelo modelo, ou seja, 95,19% para o Co e 95,41% para o Li.

5.2.3 Planejamento Composto Central 2²

Dando continuidade ao estudo de lixiviação, optou-se por substituir a glicose P.A. pelo permeado de soro de leite como fonte de lactose. Ao se usar o permeado como agente redutor nos testes com o ácido sulfúrico (2 M) e com a mistura H₂SO₄ e efluente de fotofermentação como agente lixiviante, os resultados de recuperação de Co e Li foram relevantes. Com isso, concluiu-se que seria importante investigar o efeito da concentração da lactose proveniente do permeado de soro de leite como agente redutor, uma vez que este sub-produto é um composto em abundância resultante dos processos de indústria de laticínio.

A fim de definir a faixa de concentração do agente redutor lactose a ser avaliada em um planejamento experimental, foram realizados ensaios em duplicata sem o agente redutor e para as concentrações de 0,09 M e 0,018 M. Esses testes foram feitos fixando a temperatura, tempo, razão sólido/líquido e agitação a 86 °C, 2,5 h, 18,5 g/L e 300 rpm respectivamente, de acordo com o ponto ótimo obtido no PCC 2³. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 5.10.

Tabela 5.10: Recuperação de Co e Li variando a concentração de lactose proveniente do permeado do soro do leite a 86°C, 2,5h, 18,5 g/L e 300 rpm

Concentração de Lactose* (M)	Recuperação de Co (%)	Recuperação de Li (%)
0	83,00	90,24
0,09	93,35	90,50
0,18	87,17	84,09

*lactose proveniente do permeado do soro do leite

De acordo com a Tabela 5.10, pôde-se comprovar a eficiência de um subproduto como agente redutor, pois sem lactose obteve-se uma recuperação média de 83,00 % de Co e 90,24 % de Li, enquanto que a uma concentração de 0,09 M de lactose, obteve-se uma recuperação média de 93,35 % de Co e 90,50 % de Li e a uma concentração de 0,18 M a recuperação média de Co e Li foram de 87,17 % e 84,09 %, respectivamente. Portanto, observou-se que o excesso de agente redutor, ou seja, de lactose no meio afeta negativamente no rendimento do processo. Por isso, o valor máximo de concentração de lactose utilizado no PCC 2² foi de 0,18 M. Em seguida, elaborou-se um planejamento composto central 2² com três repetições no ponto central e extensão axial. Os resultados da análise são apresentados na Tabela 5.11.

Da mesma forma e pelas mesmas razões abordadas no PCC 2³, utilizou-se um nível de significância de 10%, de modo que a influência dos parâmetros não analisados não comprometesse a significância das variáveis estudadas.

A partir dos resultados obtidos sob diferentes condições de concentração de lactose e agitação, fixando o tipo de agente lixiviante (H₂SO₄ + efluente), a temperatura de 86 °C, tempo de lixiviação de 2,5 h, razão S/L de 18,5 g/L, observou-se que a melhor resposta foi obtida sob agitação de 300 rpm e concentração de lactose proveniente do permeado do soro do leite de 0,09 M, referente ao teste 7, com recuperações de 95,25 % e 92,96 % de Co e Li, respectivamente.

Tabela 5.11: Resultados de recuperação de Li e Co no PCC 2² para as variáveis agitação e concentração de lactose no permeado do soro

Testes	Parâmetros		Resposta	
	Agitação (rpm) (X ₄)	Concentração de lactose* (M) (X ₅)	%Co	%Li
1	580	0,17	70,23	66,69
2	320	0,17	84,99	80,99
3	580	0,01	79,75	73,57
4	320	0,01	87,66	85,24
5	450	0	82,23	77,85
6	450	0,18	79,49	72,99
7	300	0,09	95,25	92,96
8	599	0,09	77,05	71,24
9	450	0,09	83,01	77,88
10	450	0,09	82,23	76,62
11	450	0,09	84,01	78,19

*lactose proveniente do permeado do soro do leite

Além disso, as três repetições no ponto central apresentaram resultados próximos com desvio padrão de 0,89% e 0,83% em relação à recuperação do Co e Li, respectivamente. Portanto, a recuperação de Co no ponto central está em torno de $83,08\% \pm 0,89\%$, enquanto que a do Li está em torno de $77,56\% \pm 0,83\%$.

Como já foi dito no tópico 5.3, uma linha reta em um gráfico de probabilidade normal mostra que os termos de erro ou resíduos seguem uma distribuição normal. A Fig. 5.9 mostra as parcelas de probabilidade normal para Co e Li, respectivamente. Todos os pontos se alinham bem perto a uma linha reta, indicando dados quase normais. Os valores de R² foram de 90,09 % para Co e 95,06 % para Li indicando que os modelos do Co e do Li conseguem explicar 90,09 % e 95,06 % da variação total em torno da média, respectivamente.

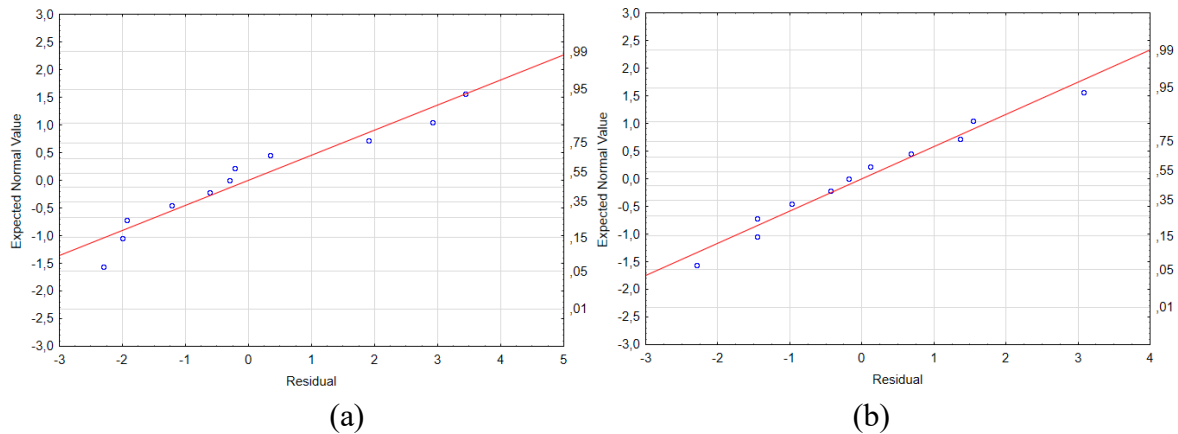


Figura 5.9: Probabilidade Normal em função do resíduo PCC 2² (a) Recuperação de Co e (b) recuperação de Li

Os modelos previstos para a recuperação do Co e Li foram definidos pelas seguintes equações:

$$\text{Co} = 84,23 - 6,56 A - 2,34L - 3,17 L^2 \quad (5.9)$$

$$\text{Li} = 79,39 - 7,67 A - 2,54 L - 2,93 L^2 \quad (5.10)$$

Em que A e L representam a agitação e concentração de lactose, respectivamente. De acordo com as Eqs. (5.9) e (5.10) tanto a agitação quanto a concentração de lactose influenciam negativamente no processo, ou seja, ambas as condições não devem ser muito altas para que alcance um ponto ótimo.

A avaliação do modelo também pode ser feita por meio da observação do gráfico dos valores preditos em função dos valores observados que são mostrados na Figura 5.10. Os valores preditos pelo modelo são representados pela reta, enquanto que os valores observados representam-se pelos pontos, que estão relativamente próximos a reta. Com isso, pode-se afirmar que os valores preditos se aproximam dos valores observados. A Figura 5.10(a) representa os valores relativos à recuperação do Co, enquanto que a Figura 5.10(b) à recuperação do Li.

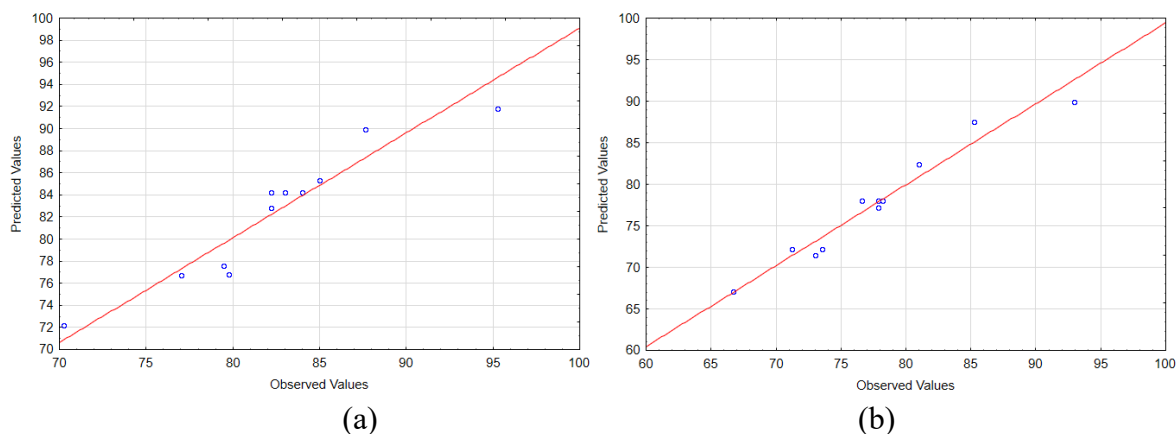


Figura 5.10: Valores observados versus valores preditos do PCC2² para (a) recuperação de Co e (b) recuperação de Li.

Observando as superfícies de respostas obtêm-se indícios que o modelo representa bem a relação entre a resposta e os fatores estudados.

A Figura 5.11 representa a superfície de resposta para %Co em relação à agitação e a concentração de lactose proveniente do permeado do soro do leite e mostra que a região ótima está em torno de 0,01 e 0,11 M e 300 e 330 rpm de concentração de lactose e agitação, respectivamente.

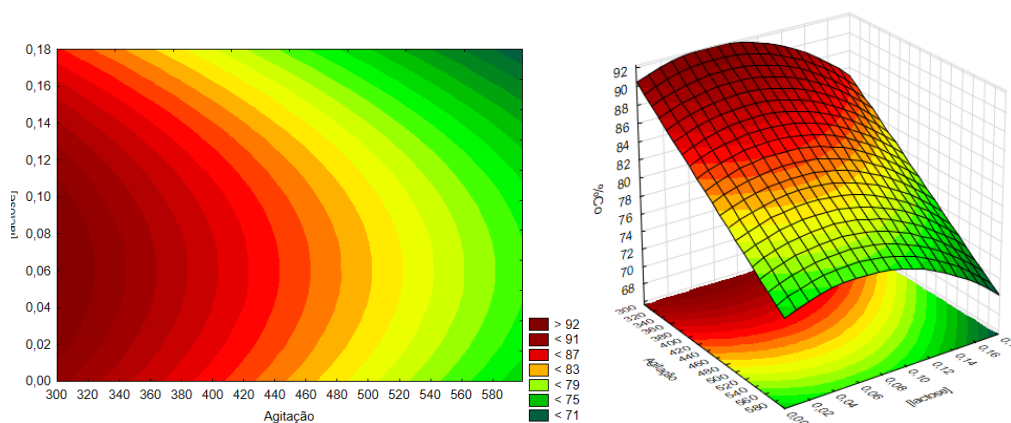


Figura 5.11: Recuperação do Co (%Co) em função da agitação e concentração de lactose (a) curva de contorno e (b) superfície de resposta

A Figura 5.12 representa a superfície de resposta para %Li em relação à agitação e a concentração de lactose proveniente do permeado do soro do leite e mostra que a região ótima está em torno de 0,01 e 0,11 M e 300 e 320 rpm de concentração de lactose e agitação, respectivamente.

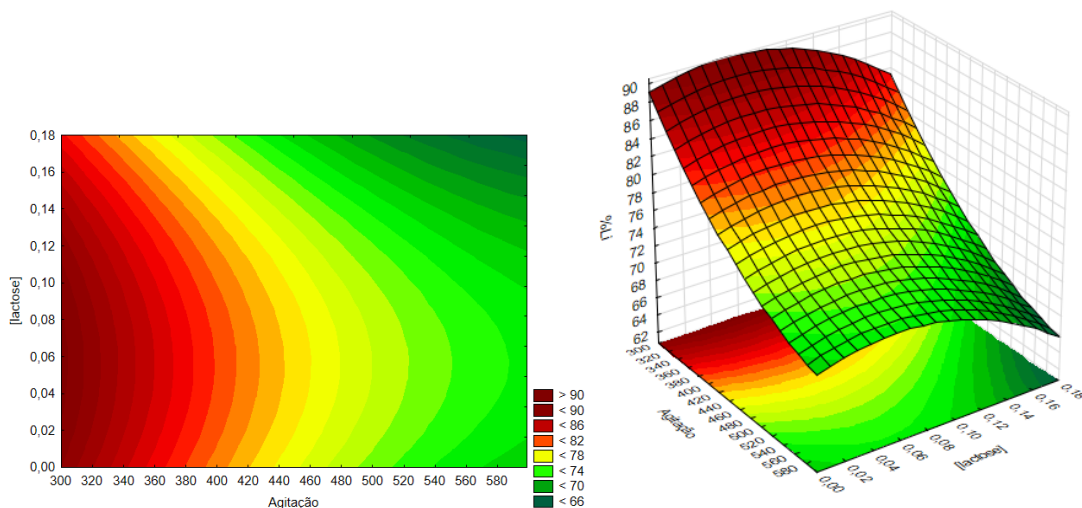


Figura 5.12: Recuperação do Li (% Li) em função da agitação e concentração de lactose (a) curva de contorno e (b) superfície de resposta

O modelo foi validado realizando testes em duplicata na condição ótima obtida, ou seja, a uma concentração de lactose de 0,09 M e agitação de 300 rpm. Os valores de recuperação foram de 93,35 % para o Co e 90,50 % para o Li, o que corresponde a um desvio de apenas 1,55 % e 0,72 %, respectivamente, em relação aos valores preditos pelo modelo, ou seja, 91,80 % de recuperação de Co e 89,77 % de recuperação do Li.

5.2.4 Análise de morfologia da amostra lixiviada

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura é usada na caracterização do material e identifica as variações na morfologia da amostra durante o tratamento. A Figura 5.13 ilustra a diferença da superfície do cátodo da bateria de *Li-íon*, antes (a e c) e depois (b e d) do processo de lixiviação em diferentes aproximações.

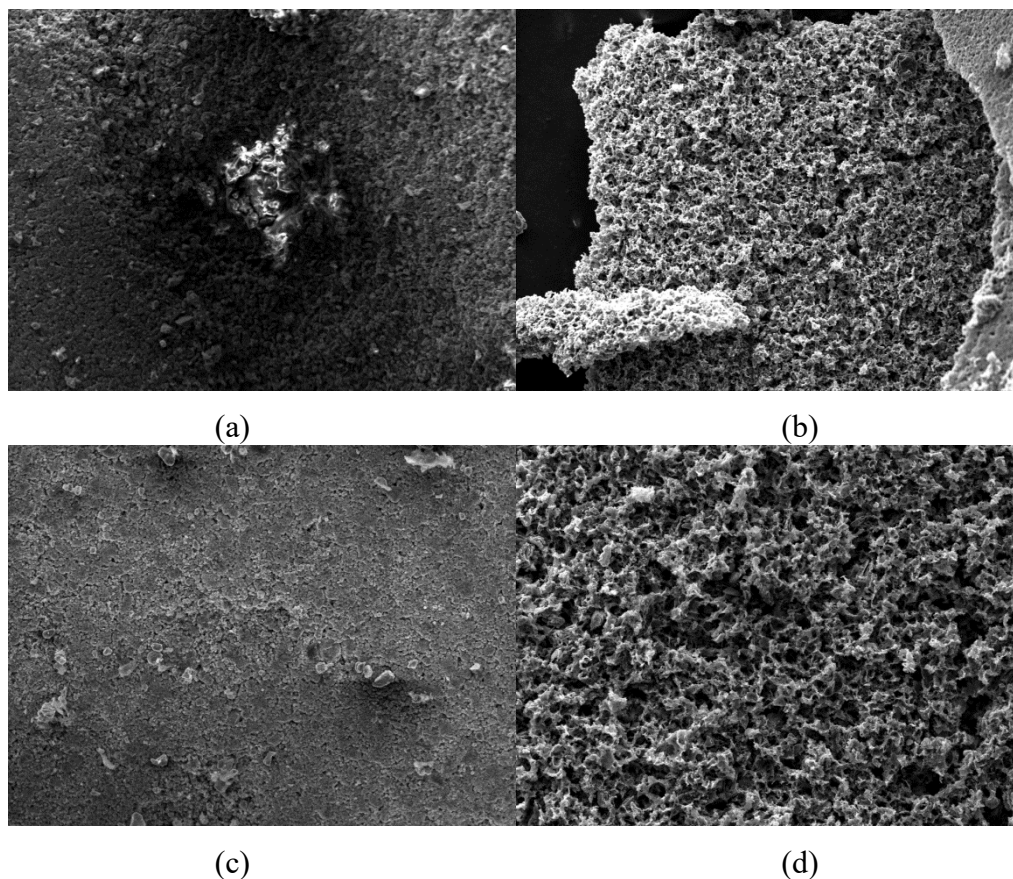


Figura 5.13: Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 500 vezes (a e b) e de 1000 vezes (c e d) antes (a e c) e depois do processo de lixiviação (b e d)

As Figuras 5.13 (a e c) ilustram a amostra antes do processo de lixiviação com aproximações de 500 e 1000 vezes, respectivamente e as Figuras 5.13 (b e d) apresentam a amostra após a lixiviação nas aproximações de 500 e 1000 vezes. Após a lixiviação, a amostra possui uma aparência mais porosa e irregular, indicando a aparente dissolução e desaparecimento da partícula LiCoO_2 . De acordo com MESHARAM *et al* (2015a), os altos índices de recuperação obtidos nos testes de lixiviação por este trabalho são corroborados por diminuição do tamanho de partícula e mudança nas características morfológicas com superfície corroída e esponjosa. Não foram realizadas medidas do tamanho das partículas, mas a alteração da morfologia pelo tratamento foi explícita.

A Figura 5.14 ilustra a superfície do cátodo da bateria de Li-íon, após o processo de lixiviação com ultrassom.

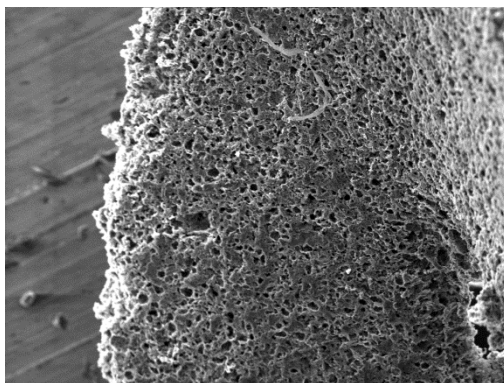


Figura 5.14: Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 500 vezes depois do processo de lixiviação com ultrassom

Ao comparar a Figura 5.14 com a Figura 5.13 (b) observa-se que na Figura 5.14 a amostra possui uma aparência menos porosa, o que indica uma menor dissolução dos metais em relação ao processo de lixiviação com agitação mecânica (Figura 5.13 (b)).

5.3 Efeito do ultrassom sobre a lixiviação

A fim de comparar a eficiência do ultrassom no processo de lixiviação com a agitação, foi feito um teste em duplicata nas seguintes condições: temperatura de 86°C, tempo de lixiviação de 2,5h, razão S/L de 18,5g/L e concentração de lactose proveniente do permeado do soro de leite de 0,01M. Obteve-se uma recuperação de 63,32% e 63,64% em relação ao Co e ao Li, respectivamente.

Ao comparar esses resultados com dados da Tabela 5.11, teste 4, observa-se que o método com agitação foi mais eficiente, já que este alcançou um rendimento de 87,66% e 85,24 % de Co e Li respectivamente, enquanto que aquele obteve um rendimento de 63,32 % para o Co e 63,64 % para o Li.

A partir desses dados é importante salientar que o sistema disponível não permitiu a conexão a condensador, resultando em evaporação significativa e alteração da variável razão sólido/líquido. O volume inicial foi de 25 mL e finalizou com aproximadamente 10 mL, ou seja, evaporou cerca de 60% do lixiviante. Nos testes preliminares deste estudo (*Item 5.2.1*), não se observou efeito com relação a razão S/L, na presença de agente redutor e usando H₂SO₄ como lixiviante. Porém não se pode concluir que, ao substituir a agitação pelo ultrassom, o efeito seria o mesmo. Portanto, para se ter resultados mais precisos e melhorar a

eficiência do processo, é necessário que este sistema seja fechado sendo acoplado a um condensador.

6 CONCLUSÃO

A partir da realização deste trabalho, foi possível obter as seguintes conclusões:

- A eficiência da mistura ácido sulfúrico e efluente proveniente da fotofermentação como lixiviante foi comprovada;
- Os agentes redutores (glicose, lactose e H_2O_2) aumentaram a eficiência do processo de dissolução, sendo este efeito mais pronunciado para o Co e quando condições de tempo ou temperatura são moderadas;
- Para a mistura H_2SO_4 e efluente como agente lixiviante, a lactose proveniente do permeado do soro do leite, utilizada como agente redutor, resultou em recuperações próximas àqueles testes realizados com lactose P.A. Em relação ao Co, obteve-se recuperação de 83,52 % e 87,77 % na presença do subproduto contendo lactose e com lactose P.A., respectivamente, enquanto que para o Li a recuperação foi de 85,94 % na presença do subproduto contendo lactose e 86,88 % com lactose P.A.
- As melhores condições obtidas para lixiviação utilizando a glicose (0,09 M) como agente redutor, com agitação de 300 rpm foram: temperatura de 80°C, tempo de 2,0h e razão S/L de 16,5 g/L, com recuperações de 98,06 % para o Co e 95,61 % para o Li
- As condições de maiores recuperações obtidas utilizando a lactose proveniente do soro do leite foram: 0,09 M de lactose e 300 rpm a 86 °C, durante 2,5 h e razão S/L de 18,5 g/L, obtendo-se recuperação de 95,25 % de Co e 92,96 % de Li

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Ampliar o estudo avaliando o processo em duas etapas, ou seja, determinar a melhor condição de fermentação para se obter uma composição alta de ácidos orgânicos;
- Avaliar diferentes cepas de microrganismos que levem a produção de um efluente rico em ácidos orgânicos, incluindo bactérias acidófilas e fungos.
- Reavaliar o sistema de lixiviação com ultrassom, em um sistema fechado;

8 REFERÊNCIAS

AL-THYABAT, S., NAKAMUR, T., SHIBATA, E., IIZUKA, A..Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review. *Minerals Engineering* 45 (2013) 4-17.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.12.005>

ALVES, A. N. L e ROSA, H. V. D. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences* 39 (2003).
<https://doi.org/10.1590/S1516-93322003000200003>

AMARAL, F.A.D e BERNARDES, A.M. Uso do processo de sulfatação para recuperação de metais em lodos provenientes da indústria galvânica.Revista Brasileira de Ciências Ambientais 20 (2011).

ANATEL - Agência Nacional de Telecomunicação. Disponível em <<http://www.anatel.gov.br/institucional/>> Acesso em: fevereiro de 2017.

ARSHADI, M.; MOUSAVI, S. M. Multi-objective optimization of heavy metals bioleachingfrom discarded mobile phone PCBs: Simultaneous Cu andNi recovery using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Separation and Purification Technology* 147 (2015) 210-219.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.04.020>

BABU, B. R., PARANDE, A. K., BASHA, C. A. Electrical and electronic waste: a global environmental problem. *Waste Management e Research* 25 (2007) 307-318.
<https://doi.org/10.1177/0734242X07076941>

BARBIERI, E.M.S.; LIMA, E.P.C.; CANTARINO, S.J.; LELIS, M.F.F.; FREITAS, M.B.J.G. Recycling of spent ion-lithium batteries as cobalt hydroxide, and cobalt oxide films formed under a conductive glass substrate, and their electrochemical properties. *Journal of PowerSources* 269 (2014) 158-163.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.162>

BASEL CONVENTION - Controlling transboundary movements of hazardous wastes and their disposal. Disponível em: <<http://www.basel.int/>> Acesso em: agosto de 2016.

BEIRIZ, F. A. S. Gestão ecológica de resíduos eletrônicos - proposta de modelo conceitual de gestão. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense. Niterói. 2005

BERNARDES, A. M., ESPINOSA, D. C. R. E TENÓRIO, J. A. S. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. *Journal of Power Sources* 130 (2004) 291-298. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.026>

BERTUOL, D. A.; BERNARDES, A. M.; TENORIO, J. A. S. Spent Ni-MH batteries: Characterization and metal recovery through mechanical processing. *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1465-1470. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.091>

CHAVES, A. P.; PERES, A. E. C.. Teoria e prática do tratamento de minérios: britagem, peneiramento e moagem. Signus, São Paulo, v3, 1999.

CHEN, X.; XU, B.; ZHOU, T.; LIU, D.; HU, H.; FAN, S. Separation and recovery of metal values from leaching liquor of mixed-type of spent lithium-ion batteries. *Separation and Purification Technology* 144 (2015) 197-205. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.006>

CHEN, X.; FAN, B.; XU, L.; ZHOU, T.; KONG, J. An atom-economic process for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries. *J. Clean. Prod.* 112 (2016) 3562-3570. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.10.132>

CHEN, X.; MA, H.; LUO, C.; ZHOU, T. Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid. *Journal of Hazardous*

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.021>

CONAMA - RESOLUÇÃO CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008 - Diário Oficial da União nº 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, páginas 64-68. (2008)

CONAMA - RESOLUÇÃO CONAMA nº 452, de 2 de julho de 2012 - Diário Oficial da União nº 128, de 4 de julho de 2012, Seção 1, páginas 84-86. (2012)

CUI, J., ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, Journal of Hazardous Materials 158 (2008) 228-256.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001>

CUI, J. e FORSSBERG, E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. Journal of hazardous Materials B99 (2004) 243-263.

[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00061-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00061-X)

DORELLA, GERMANO e MANSUR, MARCELO BORGES. A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues. Journal of Power Sources 170 (2007) 210-215.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.025>

DUARTE, L.C; JUCHEM, P. L; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. Pesquisas em Geociências 30 (2003) 3-15.

<https://doi.org/10.22456/1807-9806.19585>

ERIC, G., QINA, S., DIRAN, A., YAN, W. A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries. Journal of Power Sources 262 (2014) 255-262.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.126>

FERREIRA, DANIEL ALVARENGA; PRADOS, LUISA MARTINS ZIMMER; MAJUSTE, DANIEL; MANSUR, MARCELO BORGES. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* 187 (2009) 238-246.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.077>

FRAZZOLI, C., ORISAKWE, O. E., DRAGONE, R., MANTOVANI, A. Diagnostic health risk assessment of electronic waste on the general population in developing countries' scenarios. *Environmental Impact Assessment Review* 30 (2010) 388-399.

<https://doi.org/10.1016/j.eiar.2009.12.004>

GONÇALVEZ, S. A.; GARCIA, E. M.; TAROCO, H. A.; TEIXEIRA, R. G.; GUEDES, K. J.; GORGULHO, H. F.; MARTELLI, P. B.; FERNANDES, A. P. L. Development of non-enzymatic glucose sensor using recycled cobalt from cell phone Li-ion batteries. *Waste Management* (2015).

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.026>

GUADAGNIN, C. "Petróleo Branco" Mercado de lítio vai crescer 290% até 2020. Disponível em: <<http://www.gazetadopovo.com.br/economia/mercado-de-litio-vai-crescer-290-ate-2020-287vteu4g5x1o8xmpr12av3b4>> Acesso em: fevereiro de 2017.

GRANATA, G.; MOSCARDINI, E.; PAGNANELLI, F.; TRABUCCO, F.; TORO, L. Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations. *Journal of Power Sources* 206 (2012) 393- 401.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.115>

HAGELUKEN, C. Recycling of e-scrap in a global environment: opportunities and challenges. New Delhi: TERI Press (2007) 97-104.

HAYES, P.C.. Process Principles in Minerals and Materials Production. Hayes Publishing CO 29 (1993) Brisbane, Austrália.

HOREH, N. B.; MOUSAVI, S. M.; SHOJAOSADATI, S. A. Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus niger*. *Journal of Power Sources* 320 (2016) 257-266.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.104>

ILYAS, S., RUAN, C., BHATTI, H.N., GHOURI, M.A., ANWAR, M.A. Column bioleaching of metals from electronic scrap. *Hydrometallurgy* 101 (2010) 135-140.

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.12.007>

JHA, M.K., KUMARI, A., JHA, A.K., KUMAR, V., HAIT, J., Pandey, B. D. Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone. *Waste Management* 33 (2013) 1890-1897.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.008>

JOULIÉ, M.; LAUCOURNET, R.; BILLY, E. Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 247 (2014) 551-555.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.128>

KANG, D.H.P., CHEN, M., OGUNSEITAN, O.A.. Potential Environmental and Human Health Impacts of Rechargeable Lithium Batteries in Electronic Waste. *Environmental Science & Technology* (2013) 47, 5495–5503.

<https://doi.org/10.1021/es400614y>

KASPER, ANGELA CRISTINA. Caracterização e Reciclagem de Materiais Presentes em Sucatas de Telefones Celulares. Dissertação de Mestrado. UFRGS. Porto Alegre/RS (2011).

KIM, MIN-JI; SEO, JÁ-YEON; CHOI, YONG-SEOK; KIM, GYU-HYEOK. Bioleaching of spent Zn-Mn or Ni-Cd batteries by *Aspergillus* species. *Waste Management* (2015).

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.001>

LACERDA, VÂNIA GONÇALVES. Separação de Cd e Ni presentes em bateria de Ni-Cd por um método ambientalmente seguro utilizando sistema aquoso bifásico. Dissertação de Mestrado (2009).

LI, L.; GE, J.; WU, F.; CHEN, R.; CHEN, S.; WU, B. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010a) 288-293.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.026>

LI, L.; GE, J.; CHEN,R.; WU, F.; CHEN, S.; ZHANG,X. Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries. *Waste Management* 30 (2010b) 2615-2621.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.08.008>

LI, L.; ZHAI, L.; ZHANG, X.; LU, J.; CHEN, R.; WU, F. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process. *Journal of Power Sources* 262 (2014) 380-385
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.013>

LI, L.; QU, W.; ZHANG,X.; LU, J.; CHEN, R.; WU,F.; AMINE, K. Succinic acid-based leaching system: A sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* 282 (2015) 544-551.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.073>

LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A., SALVADOR, L. M. A. Tratamento de Minérios. Rio de Janeiro. Cetem, 4ª Edição (2004) 305-335.

MA, L.; NIE, Z.; XI, X; HAN, X. Cobalt recovery from cobalt-bearing waste in sulphuric and citric acid systems. *Hydrometallurgy* 136 (2013) 1-7.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.016>

MACHADO, R.G. Investigação da produção de hidrogênio por fotofermentação empregando cultura pura e co-cultura. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. 2016.

MESHRAM, P.; PANDEY, B.D; MANKHAND, T.R. Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching. Chemical Engineering Journal 281 (2015a) 418-427.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.071>

MESHRAM, P.; PANDEY, B.D; MANKHAND, T.R. Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium ion batteries: Leaching and kinetic aspects. Waste Management 45 (2015b) 306-313.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.027>

MORAES, VIVIANE TAVARES de. Recuperação de metais a partir do processamento mecânicos e hidrometalúrgico de placas de circuito impresso de celulares obsoletos. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2010.

NAN, J., HAN, D., ZUO, X.Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction. Journal of Power Sources 152 (2005) 278-284.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.134>

NAYAKA, G.P.; PAI, K.V.; SANTHOSH, G.; MANJANNA, J. Recovery of cobalt as cobalt oxalate from spent lithium ion batteries by using glycine as leaching agent. Journal of Environmental Chemical Engineering 4 (2016) 2378-2383.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.016>

PRADHAN, J. K.; KUMAR, S. Metals bioleaching from electronic waste by Chromobacterium violaceum and Pseudomonads sp. Waste Management and Research 30 (2012) 1151-1159.
<https://doi.org/10.1177/0734242X12437565>

ROBINSON, B. H. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. *Science of the Total Environment* 408 (2009) 183-191.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.09.044>

SCHNEIDER, E.L.; OLIVEIRA, C.T.; BRITO, R.M.; MALFATTI, C.F. Classification of discarded NiMH and Li-Ion batteries and reuse of the cells still in operational conditions in prototypes. *Journal of Power Sources* 262 (2014) 1-9.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.095>

SUM, E. Y. L. The recovery of metals from electronic scrap. *Journal of Mechatronics*(1991) 53-61.
<https://doi.org/10.1007/BF03220549>

TAO, Z., YAQUN, H., FANGFANG, W., LINHAN, G., XIANGNAN, Z., HONG, L. Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries: an approach by multi-analytical techniques. *Waste Management* 34 (2014) 1051-1058.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.01.002>

TSYDENOVA, O., BENGTSSON, M. Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment. *Waste Management* 31 (2011) 45-48.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.08.014>

TUNCUK, A.; AKCIL, A.; YAZICI, E. Y.; DEVICI, H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering* 25 (2012) 28-37.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.019>

VEJA.com, A história das baterias (2011). Disponível em:
<<http://veja.abril.com.br/infograficos/historia-das-baterias/>> Acesso em: maio de 2016.

VEIT, H. M. Reciclagem de Cobre de Sucatas de Placas de Circuito Impresso. Tese de Doutorado. UFRGS. Porto Alegre/RS. 2005.

WU, B. Y., CHAN, Y. C., MIDDENDORF, A., GU, X. ZHONG, H. W. Assessment of toxicity potential of metallic elements in discarded electronics: A case study of mobile phones in China. *Journal of Environmental Science*, 20 (2008) 1403-1408.
[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62240-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62240-8)

XIHUA, Z.; YONGBING, X.; HONGBIN, C.; FAHEEM, N.; YI, Z. A novel process for recycling and resynthesizing $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from the cathode scraps intended for lithium-ion batteries. *Waste Management* 34 (2014) 1715-1724.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.05.023>

YANG, LI; XI, GUOXI; XI, YUEBIN. Recovery of Co, Mn, Ni, and Li from spent lithium ion batteries for the preparation of $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ cathode materials. *Ceramics International* 41 (2015) 11498-11503.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.115>

ZHANG, P.; YOKOYAMA, T.; ITABASHI, O.; SUZUKI, M. T.; INOUE, K. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary, *Hydrometallurgy* 50 (1998) 61-75.
[https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00046-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00046-2)

ZHANG, X.; XIE, Y.; LIN, X.; LI, H.; CAO, H. An overview on the processes and technologies for recycling cathodic active materials from spent lithium-ion batteries. *J. Mater. Cycles Waste Management* 15 (2013) 420-430.
<https://doi.org/10.1007/s10163-013-0140-y>

ZHENG, R.; WANG, W.; DAI, Y.; MA, Q.; LIU, Y.; MU, D.; LI, R.; REN, J.; DAI, C. A closed-loop process for recycling $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ from mixed cathode materials of lithium-ion batteries. *Green Energy e Environment* (2017)
<https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.11.010>