



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



MAYARA TEIXEIRA DA SILVA

REMOÇÃO DE LÍTIO E MANGANÊS DE PILHAS DO TIPO BOTÃO/MOEDA

Uberlândia

2022

MAYARA TEIXEIRA DA SILVA

REMOÇÃO DE LÍTIO E MANGANÊS DE PILHAS DO TIPO BOTÃO/MOEDA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Miriam Maria de Resende

Uberlândia

2022

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S586 2022	<p>Silva, Mayara Teixeira da, 1997- Remoção de lítio e manganês de pilhas do tipo botão/moeda [recurso eletrônico] / Mayara Teixeira da Silva. - 2022.</p> <p>Orientadora: Miriam Maria Resende. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.70 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Engenharia química. I. Resende, Miriam Maria, 1971-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Mestrado Acadêmico, 01/2022, PPGEQ				
Data:	03 de fevereiro de 2022	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	10:50
Matrícula do Discente:	12012EQU007				
Nome do Discente:	Mayara Teixeira da Silva				
Título do Trabalho:	Remoção de lítio e manganês de pilhas do tipo botão/moeda				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Bioquímica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Reaproveitamento de resíduos sólidos				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Bruna Vieira Cabral - ICTE/UFTM; Sheila Cristina Canobre - IQ/UFU; Juliana de Souza Ferreira - PPGEQ/UFU e Miriam Maria de Resende - PPGEQ/UFU, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Miriam Maria de Resende, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir, a senhora presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente aos examinadores, que passaram a arguir a candidata. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando a candidata:

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Juliana de Souza Ferreira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 03/02/2022, às 10:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Miriam Maria de Resende, Professor(a) Substituto(a) do Magistério Superior**, em 03/02/2022, às 10:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Bruna Vieira Cabral, Usuário Externo**, em 03/02/2022, às 10:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sheila Cristina Canobre, Professor(a) do Magistério Superior**, em 03/02/2022, às 10:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3343567** e o código CRC **CAB5DE7F**.

Dedico este trabalho a Deus, à minha família, aos meus amigos e a todos que fizeram parte dessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter permitido que eu vivenciasse essa experiência, por ter cuidado de mim, me dado tudo o que era necessário para que eu conseguisse chegar até aqui e por ter colocado as pessoas certas no meu caminho.

À minha família por todo o apoio, exemplo, cuidado e incentivo.

Aos meus amigos de turma, em especial à Naiara, Jamyla, Victória, Fernanda e Gustavo, por se preocuparem comigo, dividirem suas comidinhas, me levarem para conhecer a cidade e por compartilharem suas alegrias e ansiedades no decorrer dessa caminhada.

À dona Quinha por ter me disponibilizado um quarto no pensionato, além de cuidar de mim com todo amor e carinho como se eu fosse parte da família.

Aos meus amigos da casa Gabriel, Taís, Diogo e Sabrina por compartilharem suas caminhadas e momentos divertidos comigo, em especial ao Gabriel e Diogo por também me darem dicas importantes para a pesquisa.

Aos meus amigos Marco Antônio, Carlos Eduardo e Carlos Alberto por terem me ajudado nos momentos mais intensos do trabalho e dado a luz que eu precisava para fazer as coisas caminharem.

Aos meus ptxicuricos por me darem momentos para relaxar e me divertir.

Aos técnicos José Henrique, Rafael, Ulysses e Humberto por serem amigáveis, pacientes e sempre me ajudarem quando eu tinha dúvidas sobre as técnicas e equipamentos.

Aos meus colegas do NUCBIO por toda paciência, compartilhamento de experiências, cuidado e diversão proporcionados.

Aos meus professores, por terem passado um pouco do conhecimento e experiência deles, em especial ao Fábio Arouca e à minha orientadora Miriam Resende.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela bolsa concedida durante o curso, assim como as demais agências de fomento pelo suporte à pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade e instalações oferecidas.

“Os dias prósperos não vêm por acaso; nascem de muita fadiga e persistência.”

Henry Ford

RESUMO

As pilhas do tipo botão de lítio e dióxido de manganês são amplamente empregadas no cotidiano, pois possuem um formato compacto e grande capacidade energética. No entanto, a crescente demanda implica em um aumento no lixo eletrônico gerado pelo setor, acarretando problemas no meio ambiente e desperdício de materiais de valor devido à falta de processos de reciclagem para as baterias. Sabe-se que o lítio é um material de extrema importância para o setor energético, pois é utilizado como matéria-prima para baterias com os mais diversos formatos e cargas, desta forma um possui um alto valor agregado. Deste modo, o presente trabalho buscou recuperar os metais lítio e manganês presentes em pilhas do tipo botão, assim como avaliar o potencial do melaço de soja e da lignina como agentes redutores nas condições de recuperação otimizadas. Foram testados ácido cítrico, água régia, ácido clorídrico e ácido láctico como soluções lixiviantes, sendo o ácido cítrico o que apresentou os melhores resultados. Foi realizado um Delineamento Composto Central (DCC) para as variáveis massa de pó das pilhas, temperatura e concentração de ácido cítrico, as quais tiveram uma faixa de variação de 0,06 a 0,74 g, 30 a 130 °C e 0 a 3 M, respectivamente. Com esses resultados, foi possível determinar as equações de regressão para o sistema, além de avaliar as condições para as variáveis estudadas que maximizavam as respostas recuperação de manganês e de lítio. As condições selecionadas foram massa de pó de 0,233 g, temperatura de 80 °C e concentração de ácido cítrico de 1,5 M. Os modelos obtidos foram validados mediante realização de experimentos na condição maximizada das variáveis, a qual obteve uma recuperação de $96,33 \pm 3 \%$ do Li e $73,64 \pm 1 \%$ do Mn. O uso lignina, melaço de soja e ultrassom no ponto de otimização não apresentou aumento considerável no processo de lixiviação na extração dos metais segundo os testes de Levene e Tukey.

Palavras-chave: Hidrometalurgia; Recuperação; Lítio; Manganês; Baterias; Pilhas; CR2016; CR2025; CR2032; Reciclagem; Metais.

ABSTRACT

Lithium button cells are widely daily used due the compact format and high energy capacity. However, the growing demand implies an increase in electronic waste generated by the sector, causing environmental problems and waste of valuable materials due to the lack of recycling processes for batteries. It is known that lithium is an essential material for the energy sector, as it is used as a raw material for batteries with the most diverse formats and charges. Thus, one has a high added value. Thereby the present work sought to recover the metals lithium and manganese present in button-type batteries and evaluate the potential of soy molasses and lignin as reducing agents under optimized recovery conditions. Citric acid, aqua regia, hydrochloric acid, and lactic acid were tested as leaching solutions, with citric acid being the one with the best results. A Central Composite Design (DCC) for the variables battery dust mass, temperature, and citric acid concentration was carried out, which varied according to range 0,06 to 0,74 g, 30 to 130 °C and 0 to 3 M, respectively. Through the results by DCC, it was possible to determine the system's regression equations and evaluate the conditions for the studied variables that maximized the responses of manganese and lithium recovery. The selected conditions were powder mass of 0.233 g, temperature of 80 °C, and citric acid concentration of 1.5 M. The obtained models were validated by carrying out experiments in the maximized condition of the variables and got recovery $96,33 \pm 3$ % of Li and $73,64 \pm 1$ % of Mn. According to Levene and Tukey tests, the use of lignin, soybean molasses, and ultrasound at optimization point did not show considerable increases in the leaching process in the recovery of metals.

Keywords: Hydrometallurgy; Recover; Lithium; Manganese; Batteries; CR2016; CR2025; CR2032; Recycling; Metals.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Componentes da pilha botão de lítio e dióxido de manganês	15
Figura 2.2: Padrão ANSI de nomenclatura de pilhas botão	16
Figura 2.3: Etapas da extração de lítio a partir dos pegmatitos litiníferos	17
Figura 2.4: Variação dos preços anuais do carbonato de lítio	18
Figura 2.5: Região de Borborema	19
Figura 2.6: Forma estrutural da lignina, I – álcool p-coumaril, II – álcool coniferílico, III – álcool sinapílico	22
Figura 2.7: Processo de excitação de elétrons	29
Figura 2.8: Processo de retorno ao estado de menor energia dos elétrons	30
Figura 2.9: Estrutura interna do MEV	31
Figura 2.10: Superfície de alta resolução gerada pelo MEV	32
Figura 3.1: Pilha botão CR2016, CR2025 e CR2032 da marca Hitachi Maxell	34
Figura 3.2: Coletor de pilhas	34
Figura 3.3: Texto informativo do coletor de pilhas.....	35
Figura 3.4: Pré-tratamento do material.....	36
Figura 3.5: Etapas de abertura e separação dos componentes das pilhas	37
Figura 3.6: Fluxograma dos procedimentos com o pó das baterias	38
Figura 3.7: Amostra após passar pelo moinho de disco – A (vista lateral), B (vista superior)	39
Figura 3.8: Fluxograma do processo de lixiviação.....	40
Figura 3.9: Descarga das pilhas.....	41
Figura 3.10: Unidade Experimental (1- Chapa aquecedora, 2- Frascos de penicilina de 50 mL e 3- termômetro)	41
Figura 4.1: Abertura e separação inicial das pilhas, A – pilha fechada; B e C – pilha após abertura na morsa; D – lado negativo da pilha; E – lado positivo da pilha; F – pó da pilha do lado positivo; G e H – carcaça do lado positivo; I – Gaxeta de material polimérico; J – pó da pilha do lado negativo; K e L – carcaça do lado negativo; M e N – Separador polimérico; O – pó branco aderido à carcaça do lado negativo; P – tela de níquel; Q – estrutura metálica.	49
Figura 4.2: Indicador de pH, A – faixa ácida de leitura, B – faixa alcalina de leitura, C – fita de aferição antes de entrar em contato com as soluções; D – fita de aferição após o contato com	

água destilada; E – fita de aferição após entrar o contato com a solução do sólido branco diluído	50
Figura 4.3: MEV da amostra do pó de pilha CR2016	53
Figura 4.4: MEV da amostra do pó de pilha CR2025	53
Figura 4.5: MEV da amostra do pó de pilha CR2032	54
Figura 4.6: Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis da equação de regressão para a recuperação do Mn	58
Figura 4.7: Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis da equação de regressão com modelo reduzido para a recuperação do Mn.....	59
Figura 4.8: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a recuperação de manganês em função da massa de pó utilizada e da temperatura.....	61
Figura 4.9: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a recuperação de manganês em função da massa de pó utilizada e concentração de ácido cítrico	61
Figura 4.10: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a recuperação de manganês em função da concentração de ácido cítrico e da temperatura	62
Figura 4.11: Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis da equação de regressão para a recuperação do Li	63
Figura 4.12: Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis da equação de regressão com modelo reduzido para a recuperação do Li.....	65
Figura 4.13: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a recuperação de lítio em função da massa de pó utilizada e da temperatura.....	67
Figura 4.14: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a recuperação de lítio em função da massa de pó utilizada e concentração de ácido cítrico	67
Figura 4.15: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a recuperação de lítio em função da concentração de ácido cítrico e da temperatura	68
Figura 4.16: Perfis da função desejabilidade para maximização simultânea das repostas na recuperação de manganês e lítio das pilhas do tipo botão	69
Figura A.1: Banda de detecção completa do modelo CR2016	88
Figura A.2: Banda de detecção completa do modelo CR2025	88
Figura A.3: Banda de detecção completa do modelo CR2032	89
Figura A.1: Pico de detecção de Ca – A (com zoom), B (sem zoom)	93
Figura A.2: Pico de detecção de Cl – A (com zoom), B (sem zoom)	94

Figura A.3: Pico de detecção de Cr – A (com zoom), B (sem zoom).....	95
Figura A.4: Pico de detecção de Eu – A (com zoom), B (sem zoom)	96
Figura A.5: Pico de detecção de Fe – A (com zoom), B (sem zoom).....	97
Figura A.6: Pico de detecção de K – A (com zoom), B (sem zoom).....	98
Figura A.7: Pico de detecção de Mg – A (com zoom), B (sem zoom)	99
Figura A.8: Pico de detecção de Mn – A (com zoom), B (sem zoom)	100
Figura A.9: Pico de detecção de Na – A (com zoom), B (sem zoom)	101
Figura A.10: Pico de detecção de S – A (com zoom), B (sem zoom)	102
Figura A.11: Pico de detecção de Si – A (com zoom), B (sem zoom)	103
Figura B.1: Pico de detecção de Al – A (com zoom), B (sem zoom).....	104
Figura B.2: Pico de detecção de Ca – A (com zoom), B (sem zoom)	105
Figura B.3: Pico de detecção de Cl – A (com zoom), B (sem zoom)	106
Figura B.4: Pico de detecção de Cr – A (com zoom), B (sem zoom).....	107
Figura B.5: Pico de detecção de Eu – A (com zoom), B (sem zoom)	108
Figura B.6: Pico de detecção de Fe – A (com zoom), B (sem zoom).....	109
Figura B.7: Pico de detecção de K – A (com zoom), B (sem zoom).....	110
Figura B.8: Pico de detecção de Mg – A (com zoom), B (sem zoom)	111
Figura B.9: Pico de detecção de Mn – A (com zoom), B (sem zoom)	112
Figura B.10: Pico de detecção de Na – A (com zoom), B (sem zoom)	113
Figura B.11: Pico de detecção de Pr – A (com zoom), B (sem zoom)	114
Figura B.12: Pico de detecção de S – A (com zoom), B (sem zoom).....	115
Figura B.13: Pico de detecção de Si – A (com zoom), B (sem zoom).....	116
Figura B.14: Pico de detecção de Sm – A (com zoom), B (sem zoom).....	117
Figura B.15: Pico de detecção de Zn – A (com zoom), B (sem zoom).....	118
Figura C.1: Pico de detecção de Al – A (com zoom), B (sem zoom).....	119
Figura C.2: Pico de detecção de As – A (com zoom), B (sem zoom)	120
Figura C.3: Pico de detecção de Ca – A (com zoom), B (sem zoom)	121
Figura C.4: Pico de detecção de Cl – A (com zoom), B (sem zoom)	122
Figura C.5: Pico de detecção de Eu – A (com zoom), B (sem zoom)	123
Figura C.6: Pico de detecção de Fe – A (com zoom), B (sem zoom).....	124
Figura C.7: Pico de detecção de K – A (com zoom), B (sem zoom).....	125
Figura C.8: Pico de detecção de Mg – A (com zoom), B (sem zoom)	126

Figura C.9: Pico de detecção de Mn – A (com zoom), B (sem zoom)	127
Figura C.10: Pico de detecção de Na – A (com zoom), B (sem zoom)	128
Figura C.11: Pico de detecção de P – A (com zoom), B (sem zoom)	129
Figura C.12: Pico de detecção de S – A (com zoom), B (sem zoom)	130
Figura C.13: Pico de detecção de Si – A (com zoom), B (sem zoom)	131
Figura C.14: Pico de detecção de Sm – A (com zoom), B (sem zoom)	132
Figura C.15: Pico de detecção de Ti – A (com zoom), B (sem zoom)	133
Figura C.16: Pico de detecção de Zn – A (com zoom), B (sem zoom)	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Relação dos modelos de pilhas testadas	36
Tabela 3.2: Configuração dos testes preliminares	40
Tabela 3.3: Comparações dos testes realizados com descarga das baterias	42
Tabela 3.4: Matriz do DCC com valores reais e codificados	45
Tabela 4.1: Voltagem residual das baterias CR2016.....	47
Tabela 4.2: Voltagem residual das baterias CR2025.....	47
Tabela 4.3: Voltagem residual das baterias CR2032.....	48
Tabela 4.4: Porcentagem de pó das pilhas de acordo com os modelos estudados	50
Tabela 4.5: Composição química das baterias.....	51
Tabela 4.6: Concentração de lítio por modelo de bateria	52
Tabela 4.7: Configuração dos testes preliminares de acordo com as diferentes fontes de aquecimento.....	54
Tabela 4.8: Resultados do teste com descarga das baterias em chapa de aquecimento a 80 ± 10 °C.....	55
Tabela 4.9: Resultados do DCC para 1 h de lixiviação em duplicata.....	56
Tabela 4.10: Coeficientes de regressão para o modelo completo e valores de p para a resposta recuperação de manganês (%)	57
Tabela 4.11: Coeficientes de regressão para o modelo reduzido e valores de p para a resposta recuperação de manganês	59
Tabela 4.12: Resultados da ANOVA da regressão para o manganês	60
Tabela 4.13: Coeficientes de regressão para o modelo completo e valores de p para a resposta recuperação de lítio (%).....	63
Tabela 4.14: Coeficientes de regressão para o modelo reduzido e valores de p para a resposta recuperação de lítio.....	65
Tabela 4.15: Resultados da ANOVA da regressão para a recuperação do lítio	66
Tabela 4.16: Resultados experimentais do tratamento com lignina no ponto ótimo	71
Tabela 4.17: Resultados experimentais do tratamento com melão de soja no ponto ótimo ..	72
Tabela 4.18: Resultados do teste de Levene entre o ponto ótimo e os agentes redutores, considerando $\alpha = 0,05$	73

Tabela 4.19: Teste Tukey para a recuperação de manganês entre os tratamentos com lignina e o ponto ótimo, considerando $\alpha = 0,10$	73
Tabela 4.20: Médias de recuperação do Mn com o uso de lignina.....	74
Tabela 4.21: Resultados das recuperações do Mn e Li sob efeito de ultrassom no ponto ótimo	74
Tabela 4.22: Resultado do teste de Levene para a recuperação dos metais no ponto ótimo, considerando $\alpha = 0,05$	75
Tabela 4.23: Resultado do teste Tukey para a recuperação de Mn sob ultrassom por 1 h no ponto ótimo, considerando $\alpha = 0,05$	75
Tabela 4.24: Resultado do teste Tukey para a recuperação de Li sob ultrassom por 0,5 h no ponto ótimo, considerando $\alpha = 0,05$	76
Tabela A.1: Composição química das baterias segundo o FRX.....	87
Tabela A.2: Resultado da análise dos picos de detecção do modelo CR2016	90
Tabela A.3: Resultado da análise dos picos de detecção do modelo CR2025	91
Tabela A.4: Resultado da análise dos picos de detecção do modelo CR2032	92

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 : INTRODUÇÃO	13
CAPÍTULO 2 : REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 Funcionamento das pilhas de lítio-dióxido de manganês.....	15
2.2 Nomenclatura das pilhas botão de lítio	16
2.3 Produção do lítio	16
2.2 Regiões com reservas de lítio no Brasil.....	18
2.3 Aplicações do manganês.....	19
2.4 Riscos à saúde devido a exposição a manganês e lítio	20
2.5 Contaminação ambiental decorrente da produção e descarte inadequado das pilhas	21
2.6 Agentes redutores	21
2.7 Estudos de recuperação de metais a partir de pilhas de lítio do tipo botão	22
2.8 Estudos de recuperação de metais a partir de pilhas de íon-lítio.....	24
2.8.1 Processos pirometalúrgicos.....	24
2.8.2 Processos hidrometalúrgicos	25
2.8.3 Processos biometalúrgicos/biohidrometalúrgicos.....	27
2.9 Técnicas empregadas.....	29
2.9.1 Espectroscopia por fluorescência de raios – X (FRX) e espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS)	29
2.9.2 Técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	31
2.9.3 Teste de Levene.....	32
2.9.4 Teste Tukey	33
CAPÍTULO 3 : MATERIAL E MÉTODOS.....	34
3.1 Coleta e tipos de pilhas utilizadas	34
3.2 Pré-tratamento das Pilhas.....	36
3.2.1 Medição da Voltagem das pilhas	36
3.2.2 Abertura e separação dos componentes das pilhas	37
3.3 Morfologia e caracterização do pó obtido	37
3.3.1 Morfologia e Análise elementar por Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios – X - EDS	38

3.3.2 Fluorescência de Raios-X.....	38
3.4 Experimentos preliminares de lixiviação	39
3.5 Avaliação da descarga das pilhas	40
3.5.1 Unidade Experimental	41
3.6 Concentração de lítio e manganês	42
3.7 Influência conjunta da massa de pó, temperatura e concentração de ácido	43
3.8 Avaliação dos agentes redutores Lignina e Melaço de soja	46
3.9 Avaliação do uso do Ultrassom	46
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 Voltagem das Pilhas	47
4.2 Abertura e separação dos componentes	49
4.2 Morfologia e caracterização do material das pilhas	51
4.3 Resultados dos experimentos preliminares	54
4.4 Avaliação do pré-tratamento de descarga.....	55
4.5 Delineamento Composto Central	55
4.5.1 Recuperação de manganês	56
4.5.2 Recuperação de lítio	63
4.5.3 Análise conjunta das repostas de recuperação de manganês e lítio	68
4.6 Validação do modelo nas condições otimizadas.....	70
4.7 Avaliação da lignina e melaço de soja como agentes redutores	71
4.8 Avaliação da recuperação dos metais utilizando ultrassom	74
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES	77
CAPÍTULO 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
REFERÊNCIAS	79
APÊNDICE A – RESULTADOS INICIAIS DA TÉCNICA DE FRX	87
ANEXO A – GRÁFICOS DE FRX DO MODELO CR2016.....	93
ANEXO B – GRÁFICOS DE FRX DO MODELO CR2025	104
ANEXO C – GRÁFICOS DE FRX DO MODELO CR2032.....	119

CAPÍTULO 1 : INTRODUÇÃO

As pilhas do tipo botão/moeda são denominadas assim por possuírem um tamanho pequeno e formato cilíndrico, sendo a medida do diâmetro cerca de dez vezes maior que a altura. Esse formato compacto permite que elas possuam diversas aplicabilidades, sendo utilizadas em brinquedos, relógios, aparelhos eletroportáteis, dispositivos auditivos, calculadoras e controladores (SILVA; AFONSO, 2008).

As compostas por LiMnO_2 tem como cátodo dióxido de manganês e ânodo grafite adsorvido com lítio em seu interior, elas não são recarregáveis e possuem uma carga de 3 V. Com relação aos metais que a compõem, o lítio é o metal de maior valor agregado, pois ele é um recurso essencial para o setor energético. Isso ocorre devido a sua ampla aplicabilidade no setor de baterias, principalmente as de carros elétricos (MOREIRA *et al.*, 2017) e por esta razão muitos já estão chamando-o de petróleo branco (GUADAGNIN, 2016).

No entanto, o processo de produção do lítio pela extração do espodumênio tem altos custos envolvidos, seja de energia, equipamentos ou reagentes empregados. Além de diminuir a quantidade disponível nas reservas naturais, as quais já tem um número escasso de matéria prima que levou milhões de anos para ser formada (MOREIRA *et al.*, 2017; OLIVEIRA, J. V. D. *et al.*,).

Apesar dessa preocupação o setor de pilhas a base de lítio continua a crescer fervorosamente, principalmente devido ao aumento crescente nas utilizadas como fonte de energia em carros elétricos, sendo que a projeção da demanda mundial de 2016 a 2030 segue a tendência de uma exponencial crescente, com 1,793 milhões de toneladas sendo projetadas para o ano de 2030 (GARSIDE, 2021b). Em decorrência disso dois fenômenos estão sendo fomentados: a escassez do material em frente a demanda e o aumento do lixo eletrônico gerado pelas pilhas descarregadas (REUTERS, 2022).

O aumento desses resíduos é um assunto de caráter urgente, pois não há um sistema de coleta especializado para fazer a destinação correta do material, fazendo com que muitas pilhas sejam tratadas como lixo domiciliar. Apesar de blindadas, a vedação vai enfraquecendo ao longo do tempo até o ponto de o material interno ter contato com o ambiente externo. Quando expostas ao calor e umidade, as pilhas liberam substâncias tóxicas que prejudicam o meio ambiente, trazem graves riscos à saúde e podem sofrer o processo de ignição devido à presença de lítio metálico.

Tendo em vista essas considerações, nota-se que é necessário implementar imprescindivelmente um processo de reciclagem para essas pilhas, pois é uma forma de recuperar seus metais de alto valor agregado e reduzir os impactos causados ao meio ambiente. Vários estudos foram realizados e continuam sendo aprimorados a fim de recuperar a maior quantidade de metais, seja por meio pirometalúrgico, hidrometalúrgico ou biometalúrgico/biohidrometalúrgico (COSTA *et al.*, 2021; MAKUZA *et al.*, 2021; SWAIN, 2017).

O presente estudo visa recuperar o lítio e manganês de pilhas do tipo botão/moeda utilizando processos hidrometalúrgicos, sem a etapa de calcinação, como forma de diminuir os custos atrelados ao processo. No cumprimento desta proposta apresenta como objetivos específicos:

- Coletar e preparar as pilhas para utilização no processo de recuperação dos metais manganês e lítio;
- Caracterizar o pó obtido na abertura das pilhas por Fluorescência de Raios-X e por Espectroscopia por energia dispersiva (EDS);
- Avaliar a utilização dos ácidos clorídrico, água régia, ácido láctico e ácido cítrico nos processos de lixiviação;
- Realizar um DCC para avaliar a influência conjunta das variáveis massa de pó utilizada, temperatura e concentração de ácido cítrico nas recuperações do lítio e manganês;
- Verificar o melaço de soja e da lignina como potenciais agentes redutores no processo de lixiviação;
- Avaliar a influência do processo de utilização do ultrassom nas remoções dos metais estudados.

CAPÍTULO 2 : REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Funcionamento das pilhas de lítio-dióxido de manganês

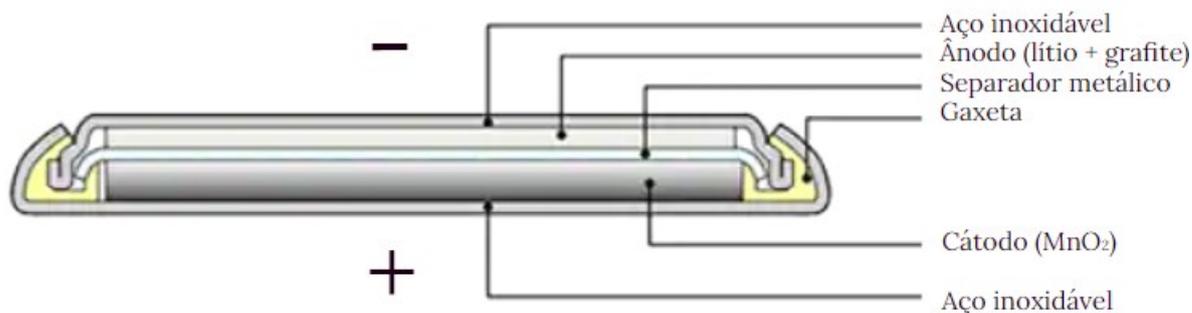
As pilhas compostas por esse sistema são classificadas como do tipo primária, por não serem recarregáveis. Elas detêm uma capacidade voltagem de 3 V, a qual é gerada através das Equações (2.1) e (2.2) referentes ao processo de descarga por oxirredução no ânodo e cátodo, respectivamente (PANASONIC, 2021b; SILVA; AFONSO, 2008).



Essas pilhas possuem uma faixa operacional de -30 °C a 60 °C, um *cutoff* (tensão mínima de operação) de 2 V e uma autodescarga de aproximadamente 1% por ano, o que permite sua conservação por mais de 10 anos sem a utilização. Algumas características variam de acordo com o modelo, o CR2016 possui 100 mAh e 122 mWh/g, o CR2025 170 mAh e 176 mWh/g e o CR2032 235 mAh e 198 mWh/g, as quais equivalem a capacidade típica e a densidade energética, respectivamente (ENERGIZER, [s. d.], [s. d.], [s. d.]).

A estrutura desse tipo de pilha está apresentada na Figura 2.1. Nota-se que o material é envolto por duas camadas de aço inoxidável, as quais são vedadas por uma gaxeta polimérica, o cátodo é composto por dióxido de manganês e o ânodo por lítio metálico adsorvido em grafite, sendo ambos adsorvidos pelo eletrólito de lítio em solução orgânica (FRICKE, 2007; PANASONIC, 2021a; SILVA; AFONSO, 2008).

Figura 2.1: Componentes da pilha botão de lítio e dióxido de manganês



Fonte: Adaptado de Mouser Electronics, [s. d.]

2.2 Nomenclatura das pilhas botão de lítio

As pilhas botão seguem um padrão de nomenclatura estabelecido pelo Instituto de Padrões Nacionais Americanos (ANSI), conforme pode ser observado na Figura 2.2, sendo o formato representado pela letra R referente a palavra *round* que significa redondo em inglês. Os tipos de composição química podem ser de lítio - dióxido de manganês ou poli - carbono - monofluoreto de lítio representados pelas letras C e B, respectivamente.

Figura 2.2: Padrão ANSI de nomenclatura de pilhas botão



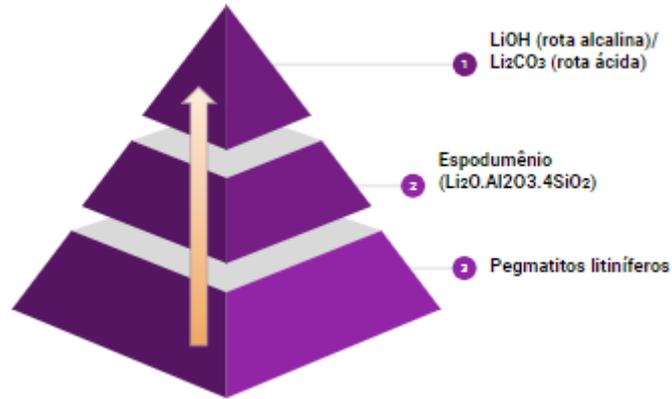
Fonte: Adaptado de Panasonic, 2021b

Deste modo uma pilha com a nomenclatura CR2032 indica que o material possui um sistema de lítio - dióxido de manganês, formato redondo, diâmetro de 20 mm e altura de 3,2 mm.

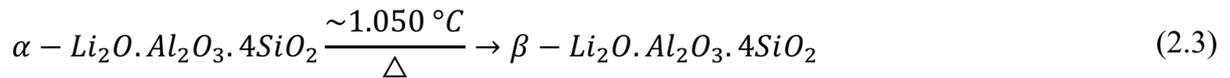
2.3 Produção do lítio

As etapas do processo de extração do lítio a partir dos pegmatitos litiníferos podem ser observadas na Figura 2.3, sendo o espodumênio passado inicialmente por um tratamento térmico antes de seguir a rota alcalina ou a rota ácida.

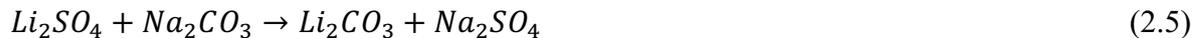
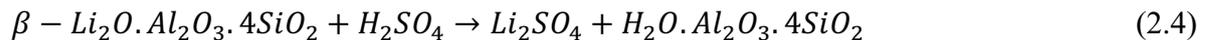
Figura 2.3: Etapas da extração de lítio a partir dos pegmatitos litiníferos



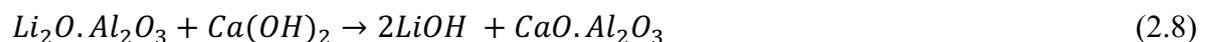
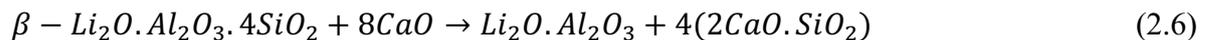
O tratamento térmico transforma o α -espodumênio em β -espodumênio, conforme indicado na Equação (2.3) (MOREIRA; BRAGA, 2017).



Em seguida o processo pode seguir por duas rotas, a ácida, que tem como produto final o carbonato de lítio ($LiCO_3$), e a alcalina, tendo o hidróxido de lítio ($LiOH$) como resultado, sendo ambos de grande valor agregado no mercado (MOREIRA; BRAGA, 2017). A rota ácida é representada pelas Equações (2.4) e (2.5), em que é feito um tratamento com ácido sulfúrico seguido de um tratamento com carbonato de sódio.

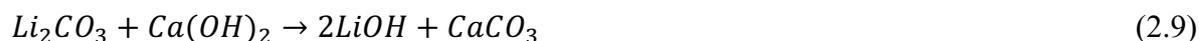


A rota alcalina é representada nas Equações (2.6), (2.7) e (2.8), onde é feito um processo de caustificação seguido de hidrólise (MOREIRA; BRAGA, 2017).



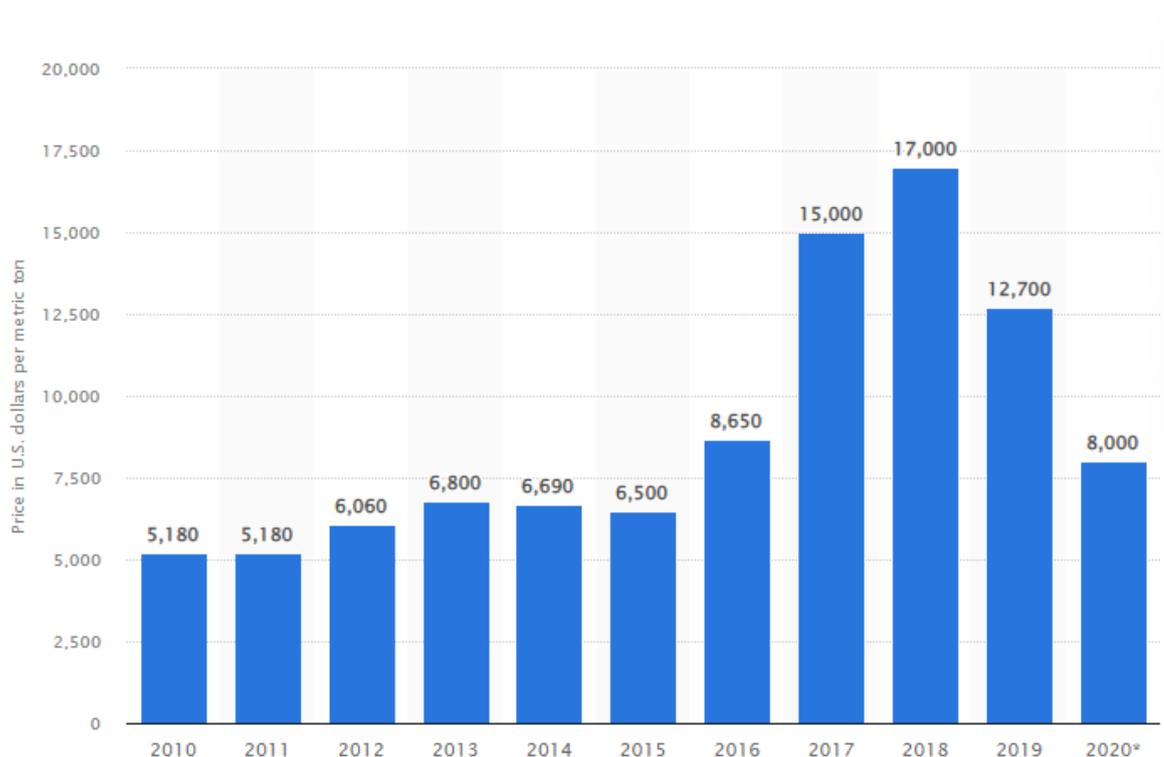
Em termos de eficiência a rota ácida obtém o melhor desempenho, no entanto, como os reagentes não são produzidos nacionalmente, a rota alcalina se torna um processo mais viável,

sendo apenas acrescida a etapa de caustificação para a produção do hidróxido de lítio, conforme observado na Equação (2.9) (MOREIRA; BRAGA, 2017).



O custo do carbonato de lítio (Li_2CO_3) por ser observado na Figura 2.4 em US\$/t, em que foi atingido um valor máximo de US\$ 17 mil/t no ano de 2018, seguida por uma queda nos anos de 2019 e 2020 devido a pandemia de COVID-19 (ALVES, 2021; GARSIDE, 2021a). Com relação ao preço registrado no mercado chinês, o composto teve um custo de US\$ 41.925/t em 2021 (REUTERS, 2022).

Figura 2.4: Variação dos preços anuais do carbonato de lítio



Fonte: Garside, 2021a

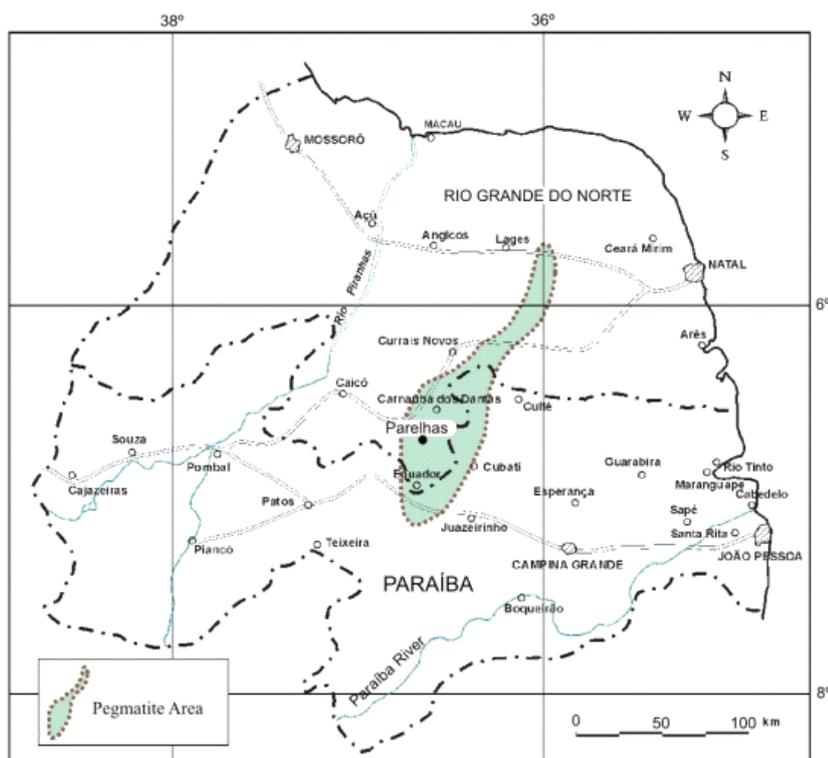
2.2 Regiões com reservas de lítio no Brasil

O lítio pode ser extraído a partir de salmouras, argilas hectoríticas, água do mar e rochas denominadas pegmatitos litiníferos, sendo esta última a forma utilizada para a produção de carbonato e hidróxido de lítio comerciais no Brasil (MOREIRA *et al.*, 2017; MOREIRA;

BRAGA, 2017). Existem duas jazidas conhecidas no território brasileiro até o momento que são ricas em espodumênio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), mineral extraído das rochas pegmatíticas do qual é possível separar o lítio, as quais se encontram na região de Minas Gerais e entre as regiões do Rio Grande do Norte, Ceará e da Paraíba (BRAGA; FRANÇA, 2013; OLIVEIRA, J. V. D. *et al.*, ; PACHA RESOURCES, 2019; SOUZA *et al.*, 2020).

Em Minas, as rochas são encontradas nas cidades de Araçuaí e Itinga, sendo o espodumênio extraído pela Arqueana de Minérios e Metais e transportado até a Companhia Brasileira de Lítio, localizada na cidade de Divisa Alegre – MG, responsável pela extração do lítio (BRAGA; FRANÇA, 2013). A região de Borborema, apresentada na Figura 2.5, ainda apresenta muitos pontos potencialmente ricos em lítio que não foram totalmente explorados devido à escassez de investimentos em tecnologia que possam empregar o material nacionalmente (GUADAGNIN, 2016; OLIVEIRA *et al.*, ; PACHA RESOURCES, 2019).

Figura 2.5: Região de Borborema



Fonte: Pacha Resources, [entre 2019 e 2020]

2.3 Aplicações do manganês

O manganês não possui um valor de mercado tão elevado e competitivo como o lítio, o preço do minério em 2021 foi de US\$ 4,5/t, pois a sua quantidade é extremamente abundante,

apenas no primeiro trimestre de 2019 foram exportadas cerca de 852 mil toneladas do minério, sendo os maiores compradores do minério a Argentina e a China (CARLIER, 2021; NOTÍCIAS DE MINERAÇÃO BRASIL, 2019; VAZ, 2017).

Ele foi estudado como adsorvente para a remoção de íons metálicos no tratamento de água (ISLAM *et al.*, 2018) e agente de contraste na imagem de ressonância magnética (KHALILNEJAD; MORTEZAZADEH; GHASEMI SHAYAN, 2021). No entanto, o manganês é comumente utilizado como elemento coadjuvante, como ocorre na confecção de baterias (PINDAR; DHAWAN, 2020a), adsorção de óxidos de nitrogênio (NO_x) (JI *et al.*, 2018), fabricação de fibra de carbono para absorção de micro-ondas (FENG *et al.*, 2020), confecção de ligas de aço para forja automotiva (GRAMLICH; EMMRICH; BLECK, 2019), entre outras aplicações.

2.4 Riscos à saúde devido a exposição a manganês e lítio

O manganês é essencial para o funcionamento do metabolismo atuando como ativador de várias enzimas e no desenvolvimento e manutenção células nervosas e imunológicas, porém, a sua overdose pode intoxicar vários sistemas orgânicos (O'NEAL; ZHENG, 2015). As maiores contaminações registradas se deram por configurações ocupacionais devido às altas concentrações no ambiente, mas há estudos sobre a exposição profissional dentro dos padrões permitidos também ser prejudicial a longo prazo (O'NEAL; ZHENG, 2015). A rota principal para a sua absorção pelo organismo é por via gastrointestinal, no entanto, o manganês também pode ser absorvido por inalação, principalmente em ambientes com altas concentrações (O'NEAL; ZHENG, 2015; PARK; BERG, 2018). Alguns sintomas de alta exposição ao metal relatados foram comportamento hiperativo e movimentos involuntários semelhantes à doença de Parkinson, também sendo associado a casos de mortalidade infantil na região da Carolina do Norte (O'NEAL; ZHENG, 2015; PFALZER; BOWMAN, 2017).

No caso do lítio, ele é utilizado na forma de carbonato em medicamentos para o tratamento da doença de transtorno bipolar, devido aos seus efeitos se mostrarem eficazes no controle da doença. Porém a overdose do metal está associada com cansaço, vômitos, diarreia em casos leves e insuficiência renal crônica, desidratação, convulsões, trombose, coma e morte em casos mais graves. No geral, os efeitos de intoxicação são mais comuns em pacientes usuários de medicamentos para controle de bipolaridade e são reversíveis utilizando a redução da dosagem ou usando tratamentos como hemodiálise e lavagem gástrica (ALVES, 2021; HAUSSMANN *et al.*, 2015; INFARMED, 2020; SOGAWA *et al.*, 2021).

2.5 Contaminação ambiental decorrente da produção e descarte inadequado das pilhas

A venda de baterias de celular em 2017 foi de 600 mil toneladas (LAROUCHE *et al.*, 2020) e estima-se que em 2040 o número de baterias automotivas vendidas na China chegará a 23,7 milhões (JIANG *et al.*, 2021). Essa alta demanda pelas pilhas de íon lítio faz com que os recursos naturais sejam extraídos continuamente e progressivamente, sendo as fontes dos materiais cada vez mais esvaídas (LAROUCHE *et al.*, 2020). Com isso intensificam-se os problemas de contaminação, sendo a maior parte proveniente dos efluentes das indústrias que trabalham na produção das baterias (MIHAILEANU *et al.*, 2018).

No entanto, o rejeito inadequado se tornou uma fonte de poluição em potencial, em meio a quantidade descartada, pois uma única bateria de celular pode contaminar até 600 mil litros de água (PINDAR; DHAWAN, 2020b), que não podem ser descontaminados por estações de tratamento de água convencionais (O'NEAL; ZHENG, 2015).

As pilhas podem ter os possíveis destinos: Aterros sanitários e lixões, empresas de geração de energia através de resíduos e empresas especializadas em reciclagem, sendo a primeira opção ainda a mais comum (WINSLOW; LAUX; TOWNSEND, 2018). No caso de países que ainda utilizam lixões como destino final de resíduos sólidos o problema é ainda mais agravado, pois os metais contidos nas pilhas podem contaminar tanto o solo quanto os lençóis freáticos (OLIVEIRA *et al.*, 2013; WINSLOW; LAUX; TOWNSEND, 2018). Desta forma, pode-se perceber que a logística reversa e a reciclagem desses materiais é essencial para reduzir os impactos ambientais gerados (LAROUCHE *et al.*, 2020). No Brasil, o processo de logística reversa teve as normas estabelecidas em 2020, onde foi decretado que os consumidores deveriam descartar as pilhas em pontos de coleta, dos quais o resíduo seria transportado para uma destinação ambientalmente correta, sendo a meta de recolhimento de resíduos equivalente a 3% do material comercializado no mercado interno para o ano de 2022 (BRASIL, 2020).

2.6 Agentes redutores

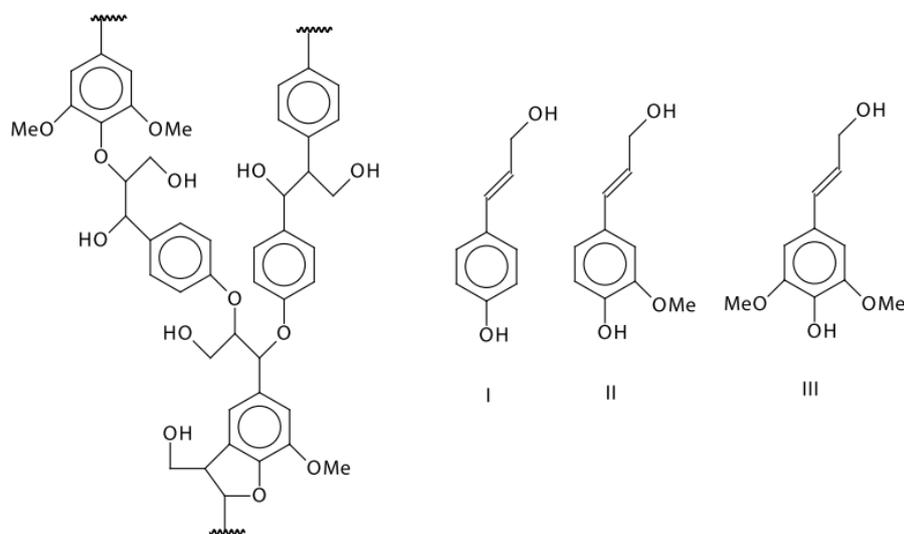
Na literatura os redutores mais utilizados na reação de extração dos metais das pilhas são o peróxido de hidrogênio, ácido sulforoso, hidroxilamina, tiosulfato de sódio, bissulfito de sódio e D-glucose, sendo o mais utilizado o peróxido de hidrogênio devido a baixa toxicidade e custo (BAE; KIM, 2021; CHEN *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2019). Deste modo, nota-se que ainda

não foram testados resíduos que possuam um potencial redutor para atuar como agentes redutores nas lixiviações de extração dos metais das pilhas.

Dentre esses resíduos com potencial redutor têm-se o melaço de soja, o qual é gerado na produção do óleo de soja, onde para cada tonelada de soja processada são produzidos 190 kg de melaço de soja. Ele é composto por polissacarídeos e fibras insolúveis, tendo os polissacarídeos características semelhantes às dos açúcares redutores. Além disso, atualmente ainda não existem processos capazes de empregar o melaço de soja em larga escala que possam ser uma forma viável para a sua disposição (RODRIGUES *et al.*, 2020; TOLLER *et al.*, 2018).

A lignina também é considerada um resíduo, sendo um subproduto na indústria de papel, na transformação de celulose em papel. São produzidos cerca de 595 kg de lignina para cada tonelada de celulose processada pelo processo kraft. A estrutura da lignina pode ser observada na Figura 2.6, nota-se que os grupos de álcool p-coumaril (unidade 4-hidroxifenil, H), álcool coniferílico (unidade guaiacil, G) e álcool sinapílico (unidade siringil, S) possuem grupos funcionais redutores em suas estruturas, indicando que o matéria tem potencial para ser um agente redutor (TORRES, 2018; VAZ JR *et al.*, 2020).

Figura 2.6: Forma estrutural da lignina, I – álcool p-coumaril, II – álcool coniferílico, III – álcool sinapílico



Fonte: Vaz Jr *et al.*, 2020

2.7 Estudos de recuperação de metais a partir de pilhas de lítio do tipo botão

No ensaio de Paulino Busnardo e Afonso (2007) foram utilizadas baterias de LiMnO_2 cilíndricas, porém com a mesma composição química das pilhas botão, as quais passaram pelo

processo de resfriamento a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, serragem do invólucro na capela de exaustão e inseridas no sistema de vácuo por 20 min, seguidas de abertura manual e separação dos componentes. Em seguida, foram analisados dois tratamentos o de fusão com bissulfato de potássio (KHSO_4) e calcinação a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. No de fusão foi misturado KHSO_4 na amostra sob a proporção de 1:1,75 g de amostra/g de bissulfato, em seguida foi feita a calcinação em mufla a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 h, dissolução em água a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ na proporção de 8 mL/g de amostra, sob agitação de 300 rpm por 1 h. A solução foi lentamente vertida em 12,5 M de NaOH com 3% de H_2O_2 , mantendo um pH maior que 9. Na sequência a solução foi filtrada, sendo a parte líquida tratada com fluoreto de potássio (KF) para a produção de fluoreto de lítio (LiF) e a parte sólida com água para a produção de dióxido de manganês (MnO_2), tendo uma recuperação de 99% do Mn e 50% do Li. No tratamento de calcinação a amostra foi calcinada a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 h, extraída no aparelho soxlet com água onde foram separados os sais de Li, evaporada e tratada com ácido sulfúrico diluído para a formação de sulfato de manganês (MnSO_4), obtendo uma recuperação de 92% do Mn e 90% do Li.

No estudo de Naseri, Bahaloo-Horeh e Mousavi (2019) a matéria-prima empregada foi pilhas do tipo botão do modelo CR2032, elas passaram por um pré-tratamento de descarga, abertura e separação dos componentes, secagem a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 h para remover o eletrólito, moagem manual e peneiramento em peneira de $75\text{ }\mu\text{m}$. Em seguida, o material em pó passou por uma biolixiviação com bactérias *Acidithiobacillus Ferrooxidans*, sendo a recuperação máxima obtida na razão de sólido/líquido 40 g/L, obtendo 100% de Li e 20% de Mn da amostra inicial segundo análise no espectrômetro de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Nos trabalhos de Pindar e Dhawan (2020a, 2020b) foram estudadas baterias do tipo moeda, as quais foram abertas e em seguidas imersas em solução de água destilada e álcool isobutílico como forma de remover o lítio metálico. Em seguida o material foi separado por peneiração de $150\text{ }\mu\text{m}$, onde foi calcinado a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 min (PINDAR; DHAWAN, 2020b) ou tratado com microondas a 900 W por 10 min (PINDAR; DHAWAN, 2020a), sendo levado para a lixiviação na sequência. A reação ocorreu com 1 M de ácido cítrico a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 120 min em ambos os casos, com a razão sólido líquido 1:25 com 1% de H_2O_2 (PINDAR; DHAWAN, 2020a) e de 40 g/L (PINDAR; DHAWAN, 2020b). Sob essas condições foi possível recuperar 94% de Mn e 47% de Li (PINDAR; DHAWAN, 2020a) 81% de Mn e 47% de Li (PINDAR; DHAWAN, 2020b), onde foi considerado um valor de 3,63% de Li na massa inicial devido à falta de informações pelos autores.

2.8 Estudos de recuperação de metais a partir de pilhas de íon-lítio

2.8.1 Processos pirometalúrgicos

No experimento de Li *et al.* (2013) foram utilizadas pilhas de notebook, elas passaram pelo processo de descarga, separação dos componentes, corte das folhas do cátodo em pedaços menores, tratamento com N-metilpirrolidona a 100 °C por 1 h, filtração, calcinação a 700 °C por 5 h, trituração por moinho de bolas por 2 h, sendo então levadas para a lixiviação. A reação ocorreu a 90 °C por 30 min, utilizando 1,25 M de ácido cítrico, 1% (v/v) de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e uma razão de sólido/líquido de 20 g/L, tendo uma recuperação de 100% do Li.

No ensaio de Chen e Zhou (2014) a matéria estudada foram pilhas de celular, elas passaram pelas etapas de descarga, separação de componentes, corte das lâminas do cátodo em pequenos pedaços, tratamento com N-metilpirrolidona, calcinação a 800 °C por 2 h, trituração no moinho de bolas por 30 min, antes de seguir para o processo de lixiviação. A qual ocorreu a 80 °C por 90 min, utilizando ácido cítrico a 2 M, 2% (v/v) de H₂O₂ em uma razão líquido/sólido de 30 mL/g. Em seguida o liquor da lixiviação foi levado para um funil de separação onde foi adicionado ácido di-(2-etilexil)fosfórico (D2EHPA) na dosagem de 20% (v/v), querosene sulfonado como modificador de fase e tributílicofosfato como diluente. Logo após foi utilizado 0,5 M de fosfato de sódio (Na₃PO₄) para precipitar o lítio na forma de fosfato de lítio (Li₃PO₄). Conseguindo, dessa forma, recuperar 95% do Mn e 89% do Li presentes na amostra inicial.

No trabalho de Chen *et al.* (2016) utilizaram-se baterias de celular como matéria inicial, elas foram descarregadas, tiveram seus componentes separados, passaram por calcinação e trituração. Sendo levadas em seguida para lixiviação a 80 °C por 120 min, onde foi empregado ácido cítrico a 1,5 M, glucose a 0,5 g de redutor/g de amostra, em uma razão sólido/líquido de 20 g/L sob agitação magnética de 400 rpm. Utilizou-se 0,5 M de permanganato de potássio (KMnO₄) para precipitar o Mn da solução e 0,5 M de ácido fosfórico (H₃PO₄) para precipitar o Li, obtendo uma recuperação de 94% de Mn e 99% de Li.

No estudo de Xiao, Li e Xu (2017) as baterias de LiMnO₄ de formato cilíndrico foram o objeto de extração inicial, as quais foram descarregadas em NaCl a 5% (m/m), secas, trituradas por 10 min, peneiradas e calcinadas a 1000 K em um sistema a vácuo. Em seguida o material foi lixiviado com água e filtrado, sendo a parte líquida evaporada gerando carbonato de lítio sólido e a parte sólida queimada com a presença de oxigênio gerando Mn₃O₄ sólido. Desta forma, foi possível recuperar 91,3% do Li e 100% do Mn presente na amostra inicial.

No experimento de Wang *et al.* (2019) o resíduo trabalhado foi o lodo anódico do eletrólito de manganês, produzido pelas empresas de produção de eletrólito de manganês da região, do qual se tinha o interesse em remover o chumbo. A amostra foi peneirada, lavada em água 3 vezes, filtrada, moída em um moinho planetário, peneirada, seca a vácuo, calcinada a 750 °C, peneirada em gradeamentos diferentes para então seguir para o processo de lixiviação. Neste utilizou-se acetato de amônio como agente lixiviante em uma razão 10:1 (líquido:sólido), a reação ocorreu em um Erlenmeyer sob agitação magnética com aquecimento. O ponto ótimo foi alcançado com 10 µm de granulometria, 80 °C, concentração de 2 mol/L de acetato de amônio em 30 min, tendo uma recuperação de 99,3% de Pb, deixando 45% de Mn contido no lodo.

2.8.2 Processos hidrometalúrgicos

No trabalho de Nayl *et al.*, (2017) foram utilizadas pilhas de celular, que foram descarregadas, tiveram seus componentes separados, trituradas, peneiradas, lavadas em água para remover o eletrólito, secas a 60 °C por 24 h, peneiradas novamente para serem lixiviadas. A reação ocorreu a 70 °C por 120 min, com 2 M de ácido sulfúrico (H₂SO₄), 4% (v/v) de H₂O₂ em uma razão sólido/líquido de 10:1. Por fim foi realizado o ajuste de pH com 2 M de NaOH, o qual conseguiu recuperar 97,8% de Mn e 98,8% de Li.

O experimento de Pant e Dolker (2017) teve as pilhas de celular como material de análise, as quais foram descarregadas, passaram pelo processo de separação dos componentes e levadas para a lixiviação. A reação ocorreu em banho com agitação magnética a 90 °C por 20 min, utilizando suco de limão como lixiviante na razão sólido líquido de 5 g/L. As folhas de Al e Cu foram removidas e a solução foi retornada ao sistema por mais 30 min, obtendo uma recuperação de 100% do Li e 99% do Mn. Em seguida precipitou-se o Mn e o Li por meio utilizando solução de carbonato de sódio e ácido oxálico em pH = 7,5 e pH = 14, respectivamente.

No estudo de Silva, Afonso e Mahler (2018) empregaram-se baterias de celular, as quais passaram pelo processo de descarga, resfriamento a 5 °C, abertura, repouso em sistema de vácuo por 20 min, separação de componentes e remoção da matéria ativa das lâminas por meio de vibração mecânica e raspagem para serem usadas na lixiviação. A reação ocorreu a temperatura ambiente, sob agitação magnética de 200 rpm, utilizando ácido fluorídrico (HF) 20 M/L e H₂O₂ 30% (m/m) na razão líquido/sólido de 10 mL/g. Em seguida foi feita uma filtragem

a vácuo, ajustou-se o pH para 7 com NaOH a 6 M, filtrou-se a vácuo novamente. Por fim, gotejou-se fosfato de potássio (K_3PO_4) 1 M sob agitação magnética de 200 rpm para a formação de fosfato de lítio ($LiPO_4$), obtendo uma recuperação de 99,6% do Li.

No ensaio de Peng *et al.* (2019) utilizaram-se lâminas de pilhas de íon lítio com um tamanho inferior a 2 mm, as quais sofreram um processo de nitração, com 10 mol/L de ácido nítrico em cadinhos de alumina cilíndricos, em banho de agitação a 70 °C por 5 h. Em seguida o matéria foi levado para um forno pré aquecido, sendo depois lixiviado com água destilada a temperatura ambiente. Na lixiviação foi feito um enriquecimento do licor lixiviante, onde ele foi utilizado para reagir com mais amostras que tinham sido levadas ao forno, esse reaproveitamento teve 3 restrições, sendo a quantidade de lítio dissolvido recuperada de aproximadamente 95%. A solução rica em lítio teve seu pH corrigido para 12 com 2 M de hidróxido de sódio (NaOH), foi filtrada e gotejada em solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) 300 g/L com uma razão molar fixa de 0,6:1 ($Na_2CO_3:Li^+$), seguida por secagem, lavagem 2 vezes em água destilada a 95 °C e secagem a 240 °C por 2 h. O carbonato de lítio gerado se mostrou dentro dos padrões do comercial comprado para fabricar as pilhas, o qual tem a especificação de 99,5% de pureza e diâmetro de mais de 90% das partículas entre 9 e 15 μm .

No estudo de Lin, Lu e Zhang (2021) avaliou-se o potencial lixiviante da água régia orgânica (OAR) na recuperação de Li e Co de pilhas de notebook. A solução foi fabricada utilizando cloreto de tionila ($SOCl_2$) e piridina na razão volumétrica 3:1 em banho frio (5 – 10 °C), sendo em pesada e diluída em água deionizada em diferentes concentrações para verificar o ponto ótimo de extração. As pilhas foram descarregadas em solução de NaCl a 5% (m/m), lavadas em água deionizada, secas em fluxo de ar por 24 h para então terem seus componentes separados na capela de exaustão de gases. O material do cátodo foi seco a vácuo a 60 °C por 3 h para remover a água residual e o Hexafluorofosfato de lítio ($LiPF_6$) hidrolisado. Em seguida, o seu tamanho se reduziu em pequenos pedaços após o uso de tesouras, os quais utilizaram-se para a lixiviação e caracterizações. A reação em frascos de polipropileno (PP) de 1 L em ultrassom de 120 W, sendo a condição ótima a 65 °C, densidade de 30 g/L, 148 mg/mL de OAR e 140 mM de H_2O_2 , tendo uma recuperação de 95% de Co e 99% de Li.

No ensaio de Cao *et al.* (2021) foi verificado o processo de eletrólise como forma de remoção de cobre e grafite das lâminas do ânodo das pilhas de íon lítio. Uma placa de grafite foi ligada ao cátodo da fonte de tensão e a lâmina da pilha ao ânodo, as quais permaneceram separadas por uma distância específica e utilizou-se sulfato de sódio ($NaSO_4$) como eletrólito. Variou-se a concentração do eletrólito, a distância entre as placas e a voltagem aplicada, sendo

a recuperação ideal sob as condições de 1,5 g/L de NaSO₄, 10 cm de distância e 30 V, obtendo 95% de grafite segundo análise no espectrômetro de dispersão de elétrons (EDS) e cobre sem traços de outros metais conforme indicado pelo espectrômetro de fluorescência de raios – X (FRX).

No estudo de Yang *et al.* (2021) analisou-se o ânodo proveniente das baterias de íon lítio, as quais foram descarregadas com NaCl, sofreram o processo de abertura e separação dos componentes. O material foi calcinado a 450 °C por 1,5 h, sendo possível remover a folha de cobre sem impurezas e o pó do ânodo foi calcinado novamente a 500 °C por 1 h. Em seguida o material sofreu o processo de lixiviação com 0,2 M de ácido cítrico, a 90 °C por 50 min, em uma proporção de 1:50 g/mL. A reação ocorreu em um balão de fundo redondo de três vias, acoplado com condensador e termômetro, sob agitação de 300 rpm. Nessas condições foi possível recuperar 97% do lítio presente nas pilhas.

2.8.3 Processos biometalúrgicos/biohidrometalúrgicos

No ensaio de Niu *et al.* (2015) estudou-se as pilhas de zinco-manganês de modelos diferentes, elas passaram pelo processo de abertura, separação de componentes, foram homogeneizadas devido às fontes diferentes, secas, trituradas e peneiradas a 100 µm. A biolixiviação ocorreu por cultura mista de *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Leptospirillum ferriphilum* como agentes oxidantes de enxofre e ferro (II) respectivamente. O meio dessas culturas foi formado por 2 g/L de (NH₄)SO₄, 1 g/L de KH₂PO₄, 1 g/L de MgSO₄.7H₂O, 0,25 g/L de CaCl₂ e 1 L de água destilada, tendo um pH = 5,5, ao qual foram adicionadas 32 g de enxofre e pirita na proporção 1:1 (m/m). No Erlenmeyer onde ocorreu a biolixiviação foram adicionados 100 mL dessa mistura e 5% (v/v) de cada cultura, sendo levados a agitação de 120 rpm em shaker a 35 °C, até a leitura do pH atingir o valor 1, por volta de 8 dias. Após esse tempo 10 g de pó foram acrescidas no sistema e o pH foi ajustado para 1, sendo feito um controle para que ele se mantivesse em 2. Sob essas condições foi possível recuperar 62,5% do Zn e 62,4% do Mn presentes nas baterias.

O trabalho de Sadeghabad, Bahaloo-Horeh e Mousavi (2019) teve as pilhas do tipo botão de diferentes tamanhos como resíduo empregado, as quais foram abertas e tiveram seus componentes separados. O pó do cátodo e ânodo foi seco a 100 °C, triturado, peneirado a 75 µm para poder ser utilizado nas biolixiviações. Testou-se a adição do material em pó em pequena quantidade à cultura de bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans* média e pura, no

entanto, devido a toxicidade do material as culturas não se desenvolveram. Desta forma, foi optada a investigação da lixiviação por sobrenadante ao se atingir o valor máximo de produção de Fe^{3+} , o qual ocorreu no quarto dia de crescimento. A biolixiviação ocorreu em frascos de Erlenmeyer de 250 mL com 100 mL de sobrenadante das bactérias, sob agitação de 140 rpm a 30 °C, onde foi acrescido o pó das pilhas de acordo com a densidade de polpa de 10 g/L, tendo uma durabilidade de 21 dias. Nessa configuração foi possível recuperar 53% do Mn e 99% do Zn presente nas pilhas.

No experimento de Roy, Madhavi e Cao (2021) utilizaram-se baterias de íon lítio de modelos diferentes, sendo descarregadas com 20% de NaCl por 24 h, trituradas, seus componentes separados, trituradas novamente, peneiradas a 100 μm , lavadas com água destilada, secas a 60 °C e autoclavadas a 121 °C por 20 min em 15 psi. Utilizou-se a bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans* como biolixivante, sendo seu meio composto por 0,5 g/L de $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$, 0,05 g/L de KCl, 0,2 g/L de $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0,5 g/L de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,01 g/L de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 45 g/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, tendo um pH = 2 após correção com 5 M de ácido sulfúrico. Para a biolixiviação foram utilizados 100 mL da solução anterior em um Erlenmeyer de 250 mL, onde foi acrescido 10% (v/v) da cultura do biolixivante, a qual ficou sob 160 rpm em shaker a 30 °C. Após a adição do pó das baterias em uma proporção de 100 g/L a reação ocorreu nas mesmas condições de crescimento, obtendo uma recuperação de 90% de Co e 60% de Li em 72 h.

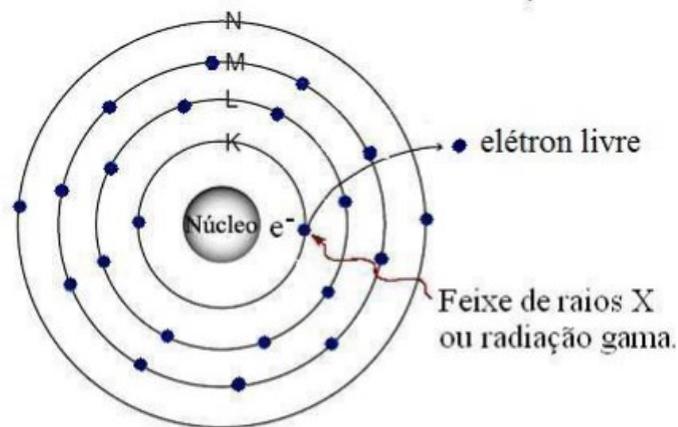
No estudo de Alavi *et al.* (2021) foram analisadas baterias de celular descarregadas, as quais foram abertas, tiveram seus componentes separados, suas folhas cortadas em pedaços pequenos, trituradas, peneiradas em mesh #63 e autoclavadas a 121 °C por 15 min. Os agentes biolixivantes utilizados foram *Aspergillus niger* e *Aspergillus tubingensis*, cultivados simultaneamente em Agar Dextrose Sabouraud por 10 dias a 25 °C. Em seguida foi feito o controle de McFarland e as devidas diluições para que houvesse 10^7 CFU esporos de fungo por mL, após alcançada essa condição foi feita uma agitação para a homogeneização do meio. A biolixiviação ocorreu a 30 °C e 140 rpm no shaker, utilizou-se um Erlenmeyer de 100 mL sendo 50 mL preenchidos pelo meio adicionado de 1% (m/v) do pó das baterias. Essa configuração permitiu uma recuperação de aproximadamente 90% do Li e 90% do Mn presente nas baterias.

2.9 Técnicas empregadas

2.9.1 Espectroscopia por fluorescência de raios – X (FRX) e espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS)

Ambas as análises consistem na interação da amostra com fontes de energia, as quais deixam os elementos presentes no material sob estado de excitação, como pode ser observado na Figura 2.7. Sendo a de fluorescência por raios-X por utilizando de feixes de raios-X como fonte de energia e a de dispersão de elétrons por partículas carregadas (ASFORA, 2010).

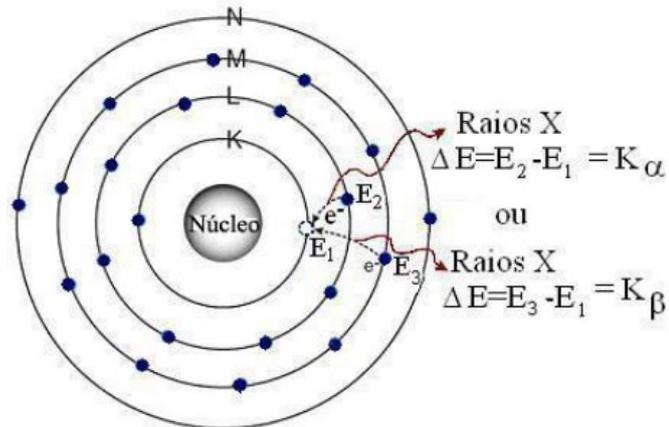
Figura 2.7: Processo de excitação de elétrons



Fonte: Asfora, 2010.

Quando os elétrons retornam ao nível de menor energia emitem ondas de raios-X e os comprimentos de onda emitidos por cada elemento são característicos, como pode ser observado na Figura 2.8, sendo possível identificá-los (ASFORA, 2010).

Figura 2.8: Processo de retorno ao estado de menor energia dos elétrons



Fonte: Asfora, 2010.

O valor da energia gerada pelo salto dos elétrons entre as camadas é calculado através da Equação (2.10) (ASFORA, 2010).

$$E_x = E_i - E_f \quad (2.10)$$

Onde E_x representa a energia de raios-X emitida, E_i é a energia de ligação do elétron na camada de menor energia e E_f é a energia de ligação do elétron na camada de maior energia (ASFORA, 2010).

O comprimento de onda proveniente da radiação emitida pode ser calculado pela Equação (2.11), onde λ representa o comprimento de onda, c a velocidade de propagação da luz no vácuo e ν a frequência de propagação da onda (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2009).

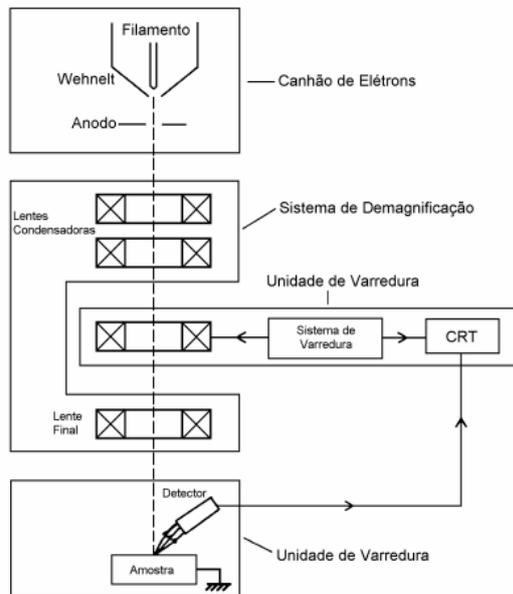
$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (2.11)$$

A radiação pode ser analisada via classificação das energias dos fótons por meio de análise de energia dispersiva ou separação dos comprimentos de onda emitidos através de análise de comprimento de onda dispersivo. Com base nos resultados de categorização é possível identificar os elementos presentes no material através da radiação característica, sendo suas concentrações determinadas pela intensidade das radiações emitidas. Essa identificação é feita através da biblioteca do equipamento, a qual contém os comprimentos de onda emitidos pelos elementos de acordo com radiação de energia emitida no salto (ALVES, É., 2021; ASFORA, 2010).

2.9.2 Técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é utilizado para analisar a morfologia microscópica dos materiais, sua estrutura interna pode ser observada na Figura 2.9 (LABORATÓRIO RECURSOS ANALÍTICOS E DE CALIBRAÇÃO, 2017; MALISKA, [s. d.]).

Figura 2.9: Estrutura interna do MEV

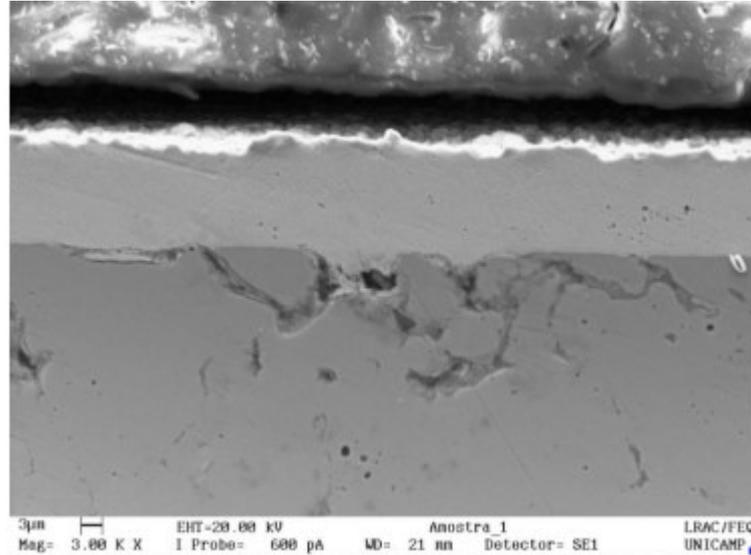


Fonte: Maliska, [s. d.]

Na leitura a amostra é irradiada por um feixe de elétrons através de um filamento capilar de tungstênio, o qual compõe o eletrodo negativo, mediante uma aplicação de uma diferença de potencial com uma variação de 0,5 a 30 kV. Esse fenômeno permite a variação da aceleração dos elétrons emitidos, além de aquecer o filamento. A parte que compõe o eletrodo positivo atrai os elétrons provocando uma aceleração em sua direção, sendo a correção do percurso feita através de lentes condensadoras, as quais direcionam os feixes para a abertura da lente objetiva que ajusta o foco dos feixes antes de atingirem a amostra. Através da interação entre os elétrons e a superfície da amostra produz-se a emissão de diferentes fontes de radiação, tais como elétrons retroespalhados, elétrons secundários, raios-X característicos, fótons, entre outros (LABORATÓRIO DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISES, [s. d.]; LABORATÓRIO RECURSOS ANALÍTICOS E DE CALIBRAÇÃO, 2017; MALISKA, [s. d.]).

O principal sinal a ser detectado para a técnica é o de elétrons secundários, pois eles fornecem a topologia da superfície, permitindo a geração da imagem de alta resolução como a indicada na Figura 2.10 (MALISKA, [s. d.]).

Figura 2.10: Superfície de alta resolução gerada pelo MEV



Fonte: Laboratório Recursos Analíticos e de Calibração, 2017

2.9.3 Teste de Levene

O teste de Levene é capaz de analisar a variação da variância entre dois ou mais tratamentos (grupos) realizados em uma determinada amostra, podendo verificar a homogeneidade entre eles (VIEIRA, 2016). No entanto, o teste tem os seguintes pré-requisitos: As amostras dos grupos devem provir de populações com variâncias iguais; as amostras devem ser independentes dentro e entre os grupos; as populações devem ter distribuição normal (VIEIRA, 2016). Atendidos esses critérios é feito o cálculo dos desvios pela Equação (2.12), seguida do cálculo do quadrado dos desvios Equação (2.13), o qual é utilizado na análise de variância (ANOVA) com um critério de classificação (one way) (CONOVER; GUERRERO-SERRANO; TERCERO-GÓMEZ, 2018; VIEIRA, 2016).

$$e_{ij} = Y_{ij} - \bar{y}_i \quad (2.12)$$

$$(e_{ij})^2 = (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (2.13)$$

Caso o resultado do p-valor, da distribuição F de Fisher-Snedecor, seja maior do que o α de probabilidade, do intervalo de confiança, adotado a análise de Levene não será considerada

significativa (VIEIRA, 2016). Portanto, as variâncias dos tratamentos podem ser consideradas iguais, pois a menos que as variâncias sejam idênticas o teste de ANOVA irá dar significativo na comparação das médias dos tratamentos (KIM; CRIBBIE, 2017; VIEIRA, 2016).

2.9.4 Teste Tukey

Essa análise é utilizada em conjunto com o teste de Levene, pois consegue destacar quais grupos tiveram resultados significativos quando comparados entre si, pois cada verificação é feita de forma independente, apresentando melhores resultados quando as amostras possuem tamanhos iguais (LEE; LEE, 2018; OLIVEIRA, B., 2019; WILLIAMS; ABDI, 2010). Para isso é feita uma comparação do valor do parâmetro q_{obs} calculado pela Equação (2.14), o qual é comparado com o parâmetro $q_{crítico}$ que é um valor tabelado, tendo como variáveis o α , graus de liberdade, e R que é o número da média sendo analisada, a qual foi ordenada em ordem crescente em conjunto com as demais (WILLIAMS; ABDI, 2010). Caso o valor de q_{obs} seja maior que $q_{crítico}$ os grupos analisados possuem diferença significativa entre si (WILLIAMS; ABDI, 2010).

$$q_{obs} = \frac{M_i - M_j}{\sqrt{MS_{erro} \left(\frac{1}{S}\right)}} \quad (2.14)$$

Onde M_i e M_j são as médias do grupo i e j , respectivamente, MS_{erro} é o erro quadrático médio calculado pela ANOVA e S é o número de amostras por grupo, o qual deve ser igual para um resultado mais efetivo.

CAPÍTULO 3 : MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Coleta e tipos de pilhas utilizadas

Um dos modelos de pilha botão, também chamada de pilha moeda, que foi utilizado para o estudo, está exibido na Figura 3.1. Elas foram adquiridas no centro de Uberlândia – MG e no Center Shopping Uberlândia, em relojoarias, óticas, chaveiros, lojas de aparelhos eletrônicos e camelódromos.

Figura 3.1: Pilha botão CR2016, CR2025 e CR2032 da marca Hitachi Maxell



Fonte: Casa da Pilha, [s. d.]; Indiamart, [s. d.]; Wikimedia Commons, [s. d.]

Em virtude de alguns funcionários, provenientes de empresas que recuperam prata de pilhas usadas, recolherem além das baterias que contém prata os outros tipos para descarte, foi necessário implementar um coletor de pilhas nos locais, cujo modelo está apresentado na Figura 3.2. Na base estrutural foram empregadas caixas de leite usadas e previamente higienizadas, como uma forma de reutilizar o material, sob as quais foram aderidas informações sobre os modelos contemplados pela pesquisa e os possíveis problemas atrelados ao descarte inadequado das baterias, sendo essas informações observadas na Figura 3.3.3.

Figura 3.2: Coletor de pilhas



Figura 3.3: Texto informativo do coletor de pilhas

Coletor de pilhas

MODELOS: CR2032, CR2025,
CR2016

VOCÊ SABIA?

Quando uma pilha é descartada no lixo comum ela acaba indo para um aterro ou lixão, que basicamente colocam o lixo sobre uma camada de solo. Mas com o tempo, calor e chuva essas pilhas se abrem e liberam substâncias perigosas. Essas substâncias podem se infiltrar nos lençóis freáticos e contaminar a água que bebemos. Nesses modelos de pilha há lítio e manganês que quando ingeridos podem causar vômitos e problemas neurológicos, isso em pequenas quantidades, os problemas se agravam em conforme a ingestão aumenta.



Pesquisa

UNIVERSIDADE FEDERAL DE
UBERLÂNDIA - UFU

FACULDADE DE ENG. QUÍMICA

Pensando em todos esses problemas, nós do Laboratório NucBio, estamos tentando desenvolver formas de reciclar esses materiais. Assim eles podem voltar ao ciclo de produção sem prejudicar a nós e o meio ambiente.

Por isso pedimos para que você coloque esses modelos de pilha neste coletor, assim poderemos passar para recolher o material e desenvolver a pesquisa.

**TENHA UM ÓTIMO DIA E SE
CUIDE :)**



A Tabela 3.1 mostra os tipos de pilhas utilizadas na aferição de voltagem, nota-se que foi possível coletar os três tipos de modelo do estudo tanto no Camelódromo quanto na Relojoaria.

Tabela 3.1: Relação dos modelos de pilhas testadas

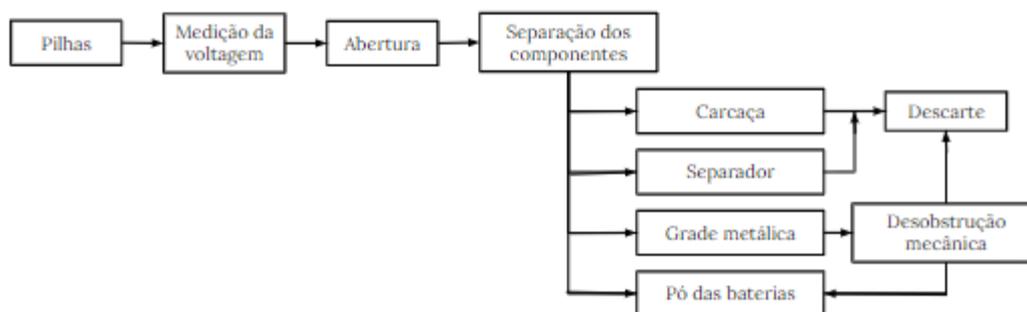
Modelo	Relojoaria			Camelódromo		
	2016	2025	2032	2016	2025	2032

Nos experimentos de lixiviação realizados ao longo do trabalho foram preparadas soluções de ácidos cítrico, láctico, clorídrico e água régia (ácido nítrico e clorídrico na proporção 1:3). Foram utilizados ácidos P.A e água deionizada para as diluições e preparos das soluções.

3.2 Pré-tratamento das Pilhas

Os experimentos foram realizados no Núcleo de Processos Biotecnológicos (NUCBIO), o qual está situado na Faculdade de Engenharia Química, bloco 1K da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Campus Santa Mônica, Uberlândia – MG. A sequência dos procedimentos realizados para a obtenção do pó utilizado nos estudos pode ser observada na Figura 3.4.

Figura 3.4: Pré-tratamento do material



3.2.1 Medição da Voltagem das pilhas

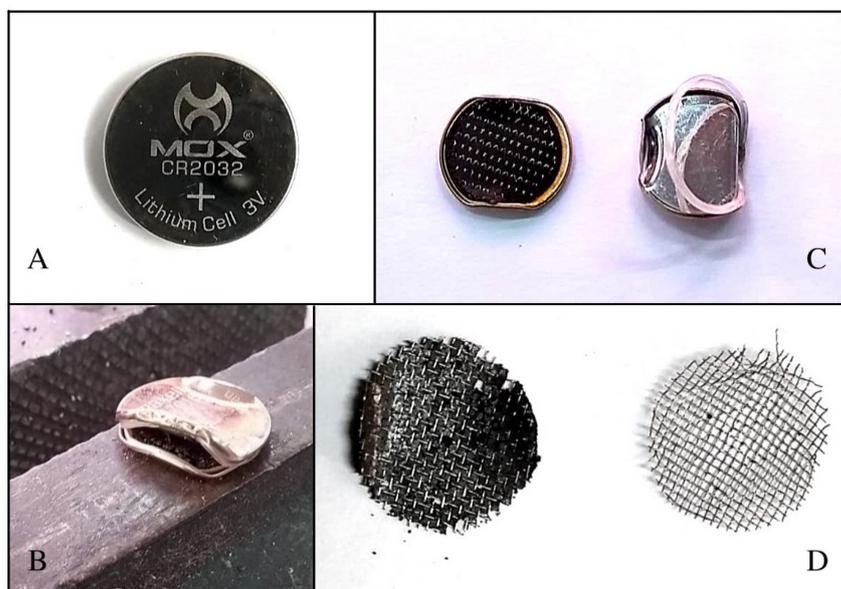
A aferição da voltagem das pilhas foi realizada utilizando um multímetro digital portátil ET – 1002 Original Minipa que foi disponibilizado pelo Laboratório de Engenharia Biomédica (BioLAB), o qual está situado na Faculdade de Engenharia Elétrica, Bloco 1E da UFU, Campus

Santa Mônica, Uberlândia – MG. O valor adotado da leitura foi o que permaneceu constante por 10 segundos durante a aferição.

3.2.2 Abertura e separação dos componentes das pilhas

As etapas de abertura da pilha e separação dos componentes podem ser observadas na Figura 3.5. Devido ao odor forte as etapas C e D tiveram que ser realizadas em uma capela de exaustão de gases.

Figura 3.5: Etapas de abertura e separação dos componentes das pilhas

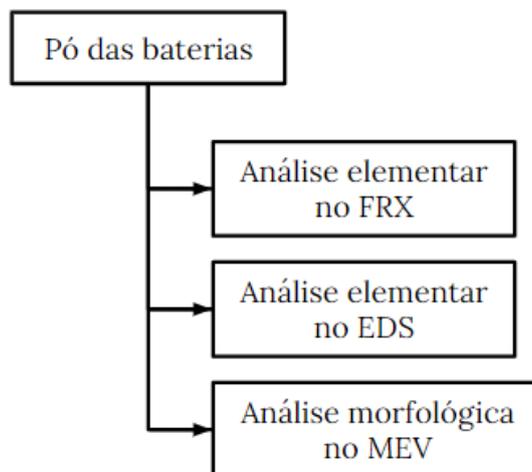


A abertura das baterias, etapa A → B, foi feita por meio de uma morsa/torno de bancada, localizada na oficina mecânica (bloco 3L) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Campus Santa Mônica, Uberlândia – MG.

3.3 Morfologia e caracterização do pó obtido

Após os procedimentos de abertura o material em pó obtido passou por análises para determinar sua composição química e morfologia, conforme observado na Figura 3.6, para então poder ser utilizado nas lixiviações.

Figura 3.6: Fluxograma dos procedimentos com o pó das baterias



3.3.1 Morfologia e Análise elementar por Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios – X - EDS

Os experimentos de análise elementar por EDS foram realizados no Espectroscópio Oxford 51-ADD0048, o qual é acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Zeiss EVO MA10. O equipamento está localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LAMEV), situado no bloco 1K, da Faculdade de Engenharia Química da UFU, no Campus Santa Mônica, em Uberlândia – MG.

Nas análises por EDS foi utilizado menos de uma grama do material, o qual foi polvilhado sobre uma fita dupla face de carbono, a qual estava aderida a um suporte específico para a leitura no equipamento e como a amostra tinha característica de conduzir a eletricidade, não foi necessário fazer o recobrimento com ouro.

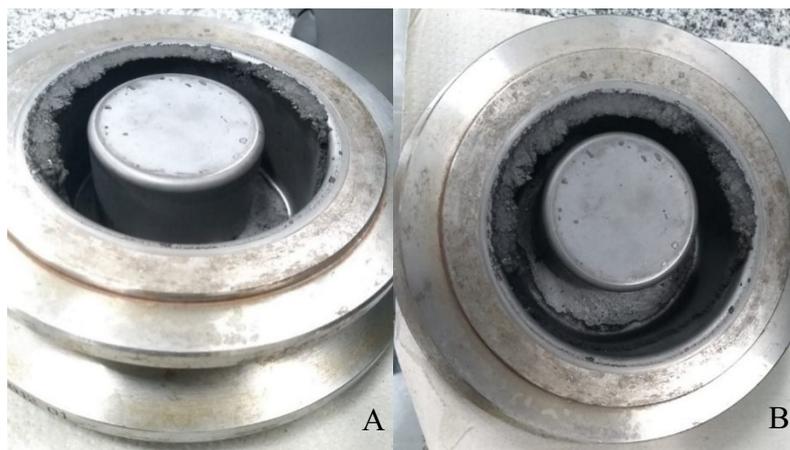
3.3.2 Fluorescência de Raios-X

A caracterização da composição química foi efetuada por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios – X (FRX) Bruker S8 Tiger que se encontra no Laboratório Multiusuário em Energias Renováveis (LAMER), localizado no bloco 1Z também da Faculdade de Engenharia Química da UFU, no Campus Santa Mônica, em Uberlândia – MG.

Para o ensaio de FRX foi utilizado $6 \pm 0,5$ g do material (pó), o qual foi passado por um moinho de disco Herzog HSM 100 com o intuito de homogeneizar a amostra e uma prensa

hidráulica também da marca Herzog. No entanto, ao final do procedimento de moagem foi observado que o material ficou aderido às paredes do moinho e do disco, conforme exibido na Figura 3.7. Esse fenômeno ocorreu tanto em uma amostra que passou 24 h na estufa a 65 ± 5 °C quanto na amostra sem tratamento prévio, indicando que o material não se homogeneiza independente da etapa de secagem.

Figura 3.7: Amostra após passar pelo moinho de disco – A (vista lateral), B (vista superior)



3.4 Experimentos preliminares de lixiviação

Nos testes iniciais de lixiviação os parâmetros utilizados foram baseados nas condições de Chen *et al.* (2016), o tempo de reação foi de 1,0 h, o volume de ácido utilizado foi de 30 mL e a reação ocorreu em frasco de penicilina de 50 mL. A massa de pó foi formada com a mistura dos modelos das pilhas, tendo uma proporção mássica equivalente, devido à baixa quantidade de material. Nos experimentos iniciais foram testadas as fontes de Aquecimento Digestor de alta temperatura – Marca Marconi, Banho Termostático, Banho Ultrassônico Thorton (modelo GA 360 de 2000 W) e chapa aquecedora. Avaliou-se também o uso de ácido cítrico 1, 5 M, HCl obtido na descarga das pilhas, HCl obtido na descarga das pilhas corrigido para pH = 2 com o uso de HCl 1 M, ácido lático 10% (v/v) e água régia. Optou-se pela análise da eficiência do ácido lático devido à sua performance na remoção do lítio segundo o estudo de Urias *et al.* (2021). Como tentativa de homogeneização foi utilizada uma espátula de ponta achatada para desagregar e reduzir a granulometria do pó das baterias, diretamente no frasco de penicilina, antes da reação. A solução da lixiviação foi filtrada ainda quente duas vezes, onde foi empregado papel de filtro qualitativo de 80 g. Deste modo, poderia ser evitado que o sistema

permanecesse reagindo durante o resfriamento, além de prevenir a presença de sólidos no líquido a ser lido no espectrofotômetro de absorção atômica de chamas. A Figura 3.8 apresenta o fluxograma do processo das lixiviações e a Tabela 3.2 apresenta as condições utilizadas nos experimentos preliminares.

Figura 3.8: Fluxograma do processo de lixiviação

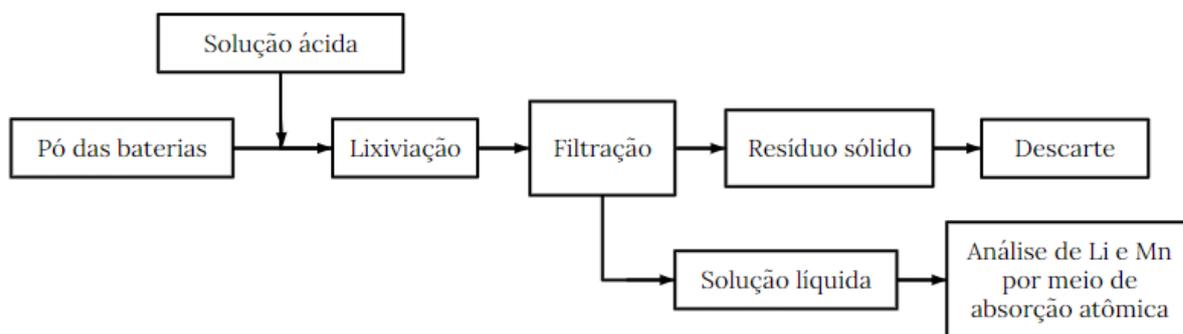


Tabela 3.2: Configuração dos testes preliminares

Fonte de aquecimento	T (°C)	Massa de pó (g)	Tipo de ácido
Digestor	120 ± 0,5	0,6010	Ácido cítrico (1,5 M)
Banho	80 ± 0,1	0,6018	Ácido cítrico (1,5 M)
Banho ultrassônico	80 ± 0,1	0,6012	Ácido cítrico (1,5 M)
		0,6031	HCl.gm (gerado no molho)
		0,6021	HCl.gm (corrigido com 1 M de HCl)
		0,0638	Ácido cítrico (1,5 M)
Chapa	80 ± 5	0,0615	Água régia
		0,0616	Ácido láctico (10% v/v)

3.5 Avaliação da descarga das pilhas

Foi realizado um estudo para verificar se a descarga das baterias teria influência na recuperação dos metais, para isso as pilhas foram deixadas em repouso por 24 h em uma solução de NaCl 10% (m/m) (BAE; KIM, 2021; LIN; LU; ZHANG, 2021; ROY; MADHAVI; CAO, 2021). Em seguida elas foram secas por 10 min em estufa a 65 ± 5 °C, abertas, tiveram seus componentes separados e o pó armazenado para ser utilizado após os testes preliminares. As pilhas utilizadas possuíam modelos variados no estudo e a esquematização do experimento pode ser observada na Figura 3.9. Para neutralizar o gás clorídrico gerado por eletrólise, durante o

processo de descarga na solução que contém as pilhas, foi utilizado um béquer com água deionizada, assim a solução final gerada seria um ácido clorídrico diluído.

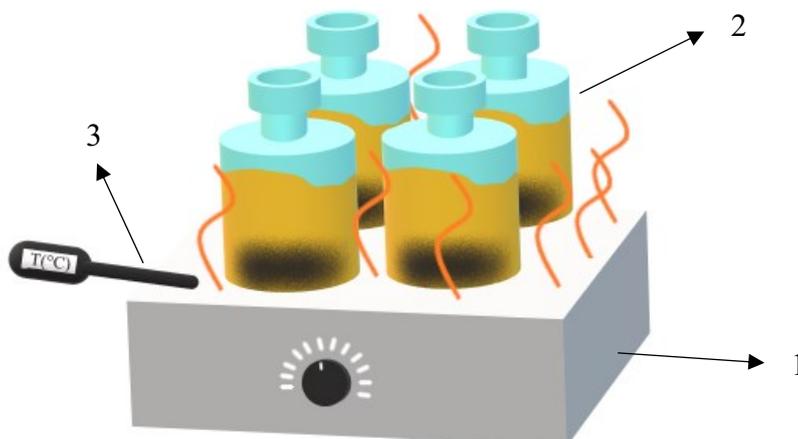
Figura 3.9: Descarga das pilhas



3.5.1 Unidade Experimental

Os experimentos para determinação das concentrações de lítio e manganês avaliando a influência conjunta da massa de pó das pilhas, temperatura e concentração de ácido cítrico foram realizados na unidade experimental, mostrada na Figura 3.10, montada na capela do Laboratório de Engenharia Bioquímica da Faculdade de Engenharia Química.

Figura 3.10: Unidade Experimental (1- Chapa aquecedora, 2- Frascos de penicilina de 50 mL e 3- termômetro)



Na Tabela 3.3 estão expostas as condições dos experimentos de lixiviações realizados para avaliar o tratamento de descarga das pilhas. Os ensaios foram realizados sob as mesmas condições dos testes preliminares.

Tabela 3.3: Comparações dos testes realizados com descarga das baterias

Tratamento	Ácido
Sem descarga	Ácido cítrico (1,5 M) Água régia Ácido láctico 10% (m/m)
Descarga com NaCl 10% (m/m) por 24 h	Ácido cítrico (1,5 M) Água régia Ácido láctico 10% (m/m)

3.6 Concentração de lítio e manganês

As concentrações de lítio e manganês foram calculadas utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica em chama da marca Shimadzu, modelo AA-7000, empregando curva de calibração com padrões de concentrações conhecidas. Nas curvas de calibração aplicaram-se as seguintes concentrações: 3,0 mg/L, 6,0 mg/L, 9,0 mg/L, 12,0 mg/L, 15 mg/L e 20 mg/L tanto para a leitura de Li como de Mn, tendo um valor de R^2 em torno de 0,8 nas regressões. Vale ressaltar que foi necessário produzir um volume maior de solução de 20 mg/L, utilizando uma solução padrão de 1000 mg/L, para então diluí-la nas concentrações da curva, pois dessa forma o erro relativo à produção das soluções foi menor.

As concentrações dos metais, a massa de metal recuperada e as recuperações de manganês e lítio foram obtidas utilizando as Equações (3.1), (3.2), (3.3) e (3.4), respectivamente.

$$C(\text{mg/L}) = \frac{L_{\text{Abs}} \cdot D \cdot V_f}{V_i} \quad (3.1)$$

sendo C a concentração analisada, L_{Abs} o valor da leitura do Absorção, D a diluição, V_f o volume final e V_i o volume inicial de 30 mL.

$$M_{\text{rec}}(\text{g}) = \left(C \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] \cdot \frac{0,001\text{g}}{1 \text{ mg}} \right) \cdot \left(V_i [\text{mL}] \cdot \frac{0,001\text{L}}{1 \text{ mL}} \right) \quad (3.2)$$

Em que M_{Rec} é o valor da massa recuperada, C é a concentração analisada e V_i é o volume inicial de 30 mL.

$$R_{Mn}(\%) = \left(\frac{M_{rec}}{M_i \cdot Mn_{ref}} \right) \cdot 100\% \quad (3.3)$$

Onde R_{Mn} é a recuperação de manganês calculada, M_{Rec} é o valor da massa recuperada, M_i é a massa inicial e Mn_{ref} é a porcentagem do metal segundo a referência obtida pela análise no EDS, sendo 56,45% o valor considerado para a mistura dos tipos de pilhas e 63,36% para o modelo CR2032.

$$R_{Li}(\%) = \left(\frac{M_{rec}}{M_i \cdot Li_{ref}} \right) \cdot 100\% \quad (3.4)$$

Em que R_{Li} é a recuperação de lítio calculada, M_{Rec} é a massa recuperada, M_i é a massa inicial e Li_{ref} é a porcentagem de lítio segundo a referência do datasheet da Energizer, sendo de 2,84% para a mistura dos tipos de pilhas e 3,63% para o modelo CR2032.

3.7 Influência conjunta da massa de pó, temperatura e concentração de ácido

Neste trabalho foi utilizado um Delineamento Composto Central (DCC), por meio do software Statistica® 7.0, considerando a análise de três variáveis independentes, tendo assim então um fatorial completo 2^3 , incluindo 6 pontos axiais e 3 repetições no ponto central, em um total de 17 experimentos. Nesse planejamento foi utilizado o alfa de rotacional, cujo valor foi de 1,6818. Esse delineamento teve como objetivo a análise conjunta da influência de três variáveis independentes – massa do pó das pilhas (g), temperatura (°C) e concentração de ácido cítrico (M) - em duas respostas - recuperações de lítio e manganês.

Empregaram-se as seguintes faixas de análise para as variáveis independentes: a massa de pó das pilhas variou de 0,06 a 0,74 g; a temperatura de 30 a 130 °C e a concentração de ácido cítrico de 0 a 3 M. Em relação aos valores utilizados nas faixas todos foram baseados em testes preliminares.

Cada experimento desse DCC foi realizado variando a massa, a temperatura e a concentração de ácido cítrico de acordo com a Matriz proposta em frascos de penicilina de 50 ml, com 30 ml de lixiviante utilizando a unidade experimental apresentada na Figura 3.10 no

tempo de 1 hora. As equações de codificação da massa (X1), Temperatura (X2) e concentração de ácido cítrico (X3) foram obtidas utilizando a Equação (3.1).

$$X_n = \frac{X - X_0}{\left[\frac{X_{+1} - X_{-1}}{2} \right]} \quad (3.1)$$

Sendo que,

X_n = valor codificado da variável ($n = 1, 2, \dots$);

X = valor da variável a ser calculada;

X_0 = valor da variável no ponto central;

X_{+1} = valor da variável no nível superior;

X_{-1} = valor da variável no nível inferior.

As equações codificadas são apresentadas pelas Equações (3.2), (3.3) e (3.4) respectivamente.

$$X_1 = \frac{\text{massa de pó} - 0,4}{0,2} \quad (3.2)$$

$$X_2 = \frac{T - 80}{30} \quad (3.3)$$

$$X_3 = \frac{C_{\text{ácido cítrico}} - 1,50}{0,9} \quad (3.4)$$

Na Tabela 3.4 estão apresentadas as condições de todos os experimentos realizados no DCC. São exibidos os valores das variáveis na forma codificada e em seu valor real, sendo que X_1 refere-se a massa de pó (g), X_2 a Temperatura (°C) e X_3 a concentração de ácido cítrico (M).

Tabela 3.4: Matriz do DCC com valores reais e codificados

	M (X ₁)	T (X ₂)	C (X ₃)
Exp.	Valor real (g)	Valor real (°C)	Valor real (M)
1	0,2 (-1)	50 (-1)	0,6 (-1)
2	0,2 (-1)	50 (-1)	2,4 (1)
3	0,2 (-1)	110 (1)	0,6 (-1)
4	0,2 (-1)	110 (1)	2,4 (1)
5	0,6 (1)	50 (-1)	0,6 (-1)
6	0,6 (1)	50 (-1)	2,4 (1)
7	0,6 (1)	110 (1)	0,6 (-1)
8	0,6 (1)	110 (1)	2,4 (1)
9	0,06 (-1,6818)	80 (0)	1,5 (0)
10	0,74 (1,6818)	80 (0)	1,5 (0)
11	0,4 (0)	30 (-1,6818)	1,5 (0)
12	0,4 (0)	130 (1,6818)	1,5 (0)
13	0,4 (0)	80 (0)	0 (-1,6818)
14	0,4 (0)	80 (0)	3 (1,6818)
15	0,4 (0)	80 (0)	1,5 (0)
16	0,4 (0)	80 (0)	1,5 (0)
17	0,4 (0)	80 (0)	1,5 (0)

O cálculo da concentração dos metais e da massa de metal recuperada foram realizadas utilizando as Equações (3.1) e (3.2), respectivamente. A recuperação do manganês foi realizada utilizando a Equação (3.3) com substituição do valor de referência para 63,36 % para as pilhas do tipo CR2032. Já para a recuperação do lítio utilizou-se a Equação (3.4) com a substituição do valor de referência para a porcentagem de lítio segundo a referência do datasheet da Energizer, sendo de 3,63% para o tipo CR2032.

A partir do DCC foi possível gerar um modelo para cada resposta (recuperação de lítio e recuperação de manganês) em função das variáveis independentes (massa de pó, temperatura e concentração de ácido láctico), utilizando o Statistica® 7.0. Além disso, foram geradas superfícies de resposta por esse *software*, cuja análise, juntamente com a utilização da função desejabilidade do Statistica® 7.0, permitiu determinar as melhores condições para maximização das duas respostas estudadas.

Os experimentos de validação foram então conduzidos nas condições de otimização, que estavam dentro da faixa de estudo do DCC, conforme a metodologia usada nos

experimentos do DCC. O Cálculo do desvio percentual entre os valores obtidos pelas equações dos modelos simplificados e o resultado obtido experimentalmente foi realizado utilizando a Equação (3.9).

$$D(\%) = \left(\frac{|R_{reg} - R_{exp}|}{R_{exp}} \right) \cdot 100\% \quad (3.9)$$

Em que R_{reg} é a recuperação calculada pelas equações reduzidas dos modelos de regressão e R_{exp} é a recuperação obtida experimentalmente.

3.8 Avaliação dos agentes redutores Lignina e Melaço de soja

Nas condições de maiores remoções definidas pelo DCC foram avaliados a lignina e o melaço de soja como os potenciais redutores para a recuperação dos metais estudados. A variação das concentrações foi: 0,25; 0,5; 0,75; 1 e 5 g de redutor/g de pó das pilhas, a qual foi definida tomando como referência o trabalho de Chen *et al.* (2016), onde utilizou-se D-glucose como agente redutor.

3.9 Avaliação do uso do Ultrassom

Avaliou-se o uso do processo de aplicação do Ultrassom nos tempos de 0,5 h e 1 h nas lixiviações com as variáveis massa de pó, temperatura e concentração de ácido cítrico definidas nas condições de máximas remoções de acordo com o DCC. Os experimentos foram realizados em frascos de volume total de 50 mL e volume útil de 30 mL no aparato experimental definido na Figura 3.10.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Voltagem das Pilhas

O resultado da etapa de medição da voltagem das pilhas coletadas em relojoarias está exposto nas Tabelas Tabela 4.1, Tabela 4.2 e Tabela 4.3.

Tabela 4.1: Voltagem residual das baterias CR2016

Marca	Voltagem residual (mV)
	43 ± 2
	48 ± 2
Hitachi Maxcell	10 ± 2
	14 ± 2
	30 ± 2
	14 ± 2
	60 ± 2
Sony	23 ± 2
	11 ± 2
	31 ± 2

Tabela 4.2: Voltagem residual das baterias CR2025

Marca	Voltagem residual (mV)
	15 ± 2
	17 ± 2
	5 ± 2
Sony	37 ± 2
	14 ± 2
	13 ± 2
	4 ± 2
	41 ± 2

Tabela 4.3: Voltagem residual das baterias CR2032

Marca	Voltagem residual (mV)
	30 ± 2
	8 ± 2
Hitachi	43 ± 2
Maxcell	12 ± 2
	5 ± 2
	8 ± 2
	26 ± 2
	15 ± 2
Panasonic	142 ± 2
	32 ± 2
	23 ± 2
	1 ± 2
	0 ± 2
Sony	11 ± 2
	0 ± 2
	3 ± 2
	60 ± 2
	4 ± 2
	0 ± 2
Sem marca	7 ± 2
	6 ± 2
	33 ± 2
	2 ± 2

Os resultados apresentados nas Tabelas 4.1 a 4.3 mostraram que todas as pilhas do tipo CR2016 e CR2025 apresentaram carga residual e somente três pilhas do tipo CR2032 tiveram carga zero. Esse desperdício energético pode ter sido causado pela densidade de corrente das pilhas não ter sido suficiente para suportar a execução das operações do aparelho (PAULINO; BUSNARDO; AFONSO, 2007).

A presença dessa carga residual também implica na existência de lítio não reagido sob a forma metálica, o qual é extremamente reativo com água, inclusive com a umidade do próprio ambiente, podendo iniciar um processo de ignição durante a abertura do invólucro da pilha. O que caracteriza seu descarte inadequado como um risco potencial para o ambiente, pois pode contribuir para a formação de incêndios (NASERI; BAHALOO-HOREH; MOUSAVI, 2019; PAULINO; BUSNARDO; AFONSO, 2007; SILVA; AFONSO, 2008; XIAO; LI; XU, 2017).

4.2 Abertura e separação dos componentes

No entanto, realizando o processo de abertura sem descarga prévia foi observado que apesar da carga residual nenhuma das pilhas sofreu o processo de ignição, provavelmente devido a concentração de lítio ser insuficiente para produzir uma reação em cadeia capaz de gerar faíscas ou explosões. Deste modo, para confirmar esse fenômeno foram abertas mais baterias, com cargas residuais e marcas variadas além de uma bateria completamente carregada. Novamente nenhuma delas apresentou o comportamento de ignição, nem aumento de temperatura, sendo o processo de aferição da carga residual removido das etapas posteriores do estudo.

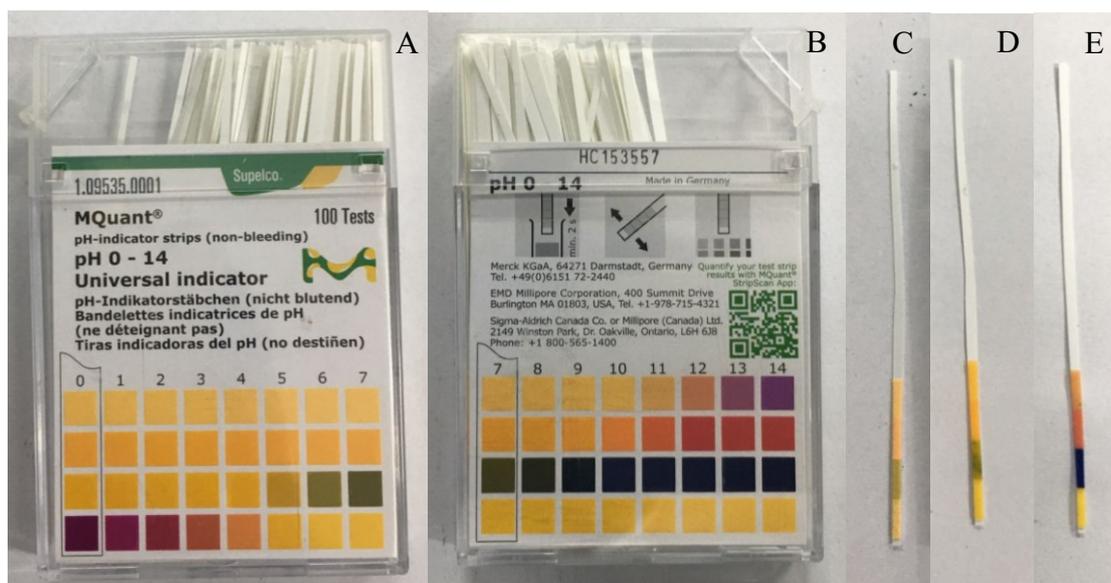
Após a abertura prévia, foram observados os componentes expostos na Figura 4.1: invólucro de aço inoxidável; gaxeta de material polimérico; separador cátodo/ânodo, formado por um material polimérico de coloração branca/amarela; material em pó de coloração preta referente ao dióxido de manganês no cátodo e grafite e lítio adsorvido no ânodo. Notou-se que em alguns casos houve a presença de um suporte metálico, Figura 4.1 P, o qual é composto por uma tela de níquel, tendo depositado sobre uma das faces da malha o pó do cátodo e na outra o do ânodo. Além disso, algumas pilhas continham um pó de cor branca aderido à carcaça do ânodo, sendo possivelmente hidróxido de lítio precipitado, Figura 4.1 O.

Figura 4.1: Abertura e separação inicial das pilhas, A – pilha fechada; B e C – pilha após abertura na morsa; D – lado negativo da pilha; E – lado positivo da pilha; F – pó da pilha do lado positivo; G e H – carcaça do lado positivo; I – Gaxeta de material polimérico; J – pó da pilha do lado negativo; K e L – carcaça do lado negativo; M e N – Separador polimérico; O – pó branco aderido à carcaça do lado negativo; P – tela de níquel; Q – estrutura metálica.



O sólido branco foi diluído em água destilada, a qual teve um pH = 6 segundo a aferição prévia indicada na Figura 4.2 D. Após a diluição o pH da solução passou a ser 12, conforme indicado na Figura 4.2 E, o que comprova a hipótese do composto ser formado por hidróxido de lítio.

Figura 4.2: Indicador de pH, A – faixa ácida de leitura, B – faixa alcalina de leitura, C – fita de aferição antes de entrar em contato com as soluções; D – fita de aferição após o contato com água destilada; E – fita de aferição após entrar o contato com a solução do sólido branco diluído



A proporção média de pó presente nas pilhas, composto pelo cátodo e ânodo, de acordo com cada modelo pode ser observada na Tabela 4.4. Conforme o esperado os modelos CR2025 e CR2032, por possuírem dimensões maiores, comportaram uma quantidade maior de material e por suas medidas serem semelhantes as porcentagens de pó encontrada em seus interiores foram próximas.

Tabela 4.4: Porcentagem de pó das pilhas de acordo com os modelos estudados

Modelo	Massa da pilha fechada (g)	Massa de pó (g)	Porcentagem referente ao pó (%)
CR2016	1,66 ± 0,07	0,48 ± 0,05	29,20 ± 2,98
CR2025	2,46 ± 0,06	0,88 ± 0,02	35,81 ± 0,99
CR2032	2,87 ± 0,08	1,20 ± 0,05	41,95 ± 2,57

4.2 Morfologia e caracterização do material das pilhas

Os resultados das técnicas de análise química estão apresentados na Tabela 4.5, em que apenas os resultados da técnica de EDS estão normalizados, ou seja, a soma dos percentuais é igual a 100%. Foi realizada uma inspeção nas concentrações detectadas pela técnica de FRX, pois foram identificados inicialmente elementos que não são comuns na composição das baterias como o Samário (Sm). Os resultados iniciais da técnica de FRX assim como a discussão dos picos analisados estão no Apêndice A e nos Anexos A, B e C.

Tabela 4.5: Composição química das baterias

Elemento	FRX			EDS		
	CR2016	CR2025	CR2032	CR2016	CR2025	CR2032
Mn	75,47 %	74,50 %	73,90 %	49,60%	56,39%	63,36%
Cl	3,37 %	3,48 %	3,63 %	0,76%	1,43%	0,18%
S	0,39 %	0,39 %	0,40 %	-	-	-
Fe	0,26 %	0,34 %	0,35 %	2,52%	4,72%	3,29%
Si	0,07 %	0,11 %	0,50 %	-	-	-
Al	-	0,10 %	0,11 %	-	-	-
K	0,05 %	0,07 %	0,06 %	-	-	-
Ca	0,03 %	0,04 %	0,10%	-	-	-
Ti	-	-	0,07%	-	-	-
C	-	-	-	11,12%	24,49%	10,28%
O	-	-	-	25,80%	12,98%	22,17%
F	-	-	-	10,21%	-	-
Mo	-	-	-	-	-	0,72%

Nota-se que pela técnica de FRX os elementos evidenciados no material foram manganês, cloro, enxofre e ferro, respectivamente. Sendo identificados sílica, alumínio, potássio, cálcio e titânio em quantidades traço. No caso da técnica de EDS, foram detectados os elementos manganês, oxigênio, carbono e ferro em maior quantidade, tendo o cloro e o molibdênio quantidades traço. Observou-se também a presença de flúor no modelo CR2016, o qual pode ser tido detectado do eletrólito de hexafluorofosfato de lítio.

No entanto, ambas as técnicas não foram capazes de detectar o lítio devido ao seu baixo peso molecular e a análise de FRX elementar também não foi capaz de detectar os elementos carbono e oxigênio, os quais estão presentes na pilha na forma de grafite e LiMnO_2 ou MnO_2 . Além disso, pelo equipamento não ser capaz de reconhecer alguns dos elementos, isso acabou

intensificando os valores da leitura não identificada para os elementos já detectados, aumentando sua concentração como forma de não deixar leituras sem identificações.

Analisando os resultados da análise de EDS, as porcentagens dos elementos detectados foram semelhantes às encontradas na literatura, no entanto, devido à análise ser pontual os valores obtidos não possuem a confiança necessária para serem tomados sozinhos como base. Deste modo, com base na literatura e no resultado de EDS foi estimado que 56,45% de Mn estaria presente no pó da mistura dos três modelos das pilhas e 63,36% para o modelo CR2032 (NASERI; BAHALOO-HOREH; MOUSAVI, 2019; PAULINO; BUSNARDO; AFONSO, 2007; PINDAR; DHAWAN, 2020a).

Como ambas as técnicas não foram capazes de detectar a quantidade de lítio presente nas baterias, foi necessário adotar a composição das pilhas Energizer como referência, pois as demais marcas não mencionavam a composição do material. A concentração de lítio de cada modelo está apresentada na Tabela 4.6, para o caso da mistura dos modelos foi considerado o valor da média, a qual obteve um resultado de 2,84%.

Tabela 4.6: Concentração de lítio por modelo de bateria

Modelo	Massa (g)	Massa de lítio (g)	Porcentagem de lítio
CR2032	3	0,109	3,63
CR2025	2,6	0,078	3,00
CR2016	1,9	0,036	1,89

Fonte: Energizer, 2020a, 2020b, 2020c.

Os resultados da morfologia obtidos pelo MEV para os modelos CR2016, 2025 e 2032 podem ser visualizados nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5. Pode-se constatar que as formas são semelhantes e que formam um aglomerado de partículas extenso, chegando próximos de 1 mm de diâmetro, os quais são semelhantes aos encontrados na literatura (PINDAR; DHAWAN, 2020a). Nota-se ainda que a textura da superfície do modelo CR2016 é mais irregular que a dos outros modelos, podendo estar relacionada com o menor grau de coalescência do material, o qual foi observado durante o processo de maceração manual.

Figura 4.3: MEV da amostra do pó de pilha CR2016

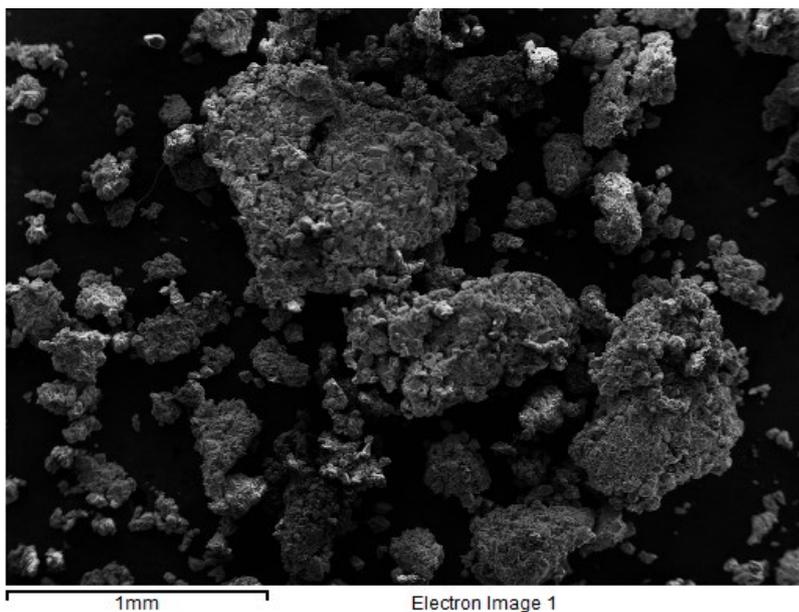


Figura 4.4: MEV da amostra do pó de pilha CR2025

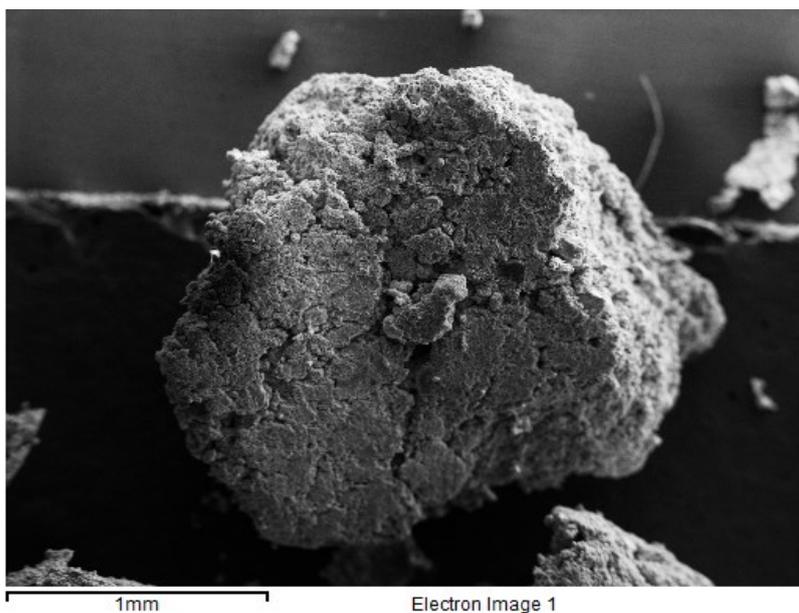
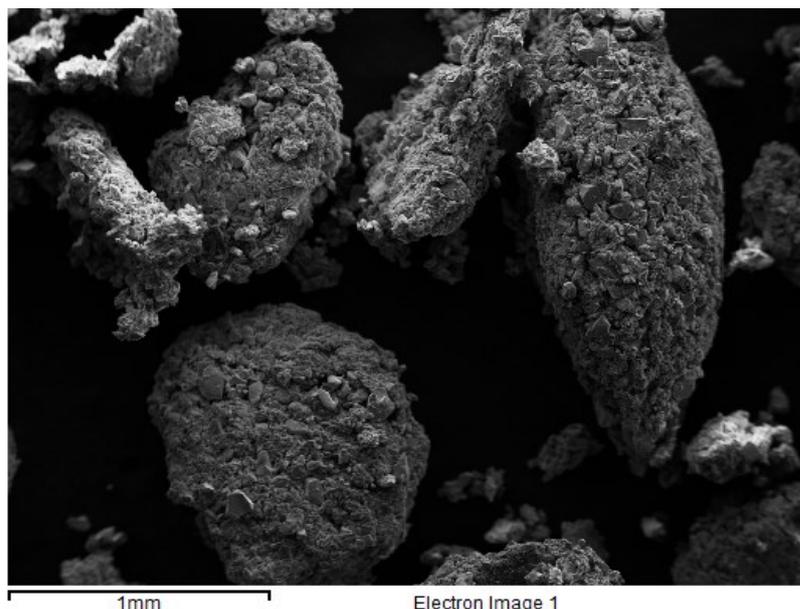


Figura 4.5: MEV da amostra do pó de pilha CR2032



4.3 Resultados dos experimentos preliminares

Na Tabela 4.7 podem ser visualizados os valores adotados nos testes preliminares, as Equações (3.1), (3.2), (3.3) e (3.4) foram utilizadas para efetuar os cálculos da recuperação de Li e Mn.

Tabela 4.7: Configuração dos testes preliminares de acordo com as diferentes fontes de aquecimento

Fonte de aquecimento	T (°C)	Massa de pó (g)	Tipo de ácido	Recuperação de Mn %	Recuperação de Li %
Digestor	120 ± 0,5	0,6010	Ácido cítrico (1,5 M)	48,53	68,64
Banho	80 ± 0,1	0,6018	Ácido cítrico (1,5 M)	57,15	74,23
Banho ultrassônico	80 ± 0,1	0,6012	Ácido cítrico (1,5 M)	67,98	100,0
		0,6031	HCl.gm (gerado no molho)	0,08	35,39
		0,6021	HCl.gm (corrigido com 1 M de HCl)	0,06	39,19
Chapa	80 ± 5	0,0638	Ácido cítrico (1,5 M)	42,84	66,01
		0,0615	Água régia	6,43	0,74
		0,0616	Ácido láctico (10% v/v)	48,13	73,30

Diante dos resultados pode ser observado que o banho ultrassônico e o banho convencional apresentaram uma recuperação maior do que as duas outras fontes de aquecimento, no entanto, devido a problemas técnicos eles não puderam ser utilizados no

estudo, sendo substituído pela chapa de aquecimento que comportava um número maior de experimentos simultâneos. Analisando os ácidos utilizados, os que apresentaram uma maior recuperação para ambos os metais foram os ácidos cítrico e láctico, sendo o ácido cítrico escolhido para o estudo por ser economicamente mais viável.

4.4 Avaliação do pré-tratamento de descarga

Na Tabela 4.8 estão expostos os resultados do pré-tratamento de descarga das baterias, o ensaio foi realizado sob as mesmas condições dos testes preliminares. Comparando os resultados das baterias que sofreram o processo de descarga com as que não passaram pelo procedimento, pode-se observar que a diferença para o ácido cítrico foi pequena. Portanto, como ele foi o ácido escolhido para ser estudado decidiu-se remover esse procedimento para os próximos experimentos.

Tabela 4.8: Resultados do teste com descarga das baterias em chapa de aquecimento a 80 ± 5 °C

Tratamento	Ácido	Recuperação de Mn %	Recuperação de Li %
Sem descarga	Ácido cítrico (1,5 M)	78,94	99,73
	Água régia	20,59	13,60
	Ácido láctico 10% (m/m)	49,58	89,25
Descarga com NaCl 10% (m/m) por 24 h	Ácido cítrico (1,5 M)	63,88	100,00
	Água régia	80,55	65,38
	Ácido láctico 10% (m/m)	72,70	62,83

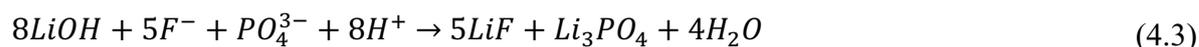
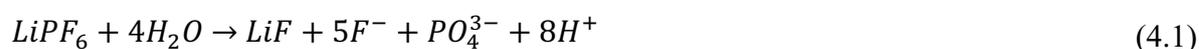
4.5 Delineamento Composto Central

Na Tabela 4.9 está exposto o resumo dos resultados da recuperação do manganês e lítio, os quais seguiram o DCC elaborado na metodologia. As Equações (3.1), (3.2), (3.3) e (3.4) foram utilizadas para efetuar os cálculos das recuperações de Mn e Li.

Tabela 4.9: Resultados do DCC para 1 h de lixiviação em duplicata

Exp.	Massa (g)	Temperatura (°C)	Concentração (M)	Recuperação de Mn %	Recuperação de Li %
1	0,2 (-1)	50 (-1)	0,6 (-1)	50,00 ± 2,00	85,70 ± 3,00
2	0,2 (-1)	50 (-1)	2,4 (1)	63,25 ± 3,00	73,95 ± 3,00
3	0,2 (-1)	110 (1)	0,6 (-1)	64,23 ± 2,00	46,99 ± 2,00
4	0,2 (-1)	110 (1)	2,4 (1)	68,47 ± 2,00	49,86 ± 2,00
5	0,6 (1)	50 (-1)	0,6 (-1)	18,89 ± 2,00	55,60 ± 3,00
6	0,6 (1)	50 (-1)	2,4 (1)	50,43 ± 2,00	66,15 ± 2,00
7	0,6 (1)	110 (1)	0,6 (-1)	22,80 ± 2,00	39,90 ± 2,00
8	0,6 (1)	110 (1)	2,4 (1)	50,90 ± 3,00	42,55 ± 2,00
9	0,06 (-1,6818)	80 (0)	1,5 (0)	56,30 ± 2,00	80,79 ± 4,00
10	0,74 (1,6818)	80 (0)	1,5 (0)	20,52 ± 2,00	59,95 ± 3,00
11	0,4 (0)	30 (-1,6818)	1,5 (0)	42,03 ± 2,00	76,28 ± 4,00
12	0,4 (0)	130 (1,6818)	1,5 (0)	62,34 ± 2,00	61,99 ± 3,00
13	0,4 (0)	80 (0)	0 (-1,6818)	7,00 ± 2,00	21,32 ± 3,00
14	0,4 (0)	80 (0)	3 (1,6818)	62,51 ± 3,00	86,73 ± 4,00
15	0,4 (0)	80 (0)	1,5 (0)	61,86 ± 2,00	98,45 ± 2,00
16	0,4 (0)	80 (0)	1,5 (0)	60,23 ± 2,00	97,15 ± 2,00
17	0,4 (0)	80 (0)	1,5 (0)	60,93 ± 2,00	99,99 ± 2,00

Na Tabela 4.9 observa-se que a recuperação do manganês obtida com os experimentos variou de 7,00 ± 2,00 % (experimento 13) a 68,47 ± 2,00 % (experimento 4) e a recuperação do lítio variou de 21,32 ± 3,00 % (experimento 13) a 99,99 ± 2,00 % (experimento 11). O fenômeno observado no experimento 13 é explicado devido a presença do eletrólito (LiPF₆) no sistema, o qual reage diretamente com a água gerando LiOH, Li₃PO₄ e LiF, conforme observado nas Equações (4.1) a (4.3), (PAULINO; BUSNARDO; AFONSO, 2007).



4.5.1 Recuperação de manganês

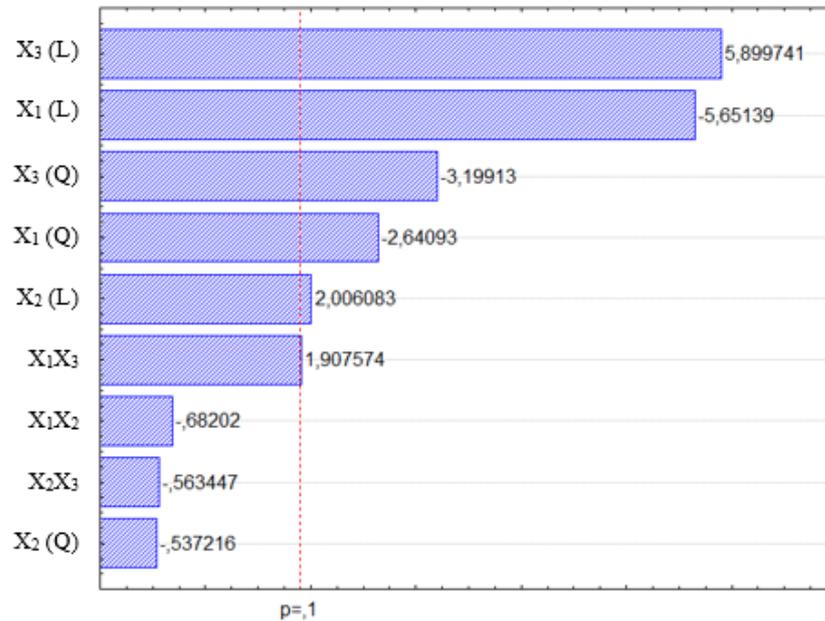
A partir dos valores obtidos para a recuperação do manganês no DCC e com a utilização do *Software* Statistica 7.0, foram calculados os coeficientes de regressão para as variáveis e

suas interações, assim como os valores dos níveis de significância para identificar quais delas eram estatisticamente significativas (com $p < 0,1$), esses valores são expostos na Tabela 4.10. Também foi analisado o efeito de significância via diagrama de Pareto, como pode ser observado na Figura 4.6, sendo consideradas significativas as variáveis que possuíram o valor de “t” maior que o de referência ($t_{p=0,1}$).

Tabela 4.10: Coeficientes de regressão para o modelo completo e valores de p para a resposta recuperação de manganês (%)

Variáveis e interações	Coefficiente de regressão	p-valor
Termo independente	60,35	0,000003
X ₁ (L)	-11,98	0,000773
X ₁ (Q)	-6,20	0,033378
X ₂ (L)	4,25	0,084855
X ₂ (Q)	-1,26	0,607764
X ₃ (L)	12,51	0,000600
X ₃ (Q)	-7,51	0,015084
X ₁ X ₂	-1,88	0,517150
X ₁ X ₃	5,27	0,098107
X ₂ X ₃	-1,56	0,590714
R² =0, 93		

Figura 4.6: Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis da equação de regressão para a recuperação do Mn



Após a regressão múltipla foi obtida a Equação (4.4) completa com todos os parâmetros.

$$R_{Mn} = 60,35 - 11,98X_1 + 4,25X_2 + 12,51X_3 - 6,20X_1^2 - 1,26X_2^2 - 7,51X_3^2 - 1,88X_1X_2 + 5,27X_1X_3 - 1,56X_2X_3 \quad (4.4)$$

A partir da Tabela 4.10 e da Figura 4.6 percebe-se que as variáveis e interações são significativas, com exceção de X₂(Q), X₁X₂ e X₂X₃, onde os valores de “p” são maiores do que 0,1 na Tabela 4.10 e os valores de “t” são menores do que o de referência na análise de Pareto. Essas variáveis representam a influência da variável quadrática temperatura, as interações massa de pó e temperatura, além da temperatura e concentração de ácido cítrico, respectivamente. Isso indica que a recuperação de manganês não é influenciada significativamente pela variáveis X₂(Q), X₁X₂ e X₂X₃ mas é influenciada por todas as outras variáveis e suas interações, ou seja, depende de X₁(L), X₁(Q), X₂(L), X₃(L), X₃(Q), X₁X₃, X₂X₃.

De acordo com a Equação (4.4), verifica-se que o sinal negativo do coeficiente X₁(L) indica que maiores valores para a massa de pó utilizada provocam uma diminuição na recuperação do manganês. Por sua vez, o sinal positivo dos coeficientes X₂(L) e X₃(L) indicam que o aumento na temperatura e na concentração do ácido levam ao aumento na recuperação

do manganês. Essas tendências podem ser confirmadas também por meio dos resultados obtidos na Tabela 4.9.

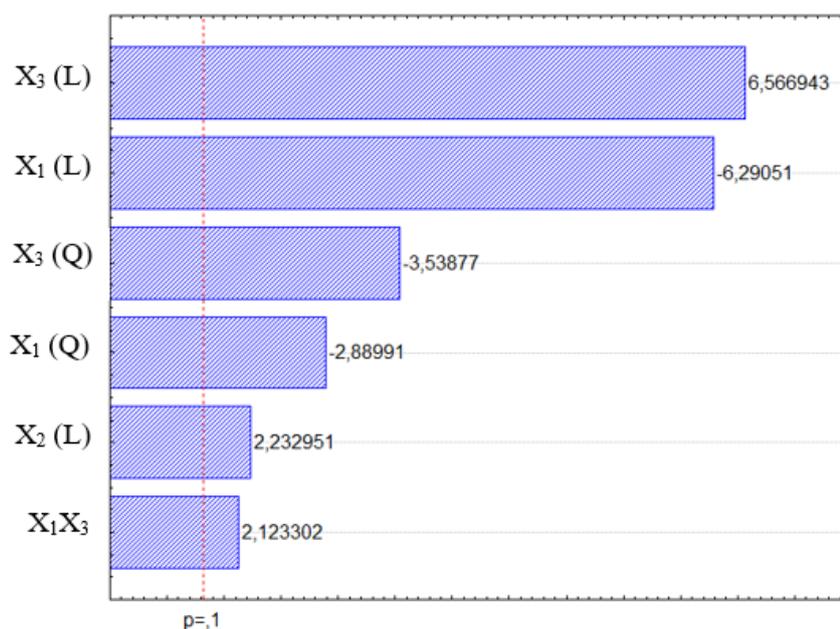
O coeficiente de correlação (R^2) obtido indica que 93% da variabilidade dos dados experimentais foi explicada pela equação de regressão empírica proposta. Ele indica, portanto, uma boa concordância entre os valores obtidos pelo modelo e os valores experimentais.

Em seguida foi feita a análise estatística considerando-se apenas os parâmetros significativos (com $p < 0,1$), que são mostrados na Tabela 4.11 e na Figura 4.7.

Tabela 4.11: Coeficientes de regressão para o modelo reduzido e valores de p para a resposta recuperação de manganês

Variáveis e interações	Coefficiente de regressão	p-valor
Termo independente	58,7641	0,000000
X ₁ (L)	-11,9815	0,000090
X ₁ (Q)	-5,8369	0,016110
X ₂ (L)	4,2531	0,049594
X ₃ (L)	12,5080	0,000063
X ₃ (Q)	-7,1475	0,005368
X ₁ X ₃	5,2688	0,059691
$R^2 = 0,92$		

Figura 4.7: Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis da equação de regressão com modelo reduzido para a recuperação do Mn



A partir dos resultados da regressão múltipla da Tabela 4.11 obteve-se a Equação (4.5) com os parâmetros significativos.

$$R_{Mn} = 58,7641 - 11,9815.X_1 + 4,2531.X_2 + 12,5080.X_3 - 5,8369.X_1^2 - 7,1475.X_3^2 + 5,2688.X_1.X_3 \quad (4.5)$$

De acordo com a Equação (4.5), verifica-se a mesma tendência observada na Equação (4.4), o sinal negativo do coeficiente X_1 indica que maiores valores para a massa de pó utilizada provocam diminuição na recuperação de manganês. Por sua vez, o sinal positivo do coeficiente X_2 e X_3 indica que o aumento na temperatura e na concentração de ácido cítrico levam ao aumento da recuperação de manganês. Essas tendências podem ser confirmadas também por meio dos resultados obtidos na Tabela 4.9.

O coeficiente de correlação (R^2) obtido indica que 92 % da variabilidade dos dados experimentais foi explicada pela equação empírica proposta.

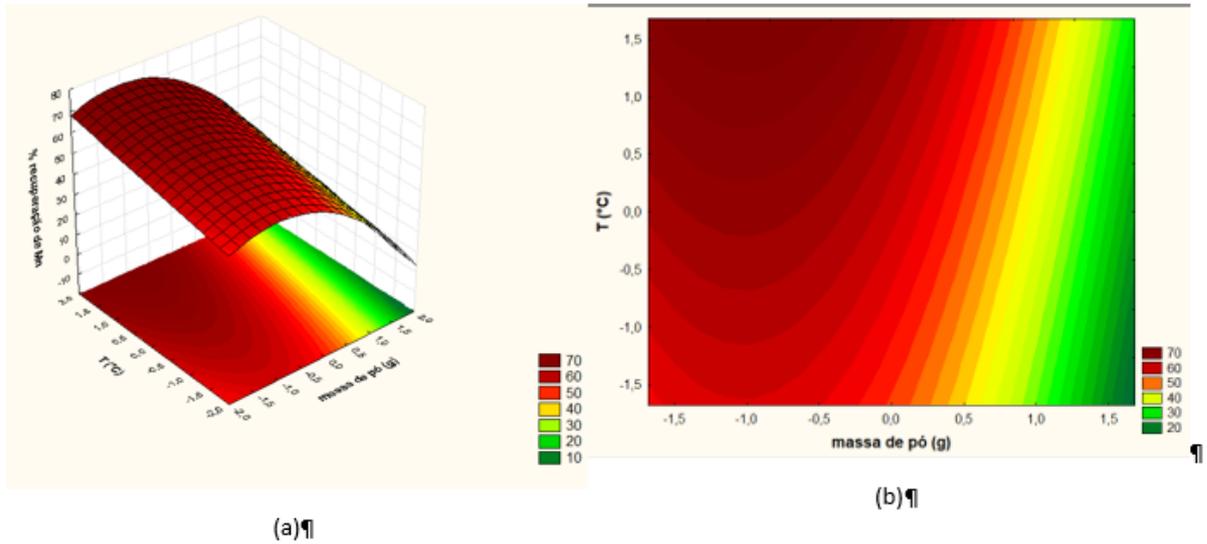
Na Tabela 4.12 é possível verificar a análise de ANOVA para a regressão do manganês, como o valor da distribuição F de Fisher-Snedecor tabelado (F_{Tab}) foi menor do que o calculado (F_{Calc}) para o elemento, a regressão é considerada eficiente e pode representar o sistema.

Tabela 4.12: Resultados da ANOVA da regressão para o manganês

Considerando $\alpha=5\%$						
Análise da regressão do Mn						
Fonte da variação	Somatório dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio ou variância	F_{Calc}	p-valor	$F_{Tab} (6,10)$
Regressão	5386,24	6	897,707	18,224	0,000149	3,217
Resíduos	492,585	10	49,259			
Total	5878,825	16				

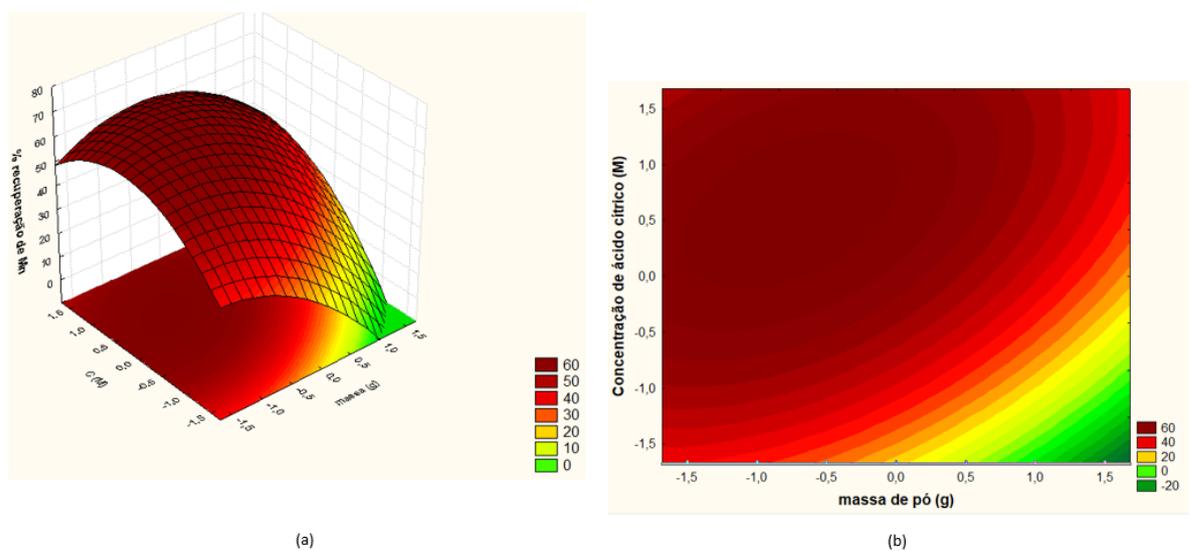
A partir dos resultados para a ANOVA da regressão e com o modelo reduzido e significativo mostrado na Equação (4.5), foi possível construir as superfícies de resposta e definir as regiões ótimas. Nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 foram apresentadas as superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta recuperação de manganês em função da massa de pó (X_1) e temperatura (X_2), massa de pó (X_1) e concentração de ácido cítrico (X_3), e temperatura (X_2) e concentração de ácido cítrico (X_3), respectivamente.

Figura 4.8: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a recuperação de manganês em função da massa de pó utilizada e da temperatura



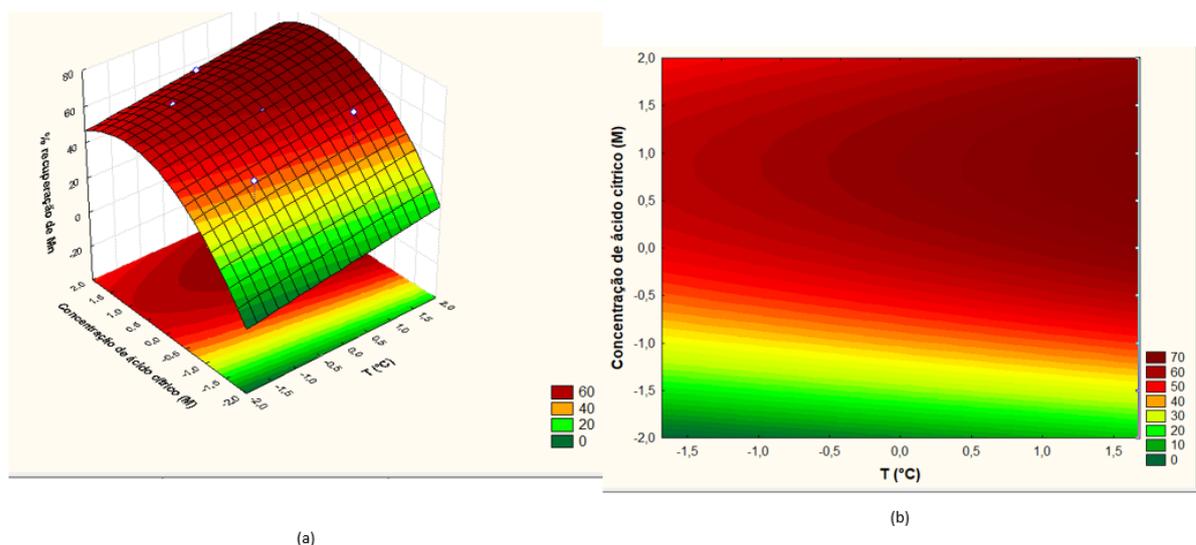
De acordo com a Figura 4.8 percebe-se que para maximizar a recuperação de manganês a massa de pó deve estar na faixa codificada de -1,68 a 0 correspondendo aos valores de 0,06 g e 0,4 g de pó e a temperatura em valores codificados superiores a 0 e inferiores ao máximo valor estudado de 1,68 correspondendo ao intervalo de 80 a 130 °C.

Figura 4.9: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a recuperação de manganês em função da massa de pó utilizada e concentração de ácido cítrico



Na Figura 4.9 percebe-se que para maximizar a recuperação de manganês a massa de pó deve estar na faixa codificada entre -1,68 e menor que 1,0 correspondendo aos valores de 0,06 g a 0,6 g de pó e a concentração de ácidos orgânicos em valores codificados maiores que -1 e inferior a 1,68 correspondendo aos valores reais maiores que 0,6 M e inferiores 3,0 M. Como a faixa para a massa de pó utilizada foi delimitada entre 0,06 g e 0,4 g de pó a partir da Figura 4.8, fazendo-se a intersecção com massa de pó definida pela Figura 4.9 pode-se determinar que a faixa ótima para a massa de pó para a maior recuperação do manganês está entre 0,06 g e 0,4 g de pó.

Figura 4.10: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a recuperação de manganês em função da concentração de ácido cítrico e da temperatura



Na Figura 4.10 para maximizar a recuperação de manganês a temperatura deve estar na faixa codificada entre 0 e 1,68 correspondendo aos valores de 80 °C e 130 °C e a concentração de ácidos orgânicos em valores codificados maiores que 0 e inferior a 1,68 correspondendo aos valores reais maiores que 0,6 M e inferiores 1,5 M. Como a faixa para temperatura utilizada foi delimitada entre 80 e 130 °C nas Figuras 4.8 e 4.10, pode-se inferir que a faixa ótima para a temperatura para a maior recuperação do manganês está entre 80 e 130 °C.

Como a faixa para a concentração de ácido cítrico utilizada foi delimitada para valores maiores que 0,6 M e inferiores a 3,0 M a partir da Figura 4.9 e entre 1,5 M e 3 M na Figura

4.10, fazendo-se a intersecção para as concentrações de ácidos estudada para maximizar a recuperação de manganês está entre 1,5 M e 3 M.

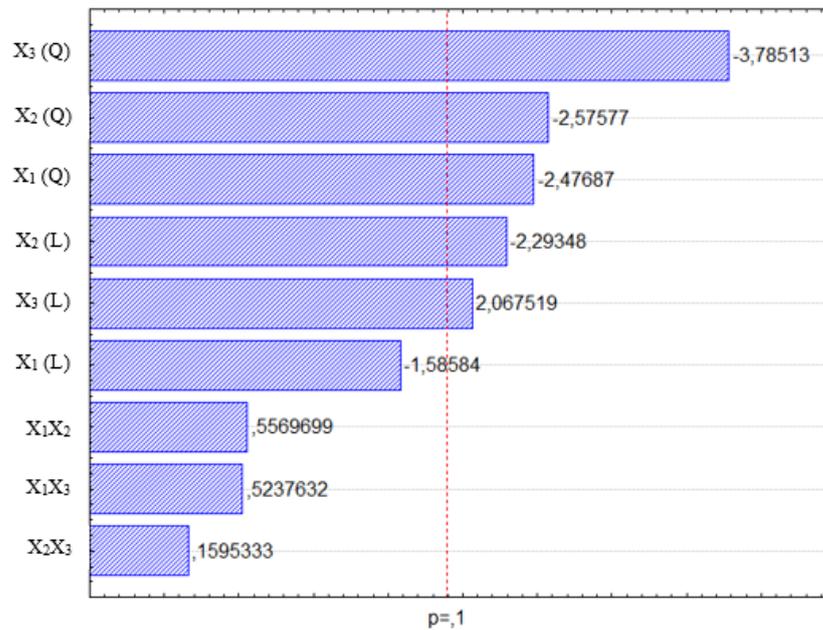
4.5.2 Recuperação de lítio

Já para a recuperação do lítio com a utilização do *Software* Statistica 7.0, foram calculados os coeficientes de regressão para as variáveis e suas interações, assim como os valores dos níveis de significância para identificar quais delas eram estatisticamente significativos (com $p < 0,1$), esses valores são apresentados na Tabela 4.13. Também foi analisado o efeito de significância via diagrama de Pareto, como pode ser observado na Figura 4.11, sendo consideradas significativas as variáveis que possuíram o valor de “t” maior que o de referência ($t_{p=0,1}$).

Tabela 4.13: Coeficientes de regressão para o modelo completo e valores de p para a resposta recuperação de lítio (%)

Variáveis e interações	Coefficiente de regressão	p-valor
Termo independente	98,877	0,000008
X ₁ (L)	-6,415	0,156795
X ₁ (Q)	-11,096	0,042404
X ₂ (L)	-9,278	0,055522
X ₂ (Q)	-11,539	0,036698
X ₃ (L)	8,364	0,077500
X ₃ (Q)	-16,956	0,006846
X ₁ X ₂	2,935	0,594899
X ₁ X ₃	2,760	0,616611
X ₂ X ₃	0,841	0,877754
	R ² =0,814	

Figura 4.11: Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis da equação de regressão para a recuperação do Li



Após a regressão múltipla foi obtida a Equação (4.6) completa com todos os parâmetros:

$$R_{Li} = 98,877 - 6,415X_1 - 9,278X_2 + 8,364X_3 - 11,096X_1^2 - 11,539X_2^2 - 16,956X_3^2 + 2,935X_1X_2 + 2,760X_1X_3 + 0,841X_2X_3 \quad (4.6)$$

A partir da Tabela 4.13 verifica-se que as variáveis e interações são significativas, com exceção de X₁ (L), e das interações X₁X₂, X₁X₃ e X₂X₃ (valor de “p” é maior do que 0,1) indicando que a recuperação de lítio não é influenciada significativamente pela variáveis X₁ (L), e pelas interações das variáveis mas é influenciada por todas as outras variáveis e suas interações, ou seja, depende de X₁(Q), X₂(L), X₂(Q), X₃(L) e X₃(Q).

De acordo com a Equação (4.6), verifica-se que o sinal negativo do coeficiente X₂(L) indica que maiores valores para a temperatura provocam diminuição na recuperação do lítio. Por sua vez, o sinal positivo dos coeficientes X₃(L) indicam que o aumento na concentração do ácido leva ao aumento recuperação do lítio. Essas tendências podem ser confirmadas também por meio dos resultados obtidos na Tabela 4.9.

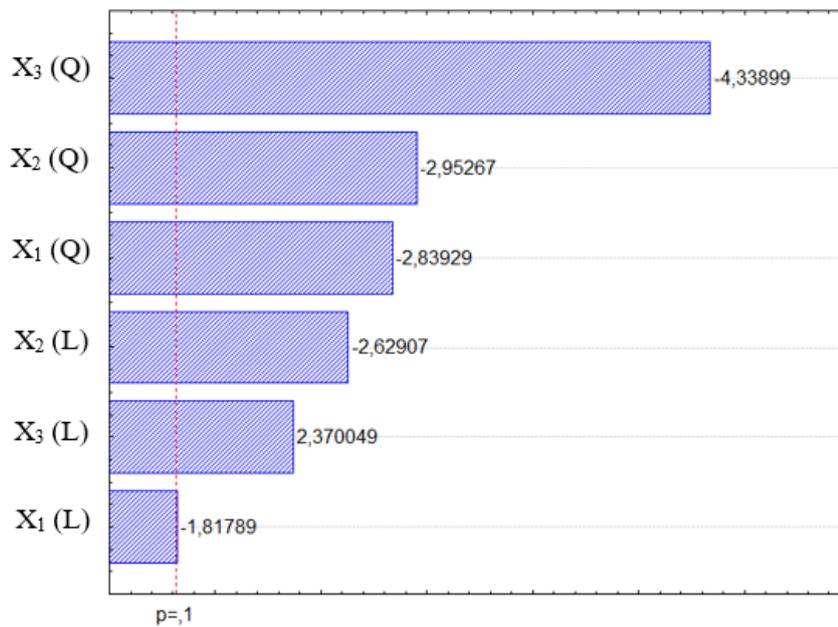
O coeficiente de correlação (R²) obtido indica que 81,4 % da variabilidade dos dados experimentais foi explicada pela equação empírica proposta. Ele indica, portanto, uma boa concordância entre os valores obtidos pelo modelo e os valores experimentais.

Em seguida foi feita a análise estatística considerando-se apenas os parâmetros significativos (com $p < 0,1$), os quais foram obtidos após a eliminação individual e sequencial dos parâmetros com maior p-valor, sendo são mostrados na Tabela 4.14 e na Figura 4.12.

Tabela 4.14: Coeficientes de regressão para o modelo reduzido e valores de p para a resposta recuperação de lítio.

Variáveis e interações	Coeficiente de regressão	p-valor
Termo independente	98,877	0,000000
X ₁ (L)	-6,415	0,099117
X ₁ (Q)	-11,096	0,017570
X ₂ (L)	-9,278	0,025202
X ₂ (Q)	-11,539	0,014469
X ₃ (L)	8,364	0,039274
X ₃ (Q)	-16,956	0,001469
$R^2 = 0,798$		

Figura 4.12: Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis da equação de regressão com modelo reduzido para a recuperação do Li



A partir dos resultados da regressão múltipla da Tabela 4.14 obteve-se a Equação (4.7) com os parâmetros significativos.

$$R_{Li} = 98,877 - 6,415X_1 - 9,278X_2 + 8,364X_3 - 11,096X_1^2 - 11,539X_2^2 - 16,956X_3^2 \quad (4.7)$$

De acordo com a Equação (4.7), verifica-se a inclusão do termo linear da varável massa de pó e o sinal negativo do coeficiente X_1 indica que maiores valores para a massa de pó utilizada provocam diminuição na recuperação de lítio. O mesmo comportamento foi verificado para a variável X_2 , temperatura. Por sua vez, o sinal positivo do coeficiente X_3 , concentração de ácido cítrico, indica que o aumento na concentração do ácido cítrico leva ao aumento da recuperação de lítio. Essas tendências podem ser confirmadas também por meio dos resultados obtidos na Tabela 4.9.

O coeficiente de correlação (R^2) obtido indica que 79,8% da variabilidade dos dados experimentais foi explicada pela equação empírica proposta.

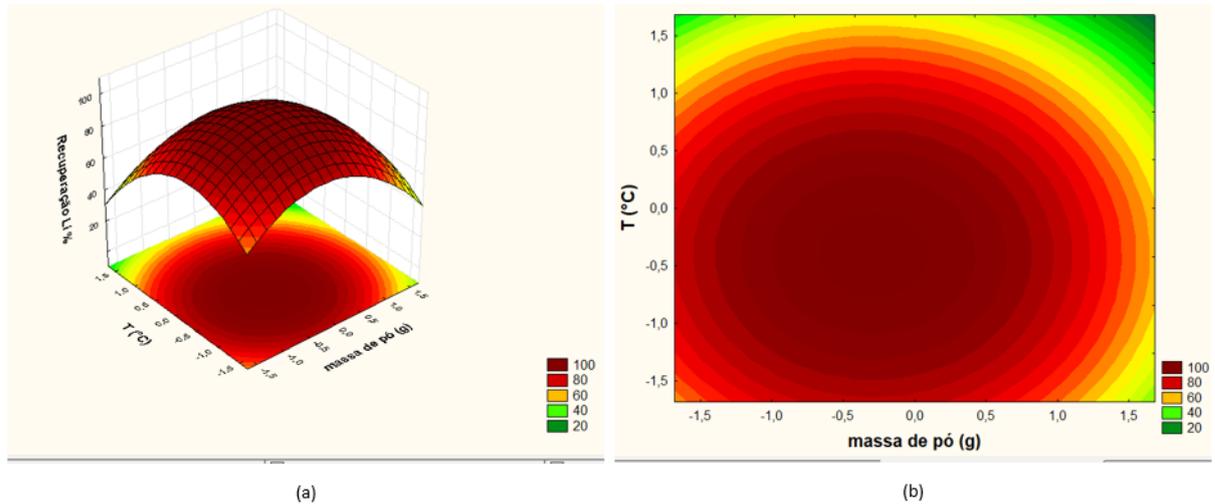
Na Tabela 4.15 é possível verificar a análise de ANOVA para a recuperação do lítio, como os valores da distribuição F de Fisher-Snedecor tabelado (F_{Tab}) foram menores do que os calculados (F_{Calc}), as regressões são consideradas eficientes e podem representar o sistema.

Tabela 4.15: Resultados da ANOVA da regressão para a recuperação do lítio

Considerando $\alpha=5\%$						
Análise da regressão do Li						
Fonte da variação	Somatório dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio ou variância	F_{Calc}	p-valor	$F_{Tab} (5,11)$
Regressão	10918,61	5	2183,722	5,797	0,007322	3,204
Resíduos	4143,94	11	376,722			
Total	15062,55	16				

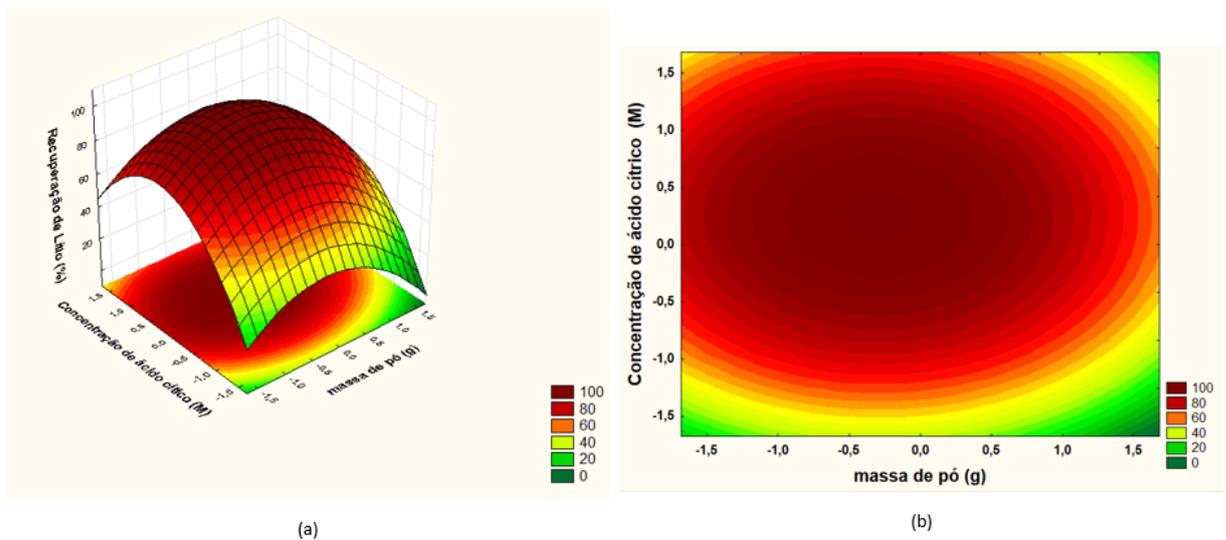
A partir dos resultados para a ANOVA da regressão e com o modelo reduzido e significativo mostrado na Equação (4.7), foi possível construir as superfícies de resposta e definir as regiões ótimas. Nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 são apresentadas as superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta recuperação de lítio em função massa de pó (X_1) e temperatura (X_2); massa de pó (X_1) e concentração de ácido cítrico (X_3); e temperatura (X_2) e concentração de ácido cítrico (X_3), respectivamente.

Figura 4.13: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a recuperação de lítio em função da massa de pó utilizada e da temperatura



De acordo com a Figura 4.13 percebe-se que para maximizar a recuperação de lítio a massa de pó deve estar na faixa codificada de -1,0 a 0,3 correspondendo aos valores de 0,2 g a 0,46 g de pó e a temperatura em valores codificados superiores a -1 e inferiores a 0,3 correspondendo ao intervalo de 50 a 89 °C.

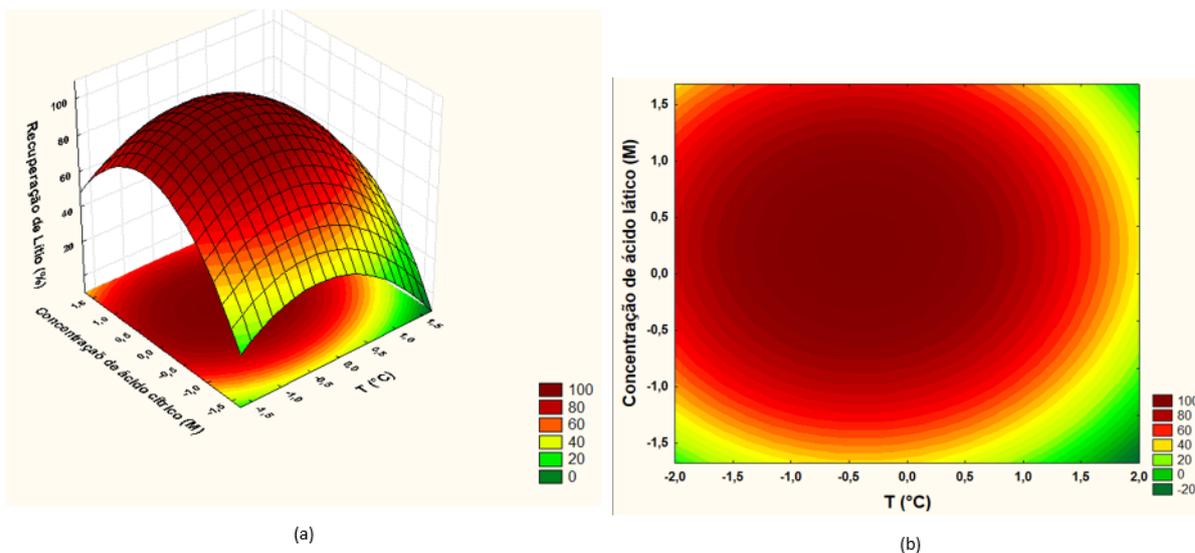
Figura 4.14: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a recuperação de lítio em função da massa de pó utilizada e concentração de ácido cítrico



Na Figura 4.14 percebe-se que para maximizar a recuperação de lítio a massa de pó deve estar na faixa codificada entre -1,0 e 0,5 correspondendo aos valores de 0,2 g a 0,5 g de pó e a concentração de ácidos orgânicos em valores codificados entre -0,5 a 0,5 correspondendo aos

valores entre 1,05 M e 1,95 M. Como a faixa para a massa de pó utilizada foi delimitada entre 0,2 g e 0,46 g de pó a partir da Figura 4.13, fazendo-se a intersecção com massa de pó definida pela Figuras 4.13 e 4.14 pode-se determinar que a faixa ótima para a massa de pó para a maior recuperação de lítio está entre 0,2 g e 0,46 g.

Figura 4.15: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a recuperação de lítio em função da concentração de ácido cítrico e da temperatura



Na Figura 4.15 para maximizar a recuperação de lítio a temperatura deve estar na faixa codificada entre -1 e 0,5 correspondendo aos valores de 50 °C e 95 °C e a concentração de ácidos orgânicos em valores codificados entre -0,3 e 0,6 correspondendo aos valores reais entre 1,23 M e 2,4 M. Como a faixa para temperatura utilizada foi delimitada entre 50 e 89 °C na Figura 4.13 e entre 50 e 95 °C na Figura 4.15, pode-se inferir que a faixa ótima para a temperatura para a maior recuperação do manganês está entre 50 e 89 °C.

Como a faixa para a concentração de ácido cítrico utilizada foi delimitada entre 1,05 M e 1,95 M a partir da Figura 4.14 e entre 1,23 e 2,4 M na Figura 4,15. Assim, realizando a intersecção para as concentrações de ácidos estudadas verifica-se que para maximizar a recuperação de lítio elas estão 1,23 e 1,95 M.

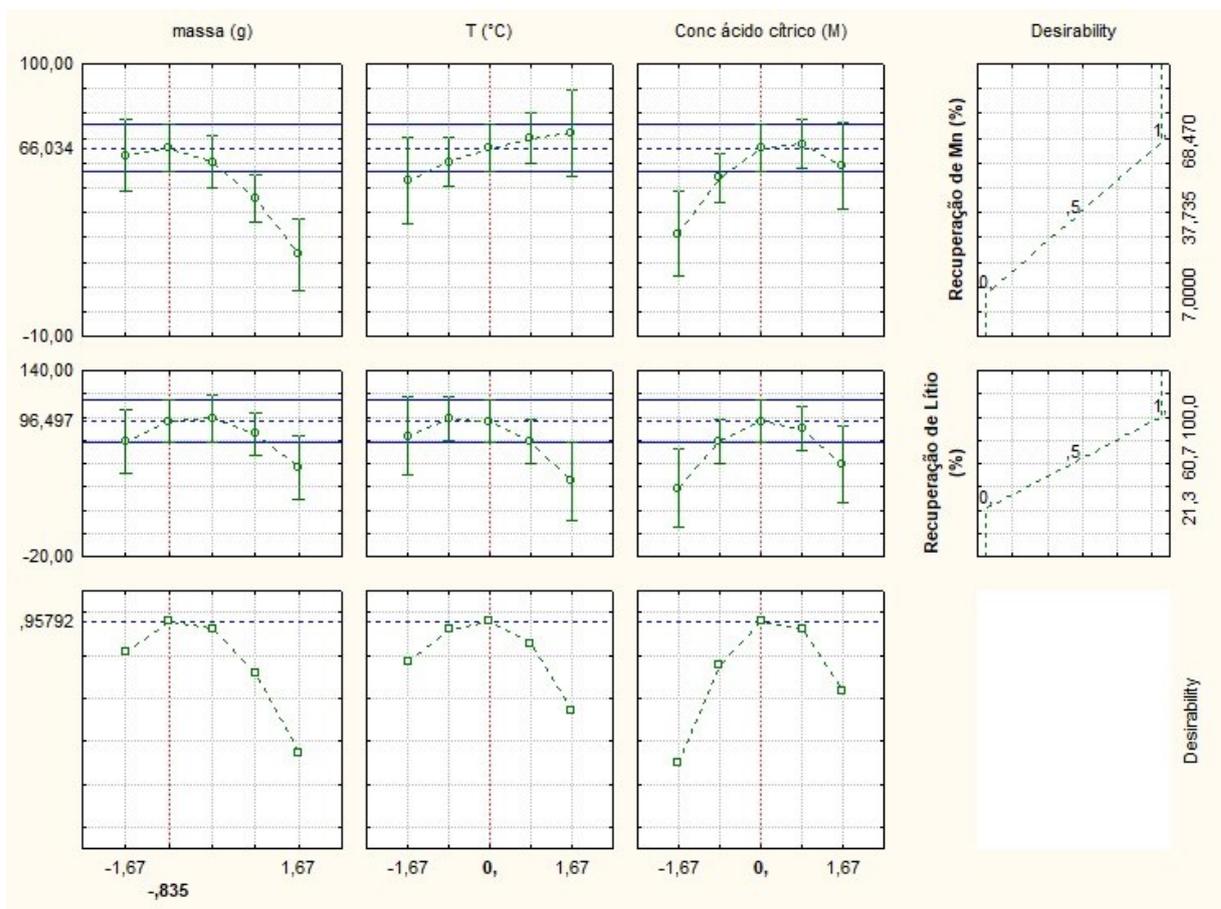
4.5.3 Análise conjunta das repostas de recuperação de manganês e lítio

As superfícies de resposta e as curvas de contorno para o manganês indicaram que a região que maximiza a recuperação de manganês indicou massas de pó entre 0,06 g e 0,40 g, temperatura entre 80 e 130 °C e concentrações de ácidos cítrico entre 1,5 e 3 M.

Já para o lítio a análise das superfícies de resposta em conjunto com as curvas níveis indicou que para a maximização da recuperação de lítio a massa de pó deve estar entre 0,2 g e 0,46 g, a temperatura entre 50 e 89 °C e a concentração de ácido cítrico entre 1,23 e 1,95 M. Analisando a interseção das variáveis para as duas respostas estudadas encontra-se que a massa de pó varia entre 0,2 e 0,4 g, a Temperatura entre 80 e 89 C e a concentração de ácido cítrico entre 1,5 e 1,95 M.

A definição do ponto dentro das faixas selecionadas pela análise da superfície de resposta foi realizada utilizando-se a função desejabilidade pelo programa Statistica. Com a desejabilidade foi possível determinar a condição que otimizava simultaneamente as recuperações de manganês e do lítio considerando a influência conjunta das três variáveis independentes avaliadas, massa de pó utilizada, temperatura e concentração de ácido cítrico, conforme mostrado pela Figura 4.16.

Figura 4.16: Perfis da função desejabilidade para maximização simultânea das repostas na recuperação de manganês e lítio das pilhas do tipo botão



De acordo com a Figura 4.16 os três perfis da parte superior são relativos à variação da recuperação do manganês com cada fator. Os três perfis do meio são relativos à variação da recuperação do lítio. O quarto perfil de cada uma dessas linhas apresenta a faixa de desejabilidade aceitável para a maximização de cada resposta ($0 \leq d_i \leq 1$). Os três perfis da parte inferior mostram a desejabilidade global, com valor 0,958. Esse resultado revela um alto nível de confiabilidade para a aplicação desse método de otimização simultânea, realizado a partir dos resultados experimentais, pois o seu objetivo é de que a desejabilidade fique o mais próximo da unidade.

Dessa forma, as condições descodificadas que simultaneamente otimizam as duas respostas são massa de pó de 0,233 g, temperatura de 80 °C e concentração de ácido cítrico de 1,5 M. Esses valores estão de acordo com as análises feitas para as faixas ótimas em relação massa de pó, temperatura e concentração de ácido cítrico, com base nos resultados obtidos com as superfícies de resposta e curvas de contorno das Figuras 4.8 a 4.10 e das Figuras 4.13 a 4.15.

4.6 Validação do modelo nas condições otimizadas

Após a determinação desta condição ótima, ela foi reproduzida experimentalmente, em quadruplicata, para validar as recuperações dos metais dos modelos reduzidos expostos nas Equações (4.5) e (4.7). Onde utilizou-se a comparação entre o valor previsto pelo modelo e o valor obtido experimentalmente, para as remoções de Mn e Li.

O resultado obtido para a recuperação do manganês segundo o valor previsto pelo modelo foi de 64,70 %, enquanto o valor experimental foi de $73,64 \pm 1,00$ %, tendo uma diferença de 12,14 %. Já para a recuperação do lítio estimou-se uma recuperação de 96,50 %, sendo o valor da recuperação obtido pelo experimento nas condições otimizadas de $96,33 \pm 3,00$ %, indicando um desvio de 0,17 %. Assim, os modelos para as recuperações dos metais Equações (4.5) e (4.7) são válidos, assim como as condições ótimas definidas com base nas análises de superfície de resposta em conjunto com a função desejabilidade. No estudo de Naseri, Bahaloo-Horeh e Mousavi (2019) houve uma extração de 20% para Mn e 100% para Li, a baixa extração de manganês em relação ao presente estudo pode ter sido causada devido à alta razão sólido-líquido empregada de 40 g/L, enquanto a presente foi de 7,8 g/L. No experimento de Pindar e Dhawan (2020a) a remoção foi de 94% para Mn e 47% para Li, podendo ser o aumento na recuperação do manganês devido ao pré-tratamento com micro ondas e a redução na recuperação do manganês devido a concentração de 1M de ácido cítrico utilizada

com conjunto com a temperatura de 90 °C. No segundo trabalho Pindar e Dhawan (2020b) a recuperação foi de 81% para Mn e 47% para Li, sendo novamente o aumento na recuperação do manganês associado ao pré-tratamento de calcinação, como essa foi a única diferença nos processos de lixiviação dos estudos a baixa recuperação de lítio tem uma justificativa homóloga. Desta forma, em comparação com os resultados das recuperações obtidos na literatura, que também utilizaram pilhas botão, o tratamento mostra-se promissor.

4.7 Avaliação da lignina e melação de soja como agentes redutores

No ponto ótimo foram avaliados os potenciais redutores da lignina e do melação de soja para a recuperação dos metais estudados, a variação das concentrações foi: 0,25; 0,5; 0,75; 1 e 5 g de redutor/g de pó das baterias e os resultados estão expostos nas Tabelas 4.16 e Tabela 4.17.

Tabela 4.16: Resultados experimentais do tratamento com lignina no ponto ótimo

Tratamento	Concentração	Recuperação Mn (%)	Recuperação Li (%)
Ponto ótimo	0	74,0734	90,13
		73,7788	89,29
		74,5838	96,27
Lignina	0,25	52,538	80,83
		62,1271	94,47
		60,6578	94,25
	0,5	61,7209	95,00
		48,2243	86,18
		57,2706	79,84
0,75	56,7882	100,00	
	60,8165	92,24	
	62,1293	95,00	
1	64,7019	98,66	
	66,3923	99,81	
	58,4607	88,96	
5	63,2107	83,92	
	59,4175	92,51	
		58,9409	81,29

Tabela 4.17: Resultados experimentais do tratamento com melaço de soja no ponto ótimo

Tratamento	Concentração	Recuperação Mn (%)	Recuperação Li (%)
Ponto ótimo	0	74,0734	90,13
		73,7788	89,29
		74,5838	96,27
Melaço	0,25	79,1308	91,82
		72,5705	91,31
		78,6051	89,66
	0,5	73,0522	88,17
		75,7238	62,37
		76,5917	98,27
0,75	76,6972	93,40	
	59,7711	81,26	
	75,3733	97,42	
1	68,2617	91,88	
	84,225	91,91	
	68,1682	92,13	
5	50,8966	88,80	
	46,1577	91,63	
	48,5272	90,22	

Nota-se que os valores de recuperação para o lítio e manganês foram similares entre o ponto ótimo e os tratamentos com os redutores estudados. No entanto, a análise com base apenas nas médias é superficial e possui uma baixa confiabilidade. Portanto, para verificar a eficiência de cada procedimento um foi realizado um estudo usando o teste de Levene em conjunto com o teste Tukey.

Os resultados do teste de Levene podem ser observados na Tabela 4.18, notou-se que apenas as recuperações de manganês entre o ponto ótimo e os experimentos com adição de lignina obtiveram variâncias semelhantes, podendo ser avaliados pelo teste Tukey. No caso do tratamento com lignina para a recuperação do lítio e com melaço de soja de soja para a recuperação do lítio e do manganês, como eles não possuíram variâncias semelhantes com o ponto ótimo foram considerados não significativos no estudo.

Tabela 4.18: Resultados do teste de Levene entre o ponto ótimo e os agentes redutores, considerando $\alpha = 0,05$

	Comparação	F	p	Resultado
Mn	Ponto ótimo e lignina	2,874561	0,062190	Variâncias semelhantes
	Ponto ótimo e melaço de soja	6,961512	0,002871	Variâncias diferentes
Li	Ponto ótimo e lignina	11,17973	0,000349	Variâncias diferentes
	Ponto ótimo e melaço de soja	11,42167	0,000316	Variâncias diferentes

Os resultados do teste Tukey entre os tratamentos com lignina e o ponto ótimo estão indicados na Tabela 4.19, verificou-se que todas as concentrações empregadas possuíram diferenças significativas em comparação com a condição otimizada, pois todos os valores de probabilidade foram menores do que o α adotado.

Tabela 4.19: Teste Tukey para a recuperação de manganês entre os tratamentos com lignina e o ponto ótimo, considerando $\alpha = 0,10$

	Ponto ótimo	Lignina 0,25	Lignina 0,5	Lignina 0,75	Lignina 1	Lignina 5
Ponto ótimo		0,006280	0,001839	0,012794	0,063995	0,017267
Lignina 0,25	0,006280		0,963698	0,997652	0,732172	0,988206
Lignina 0,5	0,001839	0,963698		0,818217	0,312455	0,725693
Lignina 0,75	0,012794	0,997652	0,818217		0,922366	0,999968
Lignina 1	0,063995	0,732172	0,312455	0,922366		0,965899
Lignina 5	0,017267	0,988206	0,725693	0,999968	0,965899	

No entanto, ao verificar as médias das remoções do manganês dos processos com adição de lignina e a do ponto ótimo, apresentadas na Tabela 4.20, percebe-se que a diferença significativa está relacionada ao decréscimo na recuperação do metal, sendo a maior recuperação alcançada sem adições. Portanto, a lignina também não apresentou efeitos significativos no aumento da recuperação do manganês.

Tabela 4.20: Médias de recuperação do Mn com o uso de lignina

Recuperação Mn (%)	
Ponto ótimo	74,1813
Lignina 0,25	58,44097
Lignina 0,5	55,7386
Lignina 0,75	59,91133
Lignina 1	63,18497
Lignina 5	60,52303

Diante do discutido, pode ser constatado através dos testes de Levene e Tukey que o uso da lignina e do melaço de soja não foram significativos na recuperação dos metais de estudo, não sendo considerados bons redutores para o sistema.

4.8 Avaliação da recuperação dos metais utilizando ultrassom

Os resultados do ensaio sobre a eficiência do sonicador estão expostos na Tabela 4.21, onde foi promovida uma comparação entre as recuperações da amostra de referência, que reagiu pelo mesmo tempo e temperatura sem a presença de ultrassom, e da amostra que passou pelo tratamento.

Tabela 4.21: Resultados das recuperações do Mn e Li sob efeito de ultrassom no ponto ótimo

		R _{Mn}	Média	R _{Li}	Média	Desvio percentual
0,5 h	Sonicador	65,74	67,80	80,71	91,55	1,79
		67,29				
		70,39				
		67,79				
	Referência	64,86	86,68			
		74,26	97,55			
1 h	Sonicador	64,42	65,12	82,83	93,35	6,00
		62,97				
		67,35				
		66,34				
	Referência	63,82	95,86			
		59,01	67,26			
	64,72	94,03				
	72,54	93,27				

Notou-se que, assim como nos ensaios com lignina e melado de soja, os valores entre a referência e os tratamentos foram semelhantes, sendo optado o uso do teste de Levene em conjunto com Tukey para verificar se houve diferença significativa entre os procedimentos. O resultado do teste de Levene está exposto na Tabela 4.22, observa-se que na recuperação do manganês apenas o experimento com ultrassom e a referência de 1 h possuíram variâncias semelhantes e na recuperação do lítio foi no tempo de 0,5 h. Deste modo, os tempos de 0,5 h e 1 h com ultrassom foram considerados como não significativos para a recuperação do Mn e Li, respectivamente.

Tabela 4.22: Resultado do teste de Levene para a recuperação dos metais no ponto ótimo, considerando $\alpha = 0,05$

	Comparação	F	p	Resultado
Mn	Sonicador e Referência de 0,5 h	9,905358	0,034604	Variâncias diferentes
	Sonicador e Referência de 1 h	2,674782	0,177289	Variâncias semelhantes
Li	Sonicador e Referência de 0,5 h	1,296654	0,318394	Variâncias semelhantes
	Sonicador e Referência de 1 h	11,15094	0,028854	Variâncias diferentes

Na Tabela 4.23 está exibido o resultado do teste Tukey para a comparação entre a recuperação do manganês sob ultrassom por 1 h e a amostra de referência, percebe-se que o valor obtido no estudo foi superior ao α de referência, indicando que o efeito não é significativo.

Tabela 4.23: Resultado do teste Tukey para a recuperação de Mn sob ultrassom por 1 h no ponto ótimo, considerando $\alpha = 0,05$

	Sonicador	Referência
Sonicador		0,923972
Referência	0,923972	

Na Tabela 4.24 está exibido o resultado do teste Tukey para a comparação entre a recuperação do lítio sob ultrassom por 0,5 h e a amostra de referência, observa-se que o valor da probabilidade calculado no método foi superior ao α de referência, indicando que o efeito

também não é significativo, portanto, o uso do sonicador por 0,5 h para a recuperação do lítio não foi efetivo. Deste modo, através dos testes de Levene e Tukey foi comprovado que o uso do ultrassom por 0,5 h e 1 h não foi efetivo para a recuperação dos metais de estudo.

Tabela 4.24: Resultado do teste Tukey para a recuperação de Li sob ultrassom por 0,5 h no ponto ótimo, considerando $\alpha = 0,05$

	Sonicador	Referência
Sonicador		0,295464
Referência	0,295464	

CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES

As pilhas foram coletadas e abertas para obtenção do pó a ser estudado, durante o processo não foi observada a ignição devido à presença de carga residual no material, não sendo necessário realizar a descarga com esse intuito. O pó caracterizado apresentou em média $56,45\% \pm 6,88$, o lítio, por ser leve, não foi caracterizado por FRX nem por EDS, sendo utilizadas informações dos fabricantes como referência, das quais adotou-se a quantidade média para os tipos de pilhas estudadas de $2,84 \pm 0,88\%$. Os ácidos cítrico e láctico se mostraram mais eficientes do que o clorídrico e a água régia na recuperação dos metais, sendo o cítrico escolhido por questões econômicas. Por meio do DCC foi possível calcular modelos de regressão múltipla com as variáveis massa de pó, temperatura e concentração de ácido cítrico para a recuperação de Li e Mn, os quais se mostraram eficientes na representação do sistema. Com base na função de desejabilidade foi possível determinar as condições de máximas recuperações para ambos os metais, sendo o ponto ótimo alcançado com 0,233 g de pó, 80 °C e 1,5 M de concentração de ácido cítrico. O experimento de validação do ponto de otimização apresentou a recuperação de $73,64 \pm 1,00\%$ de Mn e $96,33 \pm 3,00\%$ de Li. Constatou-se pelos testes de Levene e Tukey que o uso da lignina, assim como o melaço de soja e o ultrassom não apresentaram diferenças significativas que elevassem a recuperação dos metais.

CAPÍTULO 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os tópicos abaixo são apresentados como sugestões para trabalhos futuros relacionados ao processo de recuperação de metais de pilhas do tipo botão/moeda.

- Avaliar o potencial ORP antes e após o processo de lixiviação nas condições otimizadas;
- Realizar a análise de morfologia MEV-EDS antes e após o processo de lixiviação;
- Verificar a utilização de processos eletroquímicos para a recuperação dos metais.

REFERÊNCIAS

ALAVI, N. *et al.* Bioleaching of metals from cellphones batteries by a co-fungus medium in presence of carbon materials. **Bioresource Technology Reports**, [s. l.], v. 15, p. 1–8, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.BITEB.2021.100768>

ALVES, É. **Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura | FEQ**. [S. l.], 2021. Available at: <http://www.feq.ufu.br/unidades/laboratorio/laboratorio-multiusuuario-de-microscopia-eletronica-de-varredura>. Acesso em: 8 jan. 2022.

ALVES, F. **Ferro, urânio, lítio ou cobre: onde estão as melhores oportunidades na mineração?** - **InfoMoney**. [S. l.], 2021. Available at: <https://www.infomoney.com.br/mercados/ferro-uranio-litio-ou-cobre-onde-estao-as-melhores-oportunidades-na-mineracao/>. Acesso em: 6 jan. 2022.

ALVES, F. B. **Lítio no tratamento da Perturbação Bipolar: os benefícios superam os riscos?** 2021. Artigo de Revisão Bibliográfica (Mestrado Integrado em Medicina) - Universidade do Porto, Porto, 2021.

ASFORA, K. V. **FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA APLICADA À CARACTERIZAÇÃO DE TIJOLOS DE SÍTIOS**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências Nucleares) - UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO, Recife, 2010.

BAE, H.; KIM, Y. Technologies of lithium recycling from waste lithium ion batteries: a review. **Materials Advances**, [s. l.], v. 2, p. 3234–3250, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1039/D1MA00216C>. Acesso em: 6 dez. 2021.

BRAGA, P. F. A.; FRANÇA, S. C. A. **Lítio: um mineral estratégico**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. *E-book*.

BRASIL. **DECRETO Nº 10.240, DE 12 DE FEVEREIRO DE 2020**. Altera, atualiza e consolida a legislação de logística reversa e promove outras providências. Brasília: Presidência da República, 2020. Available at: <https://www.in.gov.br/web/dou/-/decreto-n-10.240-de-12-de-fevereiro-de-2020-243058096>. Acesso em: 20 jan. 2022.

CAO, N. *et al.* An innovative approach to recover anode from spent lithium-ion battery. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 483, p. 10, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2020.229163>

CARLIER, M. • **Manganese ore - global price 2022** | **Statista**. [S. l.], 2021. Available at: <https://www.statista.com/statistics/247633/manganese-price-forecast/>. Acesso em: 8 jan. 2022.

CASA DA PILHA. **Bateria Botão CR2025 Blister c/ 5un. MAXELL**. [S. l.], [s. d.]. Available at: https://www.casadapilha.com.br/Baterias/Botao/bateria-botao-cr2025-blister-c--5un-maxell__851649-SIT.html. Acesso em: 8 jan. 2022.

CHEN, X. *et al.* An atom-economic process for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 112, p. 3562–3570, 2016.

Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.10.132>

CHEN, X.; ZHOU, T. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. **Waste Management and Research**, [s. l.], v. 32, n. 11, p. 1083–1093, 2014. Available at: <https://doi.org/10.1177/0734242X14557380>. Acesso em: 11 abr. 2021.

CONOVER, W. J.; GUERRERO-SERRANO, A. J.; TERCERO-GÓMEZ, V. G. An update on ‘a comparative study of tests for homogeneity of variance’. **Journal of Statistical Computation and Simulation**, [s. l.], v. 88, n. 8, p. 1454–1469, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1080/00949655.2018.1438437>. Acesso em: 8 jan. 2022.

COSTA, C. M. *et al.* Recycling and environmental issues of lithium-ion batteries: Advances, challenges and opportunities. **Energy Storage Materials**, [s. l.], v. 37, p. 433–465, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.ENSMS.2021.02.032>

ENERGIZER. **Energizer® 2016 Battery**. [S. l.], [s. d.]. Available at: <https://www.energizer.com/batteries/specialty-batteries/coin-lithium/lists/energizer-coin-lithium-batteries/energizer-small-small-2016-battery>. Acesso em: 19 out. 2021a.

ENERGIZER. **Energizer® 2025 Battery**. [S. l.], [s. d.]. Available at: <https://www.energizer.com/batteries/specialty-batteries/coin-lithium/lists/energizer-coin-lithium-batteries/energizer-small-small-2025-battery>. Acesso em: 19 out. 2021b.

ENERGIZER. **Energizer® 2032 Battery**. [S. l.], [s. d.]. Available at: <https://www.energizer.com/batteries/specialty-batteries/coin-lithium/lists/energizer-coin-lithium-batteries/energizer-small-small-2032-battery>. Acesso em: 19 out. 2021c.

FENG, A. *et al.* Synthesis of a hierarchical carbon fiber@cobalt ferrite@manganese dioxide composite and its application as a microwave absorber. **RSC Advances**, [s. l.], v. 10, n. 18, p. 10510–10518, 2020. Available at: <https://doi.org/10.1039/C9RA10327A>. Acesso em: 8 jan. 2022.

FRICKE, J. **The World of Batteries: Function, Systems, Disposal**. Hamburgo: [s. n.], 2007.

GARSIDE, M. • **Lithium carbonate price 2020 | Statista**. [S. l.], 2021a. Available at: <https://www.statista.com/statistics/606350/battery-grade-lithium-carbonate-price/>. Acesso em: 7 jan. 2022.

GARSIDE, M. • **Projection total lithium demand globally 2030 | Statista**. [S. l.], 2021b. Available at: <https://www.statista.com/statistics/452025/projected-total-demand-for-lithium-globally/>. Acesso em: 7 jan. 2022.

GRAMLICH, A.; EMMRICH, R.; BLECK, W. Austenite Reversion Tempering-Annealing of 4 wt.% Manganese Steels for Automotive Forging Application. **Metals 2019, Vol. 9, Page 575**, [s. l.], v. 9, n. 5, p. 575, 2019. Available at: <https://doi.org/10.3390/MET9050575>. Acesso em: 8 jan. 2022.

GUADAGNIN, C. **Mercado de lítio vai crescer 290% até 2020**. [S. l.], 2016. Available at: <https://www.gazetadopovo.com.br/economia/mercado-de-litio-vai-crescer-290-ate-2020->

287vteu4g5x1o8xmpr12av3b4/. Acesso em: 6 jan. 2022.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. Ondas - I. In: HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. (org.). **Fundamentos de física: Gravitação, ondas e termodinâmica**. Tradução: Ronaldo Sérgio Biasi. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. v. 2, p. 115–148.

HAUSSMANN, R. *et al.* Treatment of lithium intoxication: facing the need for evidence. **International Journal of Bipolar Disorders**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 1–5, 2015. Available at: <https://doi.org/10.1186/S40345-015-0040-2/TABLES/2>. Acesso em: 9 jan. 2022.

INDIAMART. **Maxell 2016 Lithium Button Coin Cell Battery 3V**. [S. l.], [s. d.]. Available at: <https://www.indiamart.com/proddetail/maxell-2016-lithium-button-coin-cell-battery-3v-cr2016-14608390488.html>. Acesso em: 8 jan. 2022.

INFARMED. **Resumo das características do medicamento Plenur**. [S. l.], 2020. Available at: <https://extranet.infarmed.pt/INFOMED-fo/pesquisa-avancada.xhtml>. Acesso em: 9 jan. 2022.

ISLAM, M. A. *et al.* Manganese oxides and their application to metal ion and contaminant removal from wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 26, p. 264–280, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2018.10.018>

Jl, Y. *et al.* Mn-based mixed oxides for low temperature NOx adsorber applications. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 567, p. 90–101, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2018.09.006>

JIANG, S. *et al.* Assessment of end-of-life electric vehicle batteries in China: Future scenarios and economic benefits. **Waste Management**, [s. l.], v. 135, p. 70–78, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2021.08.031>

KHALILNEJAD, M.; MORTEZAZADEH, T.; GHASEMI SHAYAN, R. Application of Manganese Oxide (MnO) nanoparticles in multimodal molecular imaging and cancer therapy: A review. [s. l.], 2021. Available at: https://nmj.mums.ac.ir/article_18098.html. Acesso em: 8 jan. 2022.

KIM, Y. J.; CRIBBIE, R. A. ANOVA and the variance homogeneity assumption: Exploring a better gatekeeper. **British Journal of Mathematical and Statistical Psychology**, [s. l.], v. 71, n. 1, p. 1–12, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1111/BMSP.12103>. Acesso em: 8 jan. 2022.

LABORATÓRIO DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISES. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. [S. l.], [s. d.]. Available at: <https://lmic.degeo.ufop.br/microscopia-eletrônica>. Acesso em: 20 jan. 2022.

LABORATÓRIO RECURSOS ANALÍTICOS E DE CALIBRAÇÃO. **DOCUMENTO ORIENTATIVO: MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X MEV/EDS**. [S. l.], 2017.

LAROUCHE, F. *et al.* Progress and Status of Hydrometallurgical and Direct Recycling of Li-Ion Batteries and Beyond. **Materials 2020, Vol. 13, Page 801**, [s. l.], v. 13, n. 3, p. 801, 2020.

Available at: <https://doi.org/10.3390/MA13030801>. Acesso em: 9 jan. 2022.

LEE, S.; LEE, D. K. What is the proper way to apply the multiple comparison test? **Korean Journal of Anesthesiology**, [s. l.], v. 71, n. 5, p. 353–360, 2018. Available at: <https://doi.org/10.4097/KJA.D.18.00242>. Acesso em: 8 jan. 2022.

LI, L. *et al.* Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 233, p. 180–189, 2013. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2012.12.089>

LIN, L.; LU, Z.; ZHANG, W. Recovery of lithium and cobalt from spent Lithium- Ion batteries using organic aqua regia (OAR): Assessment of leaching kinetics and global warming potentials. **Resources, Conservation & Recycling**, [s. l.], v. 167, p. 9, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2021.105416>

LIU, C. *et al.* **Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.304>

MAKUZA, B. *et al.* Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 491, p. 229622, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2021.229622>

MALISKA, A. M. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**. [S. l.], [s. d.].

MIHAILEANU, R. G. *et al.* Assessment of heavy metals (total chromium, lead, and manganese) contamination of residential soil and homegrown vegetables near a former chemical manufacturing facility in Tarnaveni, Romania. **Environmental Monitoring and Assessment** **2018** **191:1**, [s. l.], v. 191, n. 1, p. 1–13, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1007/S10661-018-7142-0>. Acesso em: 8 jan. 2022.

MOREIRA, G. C. *et al.* UMA NOVA ROTA TECNOLÓGICA PARA A PRODUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE LÍTIO A PARTIR DE MINÉRIO DE ESPODUMÊNIO. **HOLOS**, [s. l.], v. 6, n. 33, p. 162–169, 2017. Available at: <https://doi.org/10.15628/holos.2017.6534>

MOREIRA, G. C.; BRAGA, P. F. A. Aproveitamento de lítio contido em finos de pegmatitos para produção de hidróxido de lítio. In: JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INSTITUCIONAL, VI., 2017, Rio de Janeiro. (CETEM/MCTIC, Org.) **Anais da VI Jornada do Programa de Capacitação Institucional - PCI**. Rio de Janeiro: [s. n.], 2017. p. 148–154. Available at: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/2094>. Acesso em: 22 jun. 2020.

MOUSER ELETRONICS. **CRx Micro Batteries - Murata Electronics**. [S. l.], [s. d.]. Available at: <https://br.mouser.com/new/murata/murata-crx-batteries/>. Acesso em: 14 jan. 2022.

NASERI, T.; BAHALOO-HOREH, N.; MOUSAVI, S. M. Bacterial leaching as a green approach for typical metals recovery from end-of-life coin cells batteries. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 220, p. 483–492, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.02.177>

NAYL, A. A. *et al.* Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries. **Arabian Journal of**

Chemistry, [s. l.], v. 10, p. S3632–S3639, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.04.001>

NIU, Z. *et al.* Metallic ions catalysis for improving bioleaching yield of Zn and Mn from spent Zn-Mn batteries at high pulp density of 10%. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 298, p. 170–177, 2015. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2015.05.038>

NOTÍCIAS DE MINERAÇÃO BRASIL. **Brasil Aumenta Exportação De Manganês Em 39% No Primeiro Trimestre**. [S. l.], 2019. Available at: <https://www.noticiasdemineracao.com/brasil/news/1361454/brasil-aumenta-exportação-de-manganês-em-39-no-primeiro-trimestre>. Acesso em: 8 jan. 2022.

O'NEAL, S. L.; ZHENG, W. Manganese Toxicity Upon Overexposure: a Decade in Review. **Current environmental health reports**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 315–328, 2015. Available at: <https://doi.org/10.1007/S40572-015-0056-X/TABLES/2>. Acesso em: 8 jan. 2022.

OLIVEIRA, B. **Teste de Tukey para Comparações Múltiplas**. [S. l.], 2019. Available at: <https://operdata.com.br/blog/comparacoes-multiplas-teste-de-tukey/>. Acesso em: 8 jan. 2022.

OLIVEIRA, J. V. D. *et al.* Mapeamento geológico do Pegmatito Alto do Calango, Província Pegmatítica da Borborema. **Revista Principia - Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB**, [s. l.], Available at: <https://doi.org/10.18265/1517-0306A2021ID5506>

OLIVEIRA, L. F. C. *et al.* Sorção e mobilidade do lítio em solos de áreas de disposição final de resíduos sólidos urbanos. **Eng Sanit Ambient**, [s. l.], v. 18, n. 2, p. 139–148, 2013. Available at: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat>,. Acesso em: 9 jan. 2022.

PACHA RESOURCES. **BRAZIL LITHIUM | Pacha Resources**. [S. l.], 2019. Available at: <https://pacharesources.com/brazil-lithium/>. Acesso em: 15 out. 2021.

PANASONIC. **Download our catalogue | Panasonic Batteries**. [S. l.], 2021a. Available at: <https://www.panasonic-batteries.com/en/catalogues-2021>. Acesso em: 14 jan. 2022.

PANASONIC. **Industrial Battery Catalog - CR2032 - Lithium Batteries - Primary Batteries - Industrial Devices & Solutions**. [S. l.], 2021b. Available at: <https://industrial.panasonic.com/ww/products/pt/lithium-batteries/models/CR2032>. Acesso em: 19 out. 2021.

PANT, D.; DOLKER, T. Green and facile method for the recovery of spent Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide (NMC) based Lithium ion batteries. **Waste Management**, [s. l.], v. 60, p. 689–695, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2016.09.039>

PARK, R. M.; BERG, S. L. Manganese and neurobehavioral impairment. A preliminary risk assessment. **NeuroToxicology**, [s. l.], v. 64, p. 159–165, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.NEURO.2017.08.003>

PAULINO, J. F.; BUSNARDO, N. G.; AFONSO, J. C. Processamento de pilhas Li/MnO₂ usadas. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 718–722, 2007. Available at: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300036>. Acesso em: 5 jan. 2022.

PENG, C. *et al.* Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li₂CO₃) from spent Li-ion batteries in nitrate system. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 415, p. 179–188, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.01.072>

PFALZER, A. C.; BOWMAN, A. B. Relationships Between Essential Manganese Biology and Manganese Toxicity in Neurological Disease. **Current Environmental Health Reports** 2017 **4:2**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 223–228, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1007/S40572-017-0136-1>. Acesso em: 8 jan. 2022.

PINDAR, S.; DHAWAN, N. Microwave processing of spent coin cells for recycling of metallic values. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 280, p. 1–10, 2020a. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.124144>

PINDAR, S.; DHAWAN, N. Recycling of discarded coin cells for recovery of metal values. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 159, p. 1–10, 2020b. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2020.106650>

REUTERS. **Preço de matéria-prima para baterias de veículos bate recorde | Exame**. [S. l.], 2022. Available at: <https://exame.com/economia/preco-de-materia-prima-para-baterias-de-veiculos-bate-recorde/>. Acesso em: 7 jan. 2022.

RODRIGUES, B. C. G. *et al.* Utilização de melão de soja (resíduo) da produção de proteína de soja para a geração de biometano em reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket). **Revista Tecnologia**, [s. l.], v. 41, n. 2, p. 1–15, 2020. Available at: <https://doi.org/10.5020/23180730.2020.10910>. Acesso em: 20 jan. 2022.

ROY, J. J.; MADHAVI, S.; CAO, B. Metal extraction from spent lithium-ion batteries (LIBs) at high pulp density by environmentally friendly bioleaching process. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 280, p. 1–9, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.124242>

SADEGHABAD, M. S.; BAHALOO-HOREH, N.; MOUSAVI, S. M. Using bacterial culture supernatant for extraction of manganese and zinc from waste alkaline button-cell batteries. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 188, p. 81–91, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.06.003>. Acesso em: 18 jan. 2021.

SILVA, C. N.; AFONSO, J. C. Processamento de pilhas do tipo botão. **Química Nova**, [s. l.], v. 31, n. 6, p. 1567–1572, 2008. Available at: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000600048>. Acesso em: 18 jan. 2021.

SILVA, R. G.; AFONSO, J. C.; MAHLER, C. F. Acidic leaching of li-ion batteries. **Química Nova**, [s. l.], v. 41, n. 5, p. 581–586, 2018. Available at: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170207>. Acesso em: 22 jun. 2020.

SOGAWA, R. *et al.* Deep Vein Thrombosis after Lithium Toxicity: A Report of Two Cases and Literature Review. **Case Reports in Psychiatry**, [s. l.], v. 2021, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1155/2021/9934037>

SOUZA, I. M. B. de A. *et al.* A mineralogia acessória do Amazonita Pegmatito Serra Branca: classificação de um pegmatito NYF na Província Borborema, Nordeste do Brasil. **Geologia**

USP. **Série Científica**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 47–61, 2020. Available at: <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9095.v20-162199>

SWAIN, B. Recovery and recycling of lithium: A review. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 172, p. 388–403, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2016.08.031>

TOLLER, M. *et al.* Adubação potássica e época de semeadura em soja para a produção de etanol. **Revista Agrogeoambiental**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 75–88, 2018. Available at: <https://doi.org/10.18406/2316-1817v10n220181114>. Acesso em: 21 jan. 2022.

TORRES, L. A. Z. **Antioxidant and antimicrobial activities of silver nanoparticles synthesized using lignin extracted from OPEFB as reducing agent**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

URIAS, P. M. *et al.* Leaching with mixed organic acids and sulfuric acid to recover cobalt and lithium from lithium ion batteries. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [s. l.], v. 42, n. 25, p. 4027–4037, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1772372>

VAZ, A. **Preço Do Manganês Despenca Com Excesso De Oferta**. [S. l.], 2017. Available at: <https://www.noticiasdemineracao.com/externo/news/1140797/preço-manganês-despenca-com-excesso-oferta>. Acesso em: 8 jan. 2022.

VAZ JR, S. *et al.* **Metodologia de Caracterização Físico-Química de Lignina Kraft**. Brasília: [s. n.], 2020. Available at: www.embrapa.br/fale-conosco/sac/. Acesso em: 20 jan. 2022.

VIEIRA, S. **Teste de Levene**. [S. l.], 2016. Available at: <http://soniavieira.blogspot.com/2016/12/teste-de-levene-para-homocedasticia.html>. Acesso em: 8 jan. 2022.

WANG, B. *et al.* Lead leaching mechanism and kinetics in electrolytic manganese anode slime. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 183, p. 98–105, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.11.015>

WIKIMEDIA COMMONS. **Coin cell CR2032 by Hitachi Maxell**. [S. l.], [s. d.]. Available at: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Coin_cell_CR2032_H_by_Hitachi_Maxell-7730.jpg. Acesso em: 8 jan. 2022.

WILLIAMS, L. J.; ABDI, H. Newman-Keuls Test and Tukey Test. **Encyclopedia of Research Design**, [s. l.], p. 1–11, 2010. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/242146550>. Acesso em: 8 jan. 2022.

WINSLOW, K. M.; LAUX, S. J.; TOWNSEND, T. G. A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 129, p. 263–277, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2017.11.001>

XIAO, J.; LI, J.; XU, Z. Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation

and vacuum metallurgy. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 338, p. 124–131, 2017.
Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.024>

YANG, J. *et al.* Recovery and Reuse of Anode Graphite from Spent Lithium-Ion Batteries via Citric Acid Leaching. **ACS Applied Energy Materials**, [s. l.], v. 4, p. 6261–6268, 2021.
Available at: <https://doi.org/10.1021/ACSAEM.1C01029>. Acesso em: 9 jan. 2022.

APÊNDICE A – RESULTADOS INICIAIS DA TÉCNICA DE FRX

O resultado inicial da análise de FRX está exposto na Tabela A.1, onde foi observada a detecção de elementos como Samário (Sm), o qual não é comum na composição das baterias. Deste modo, foi efetuada uma análise em cada uma das bandas elementares aferidas, para cada um dos modelos de pilha.

Tabela A.1: Composição química das baterias segundo o FRX

Elemento	FRX		
	CR2016	CR2025	CR2032
Mn	75.47 %	74.50 %	73.90 %
Cl	3.37 %	3.48 %	3.63 %
Eu	1.38 %	1.01 %	1.01 %
S	0.39 %	0.39 %	0.40 %
Fe	0.26 %	0.34 %	0.35 %
Sm	-	0.13 %	0.15 %
Na	0.09 %	0.12 %	0.24 %
Pr	-	0.11 %	-
Si	0.07 %	0.11 %	0.50 %
Al	-	0.10 %	0.11 %
K	0.05 %	0.07 %	0.06 %
Mg	0.02 %	0.04 %	0.05 %
Ca	0.03 %	0.04 %	0.10 %
Cr	0.03 %	0.03 %	-
Zn	-	0,01 %	0.01 %
Ti	-	-	0.07 %
As	-	-	0.01 %
P	-	-	0.01 %
C	-	-	-
O	-	-	-
F	-	-	-
Mo	-	-	-

A leitura completa das amostras do modelo CR2016, CR2025 e CR2032 estão apresentadas nas Figura A.1, Figura A.2 e Figura A.3, respectivamente, onde é possível verificar toda a varredura do equipamento e os picos detectados. O dispositivo divide a leitura original em seções, deste modo é possível ler os elementos com mais refino. Para facilitar a identificação elas foram destacadas com cores, por meio recursos do Word, e a análise de cada elemento detectado foi realizada em cada uma dessas seções.

Um pico deve ser identificado independentemente do efeito de zoom, do contrário ele é considerado um ruído captado durante a leitura, portanto, foram descartados todos os elementos que não atendessem a esse requisito. Além disso, para um pico ser detectado pela técnica de FRX é necessário que este tenha um comprimento horizontal estreito, pois comprimentos largos não são precisos já que abrangem uma faixa maior de elementos. Por esse motivo alguns picos apresentados na varredura não tiveram os elementos correspondentes detectados.

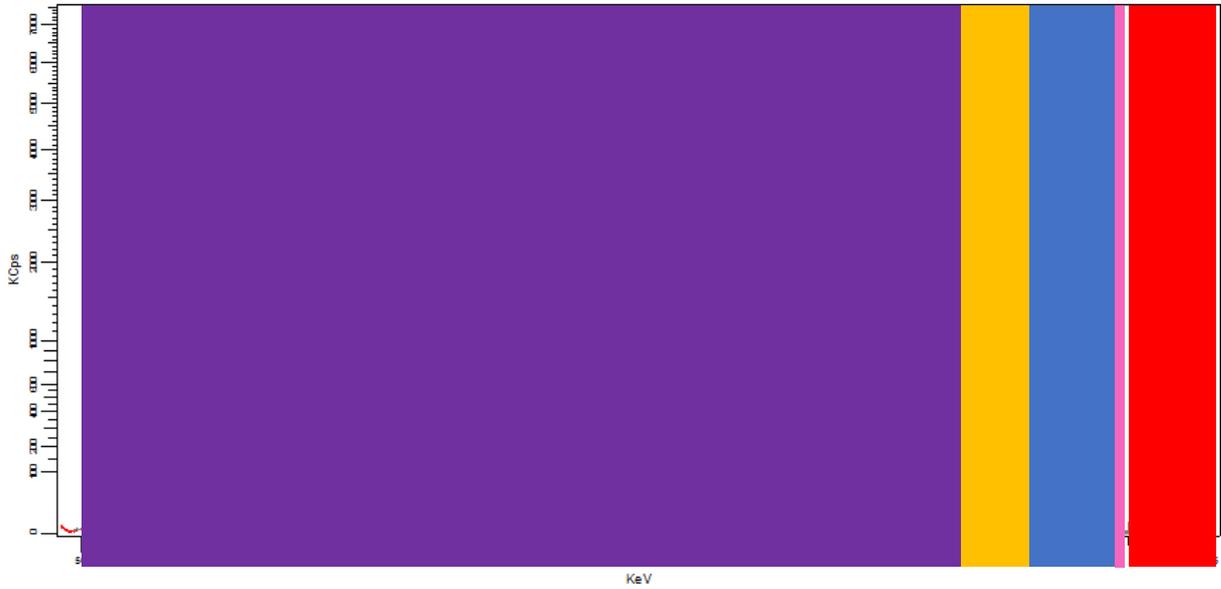
Figura A.1: Banda de detecção completa do modelo CR2016



Figura A.2: Banda de detecção completa do modelo CR2025



Figura A.3: Banda de detecção completa do modelo CR2032



Devido ao grande número de gráficos gerados pelo equipamento foram elaboradas as Tabela A.2, Tabela A.3 e Tabela A.4 com um resumo das informações pertinentes para a análise, tais como faixa de detecção, modelo, entre outras, enquanto as imagens geradas pelo dispositivo podem ser consultadas nos anexos A, B e C.

Tabela A.2: Resultado da análise dos picos de detecção do modelo CR2016

Elemento	Deteção (KeV)	Faixa analisada (KeV)	Cor da faixa	Pico com zoom	Pico sem zoom
Ca	3.692	5.3 – 3.3	Amarelo	Sim	Sim
Cl	2.623	3.3 – 1.7	Azul	Sim	Sim
Cr	5.41	56 – 5	Roxo	Sim	Não
Eu	5.846	56 – 5	Roxo	Não	Não
Fe	6.4	56 – 5	Roxo	Sim	Sim
K	3.313	5.3 – 3.3	Amarelo	Sim	Sim
Mg	1.25	1.5 – 0.5	Vermelho	Não	Não
Mn	5.895	56 – 5	Roxo	Sim	Sim
Na	1.04	1.5 – 0.5	Vermelho	Não	Não
S	2.309	3.3 – 1.7	Azul	Sim	Sim
Si	1.741	3.3 – 1.7	Azul	Sim	Sim

Tabela A.3: Resultado da análise dos picos de detecção do modelo CR2025

Elemento	Deteccção (KeV)	Faixa analisada (KeV)	Cor da faixa	Pico com zoom	Pico sem zoom
Al	1.487	1.66 – 1.45	Rosa	Sim	Sim
Ca	3.691	5.3 – 3.3	Amarelo	Sim	Sim
Cl	2.623	3.3 – 1.7	Azul	Sim	Sim
Cr	5.413	56 – 5	Roxo	Sim	Não
Eu	5.846	56 – 5	Roxo	Não	Não
Fe	6.401	56 – 5	Roxo	Sim	Sim
K	3.313	5.3 – 3.3	Amarelo	Sim	Sim
Mg	1.25	1.5 – 0.5	Vermelho	Não	Não
Mn	5.895	56 – 5	Roxo	Sim	Sim
Na	1.038	1.5 – 0.5	Vermelho	Sim	Não
Pr	5.033	5.3 – 3.3	Amarelo	Não	Não
S	2.309	3.3 – 1.7	Azul	Sim	Sim
Si	1.74	3.3 – 1.7	Azul	Sim	Sim
Sm	5.631	56 – 5	Roxo	Não	Não
Zn	8.65	56 – 5	Roxo	Não	Não

Tabela A.4: Resultado da análise dos picos de detecção do modelo CR2032

Elemento	Deteção (KeV)	Faixa analisada (KeV)	Cor da faixa	Pico com zoom	Pico sem zoom
Al	1.487	1.66 – 1.45	Rosa	Sim	Sim
As	10.54	56 – 5	Roxo	Não	Não
Ca	3.69	5.3 – 3.3	Amarelo	Sim	Sim
Cl	2.623	3.3 – 1.7	Azul	Sim	Sim
Eu	5.846	56 – 5	Roxo	Não	Não
Fe	6.402	56 – 5	Roxo	Sim	Sim
K	3.313	5.3 – 3.3	Amarelo	Sim	Sim
Mg	1.25	1.5 – 0.5	Vermelho	Não	Não
Mn	5.895	56 – 5	Roxo	Sim	Sim
Na	1.043	1.5 – 0.5	Vermelho	Não	Não
P	2.014	3.3 – 1.7	Azul	Não	Não
S	2.308	3.3 – 1.7	Azul	Sim	Sim
Si	1.74	3.3 – 1.7	Azul	Sim	Sim
Sm	5.645	56 – 5	Roxo	Não	Não
Ti	4.509	5.3 – 3.3	Amarelo	Sim	Sim
Zn	8.64	56 – 5	Roxo	Não	Não

ANEXO A – GRÁFICOS DE FRX DO MODELO CR2016

O traço vermelho indica onde ele foi detectado pelo equipamento.

Figura A.1: Pico de detecção de Ca – A (com zoom), B (sem zoom)

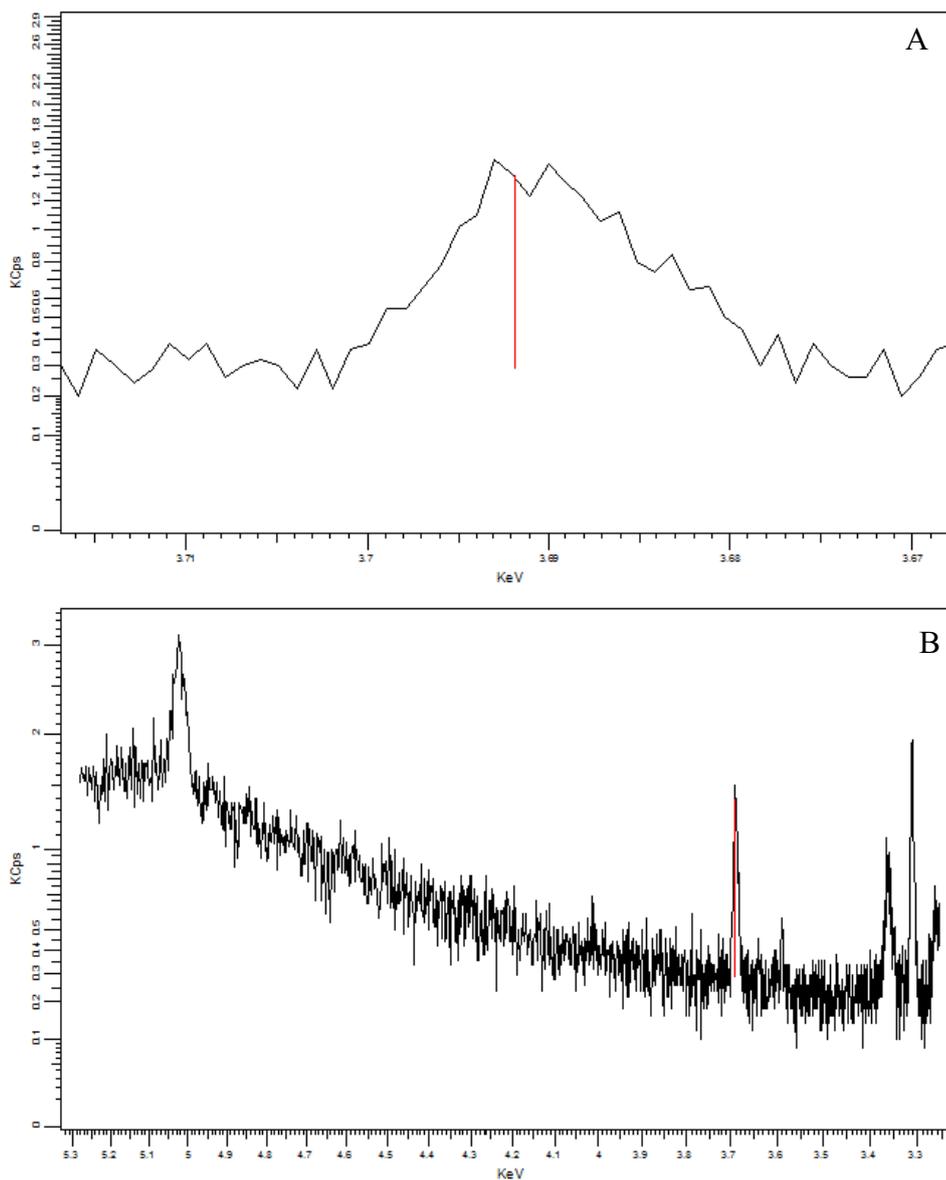


Figura A.2: Pico de detecção de Cl – A (com zoom), B (sem zoom)

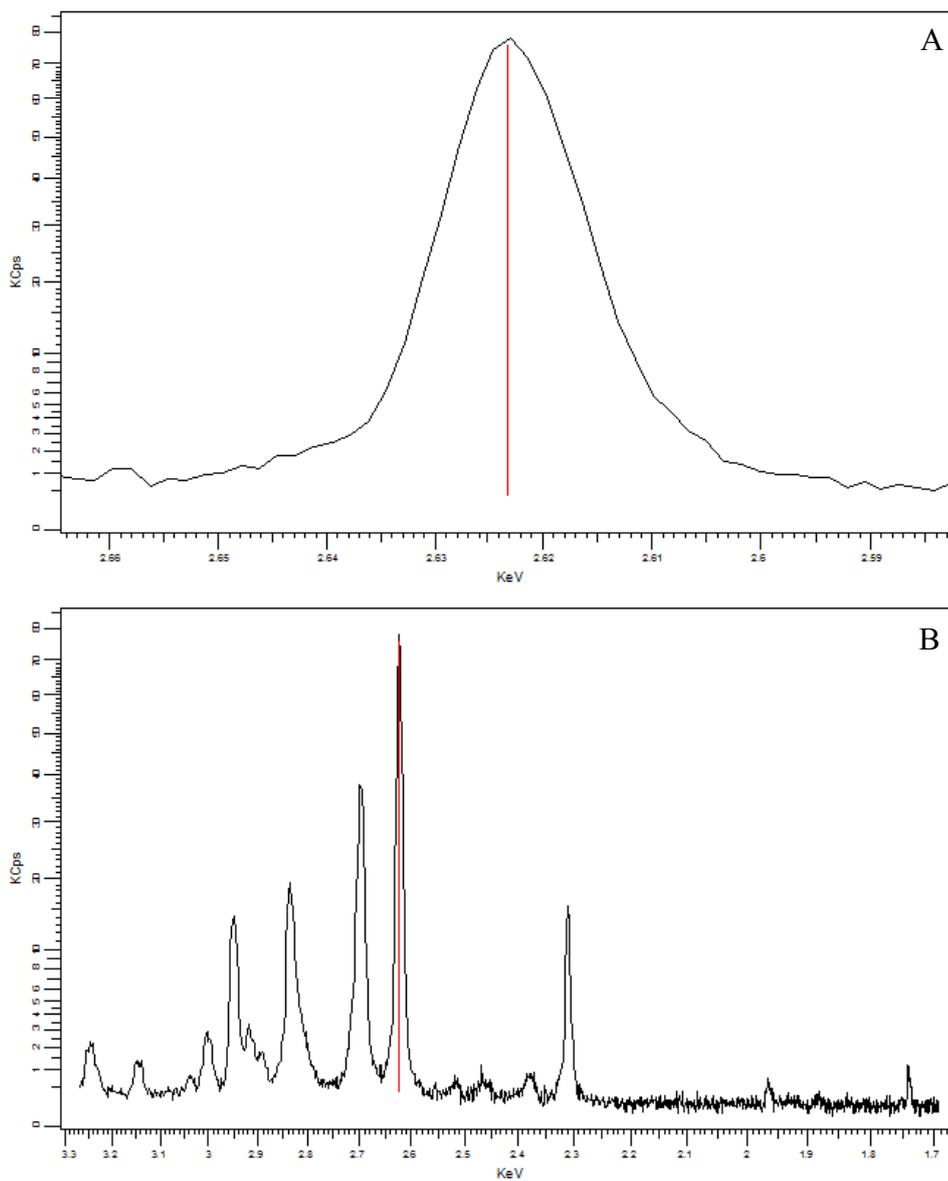


Figura A.3: Pico de detecção de Cr – A (com zoom), B (sem zoom)

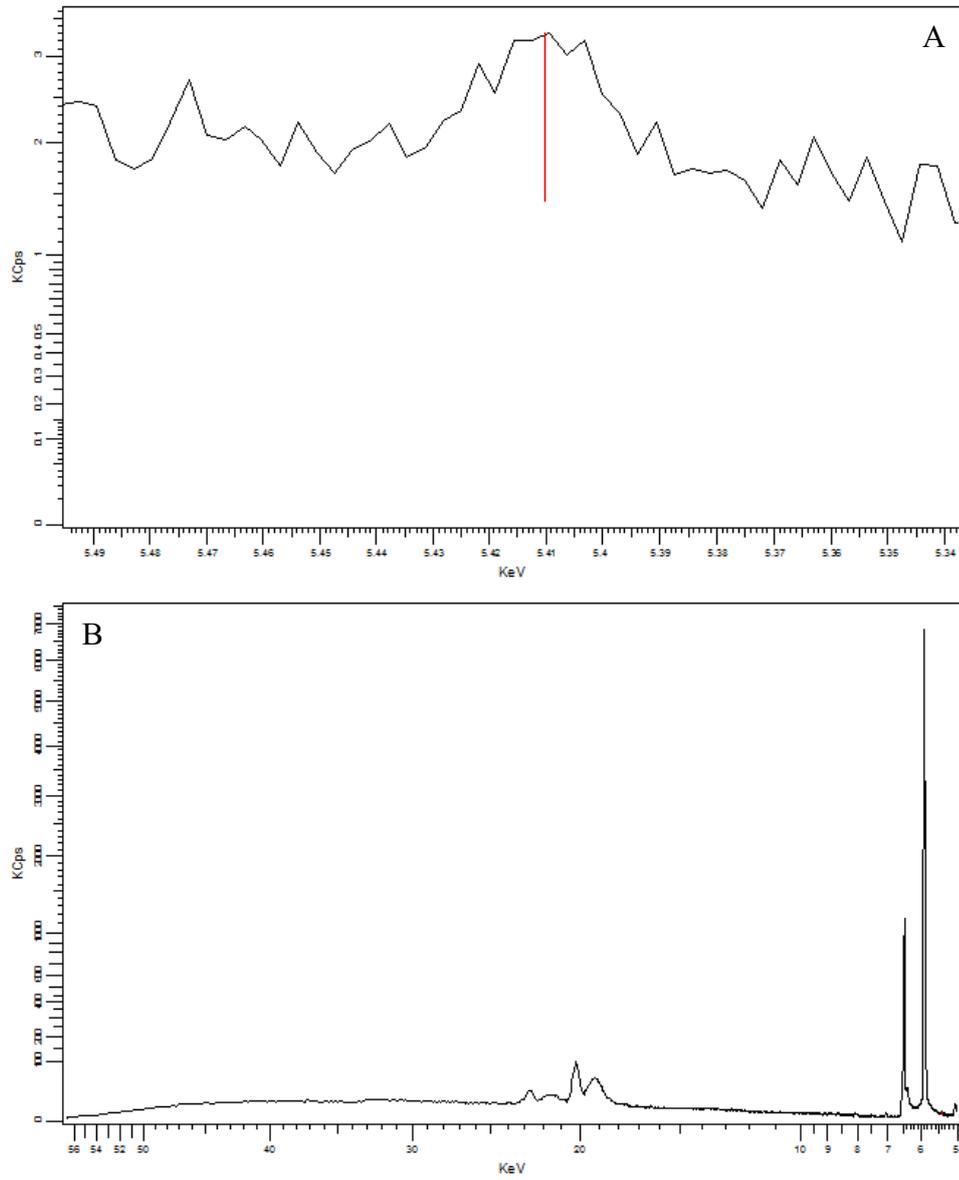


Figura A.4: Pico de detecção de Eu – A (com zoom), B (sem zoom)

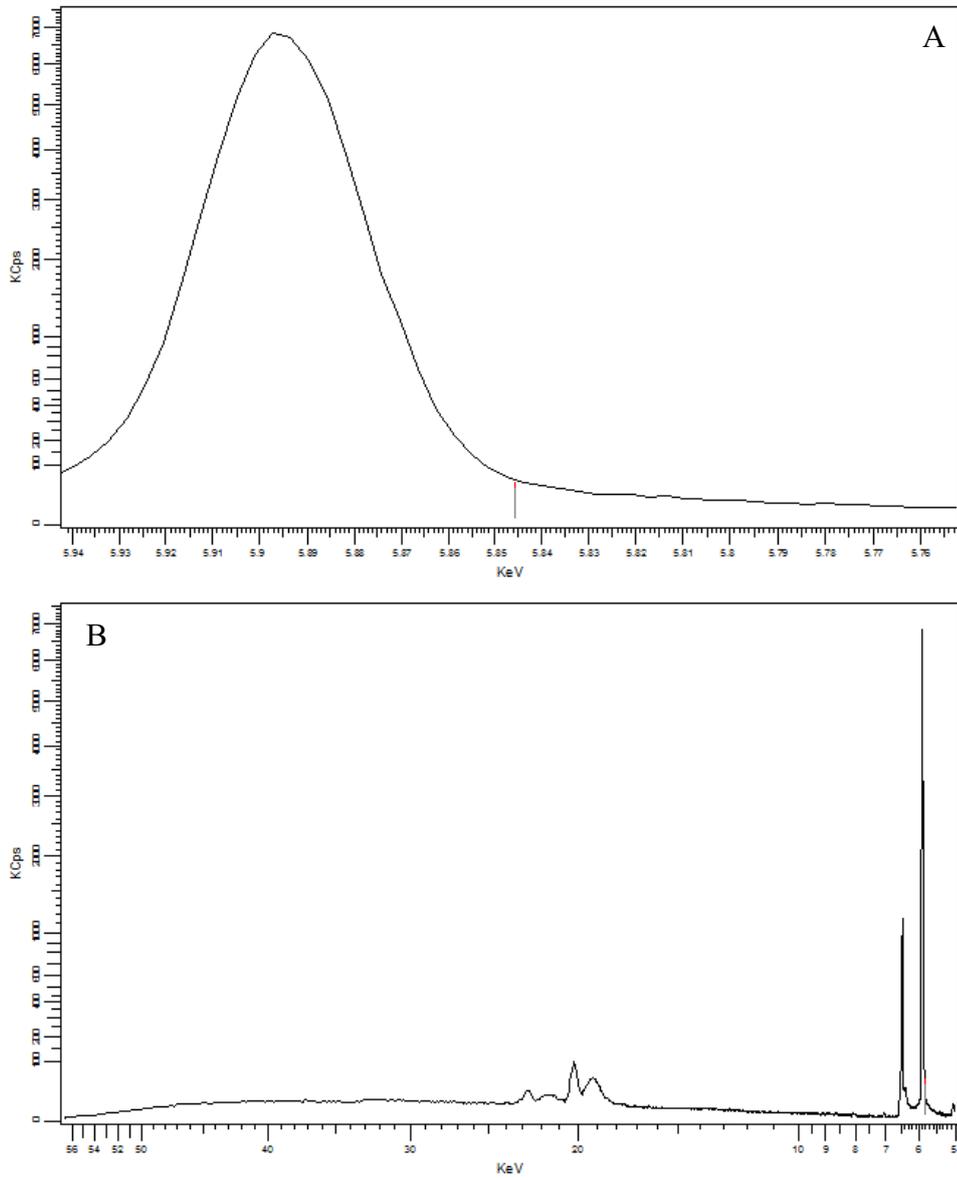


Figura A.5: Pico de detecção de Fe – A (com zoom), B (sem zoom)

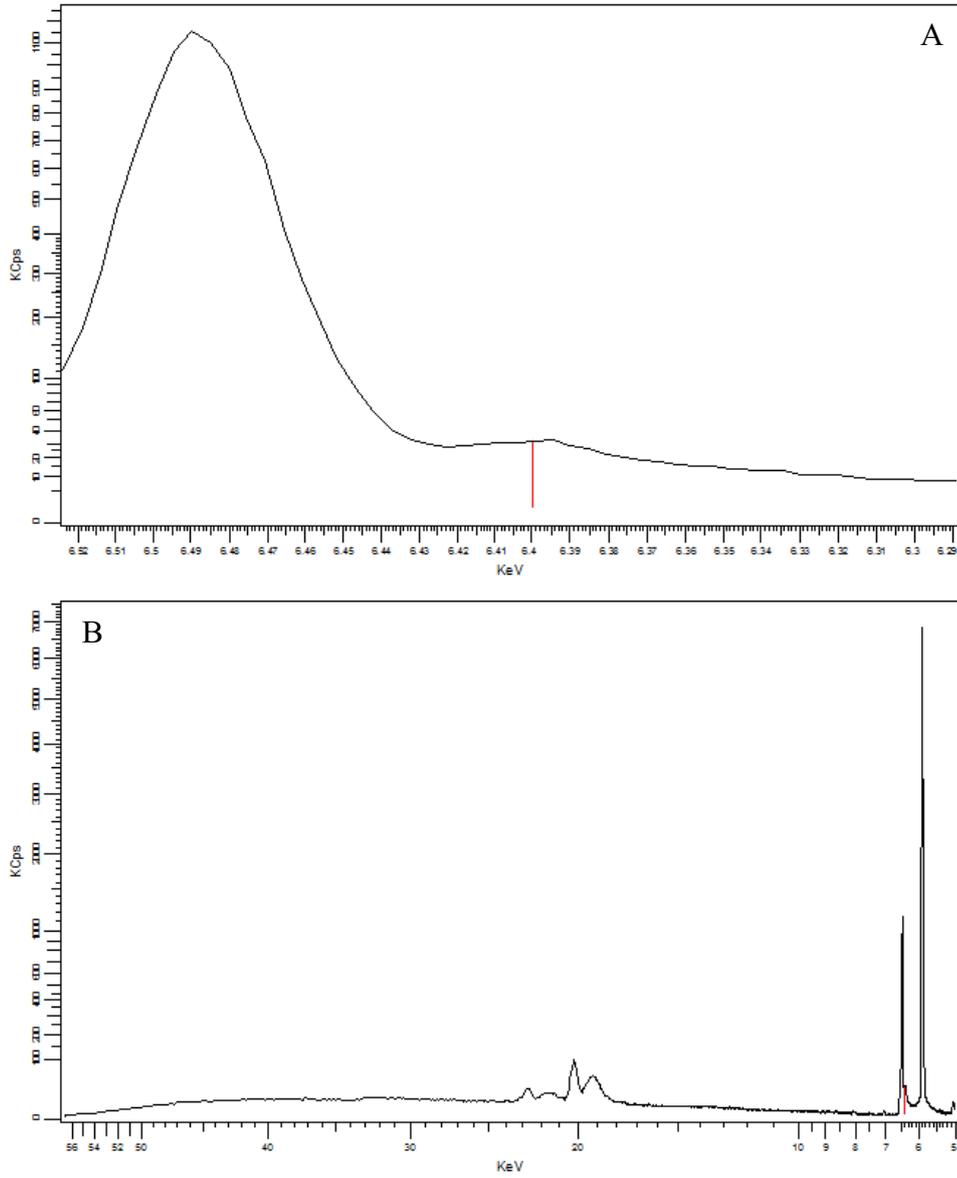


Figura A.6: Pico de detecção de K – A (com zoom), B (sem zoom)

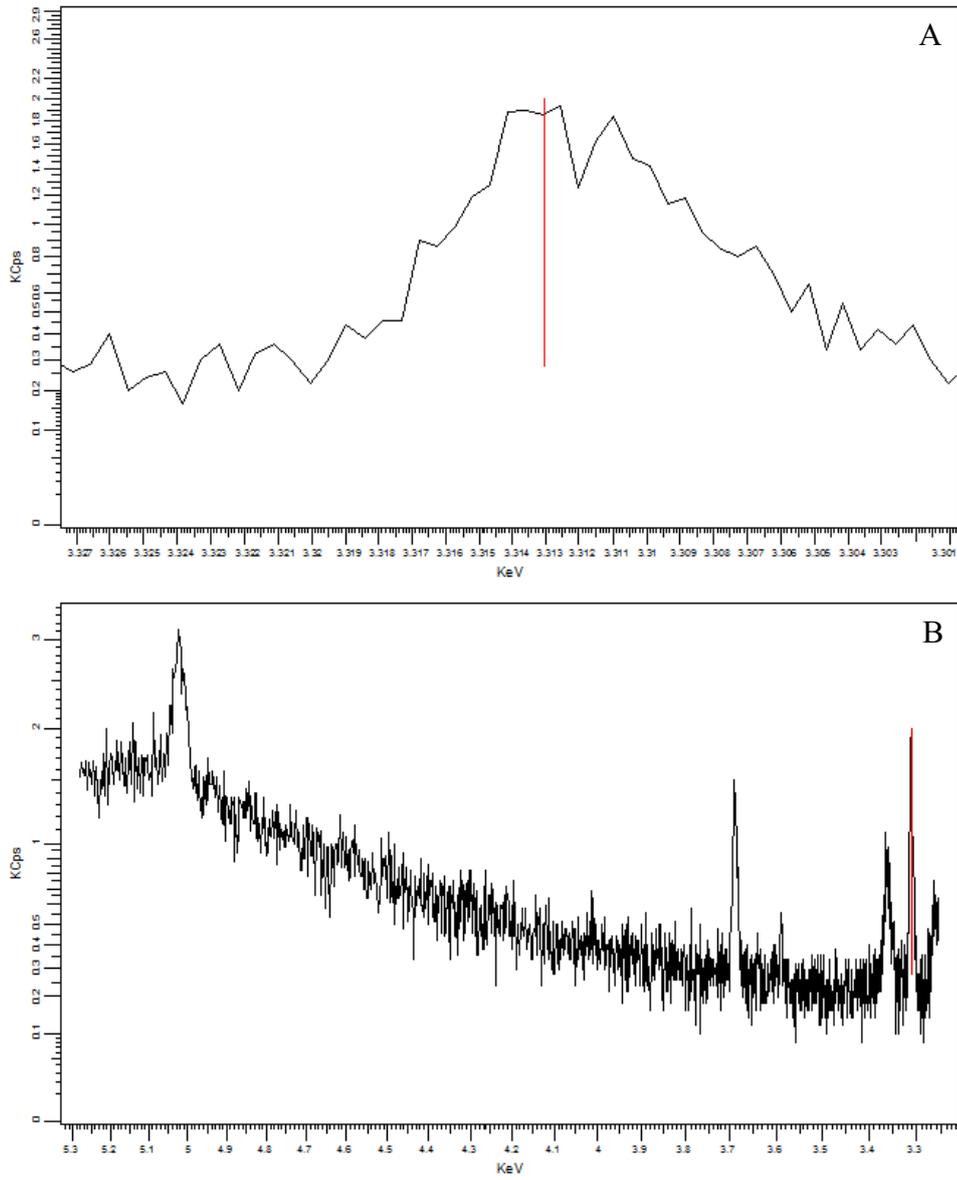


Figura A.7: Pico de detecção de Mg – A (com zoom), B (sem zoom)

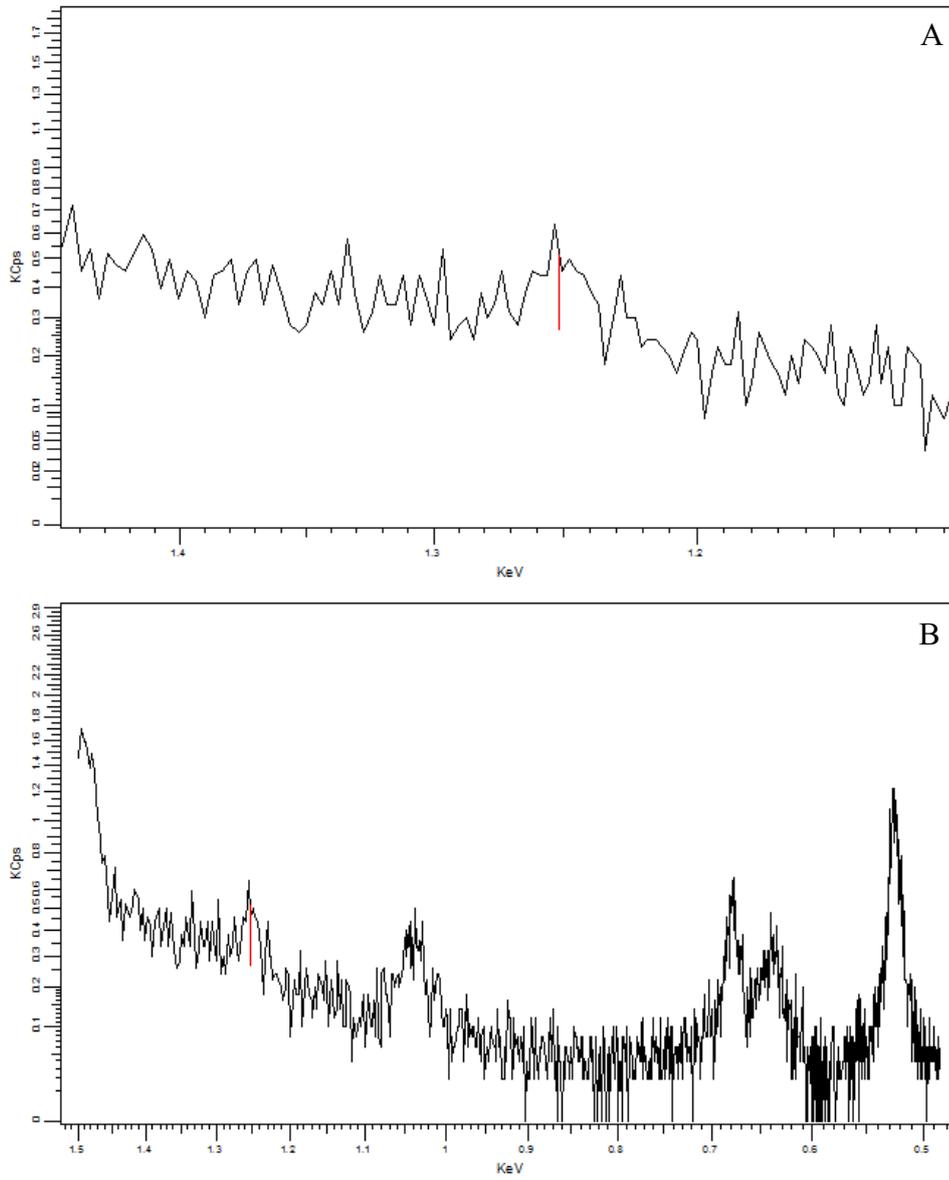


Figura A.8: Pico de detecção de Mn – A (com zoom), B (sem zoom)

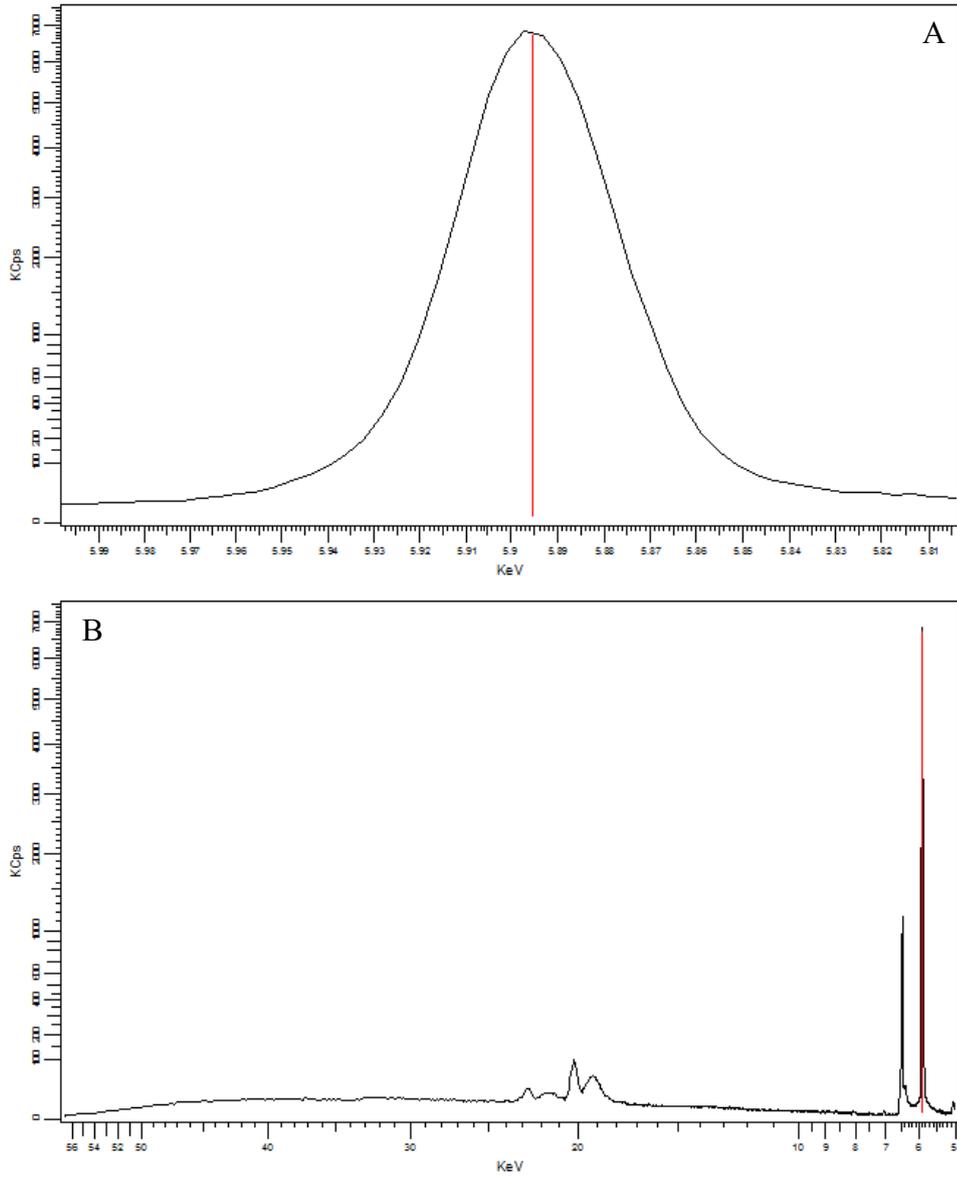


Figura A.9: Pico de detecção de Na – A (com zoom), B (sem zoom)

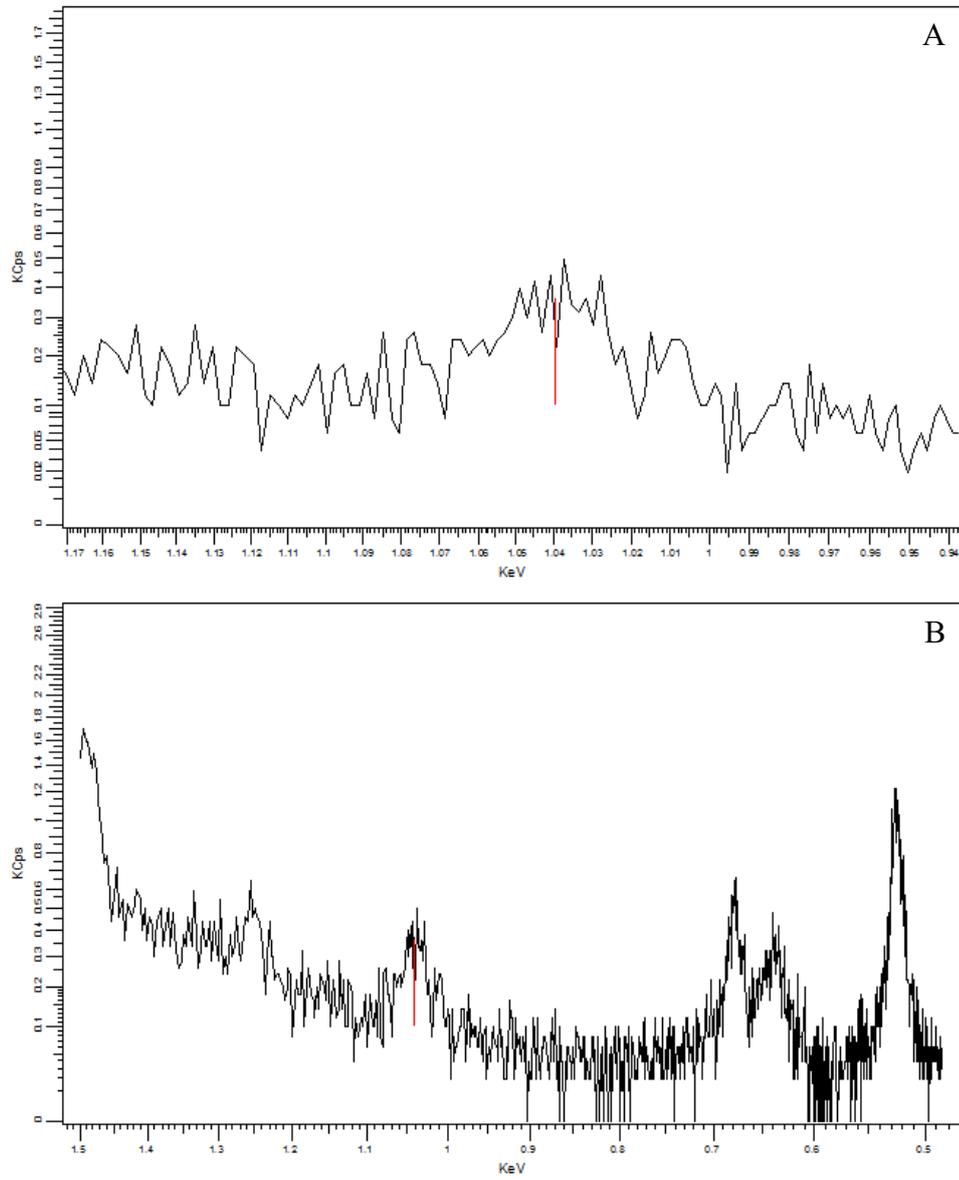


Figura A.10: Pico de detecção de S – A (com zoom), B (sem zoom)

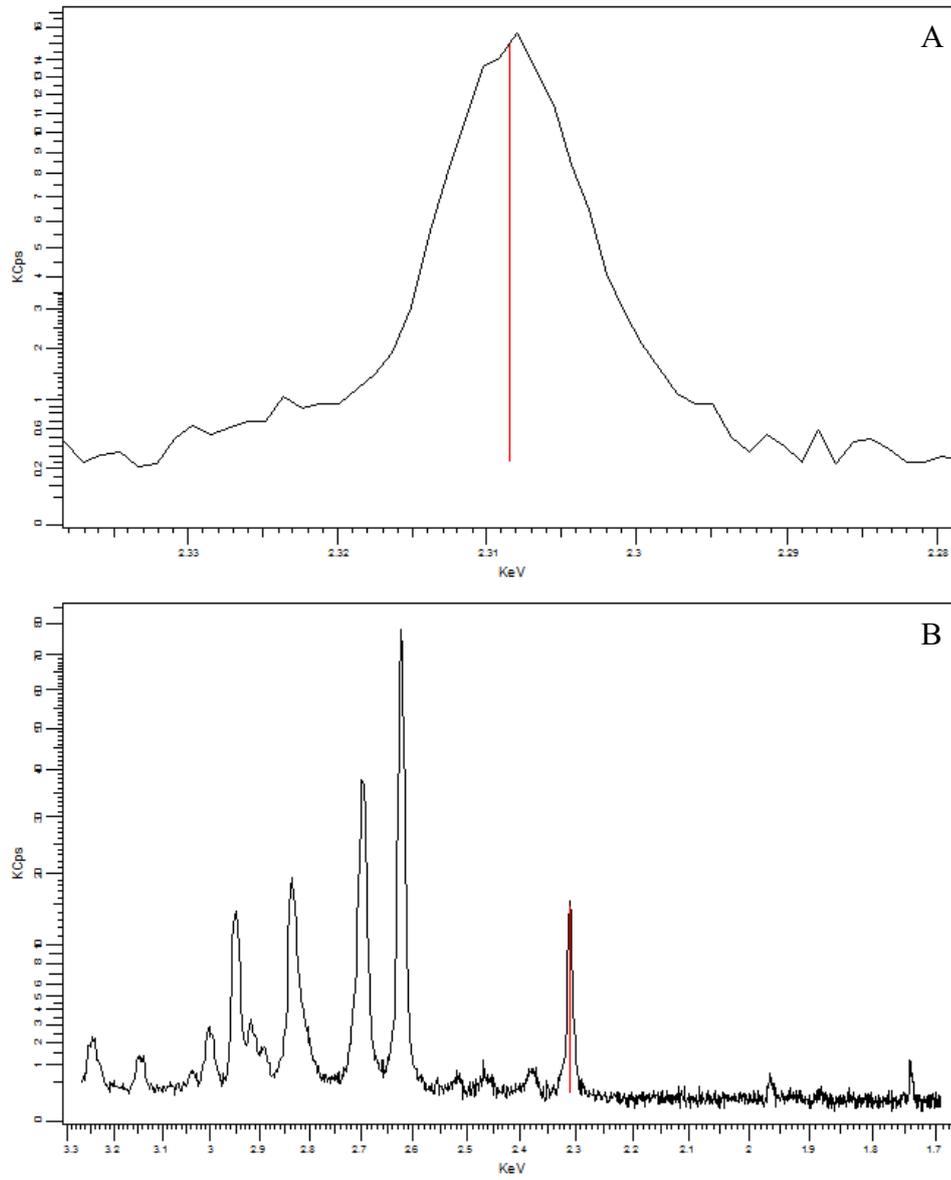
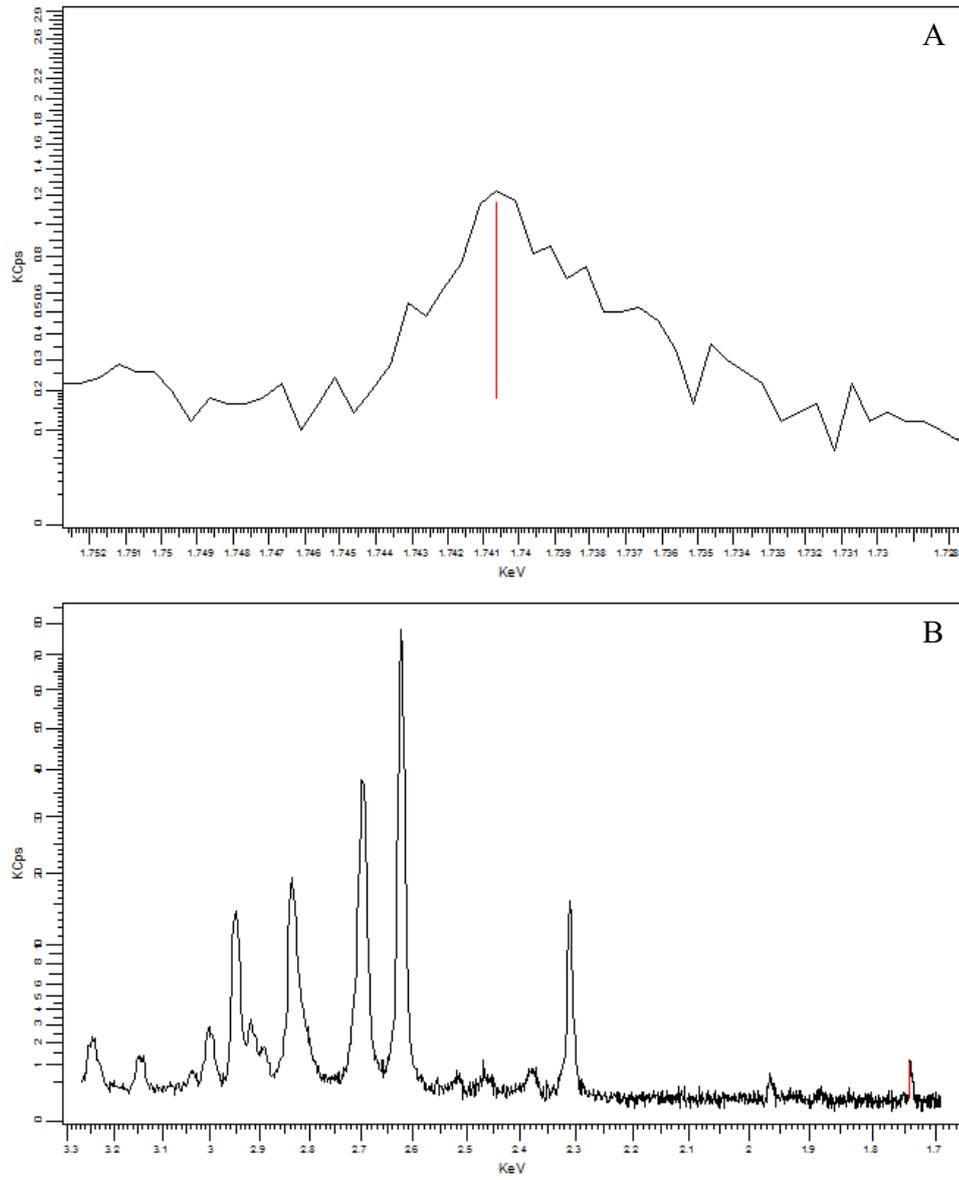


Figura A.11: Pico de detecção de Si – A (com zoom), B (sem zoom)



ANEXO B – GRÁFICOS DE FRX DO MODELO CR2025

Figura B.1: Pico de detecção de Al – A (com zoom), B (sem zoom)

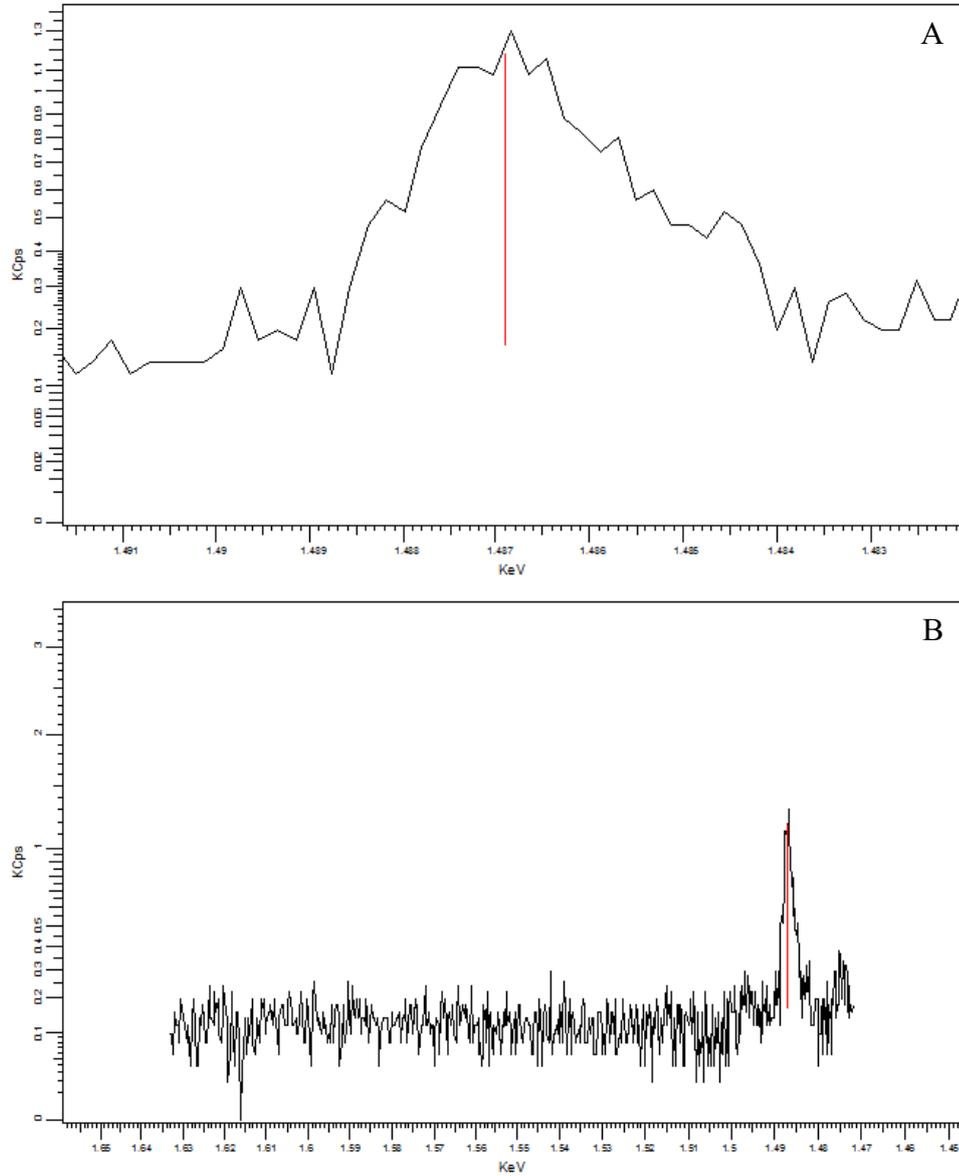


Figura B.2: Pico de detecção de Ca – A (com zoom), B (sem zoom)

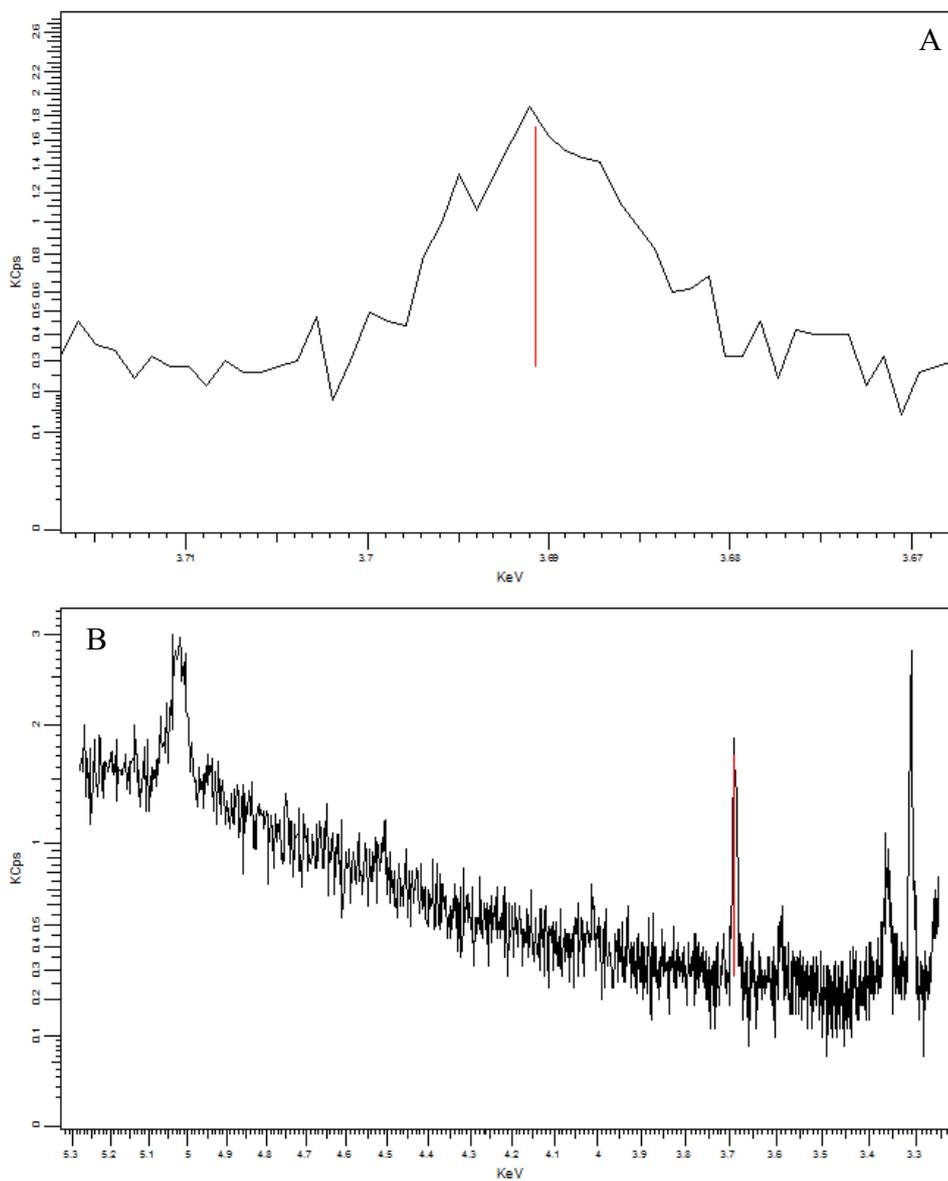


Figura B.3: Pico de detecção de Cl – A (com zoom), B (sem zoom)

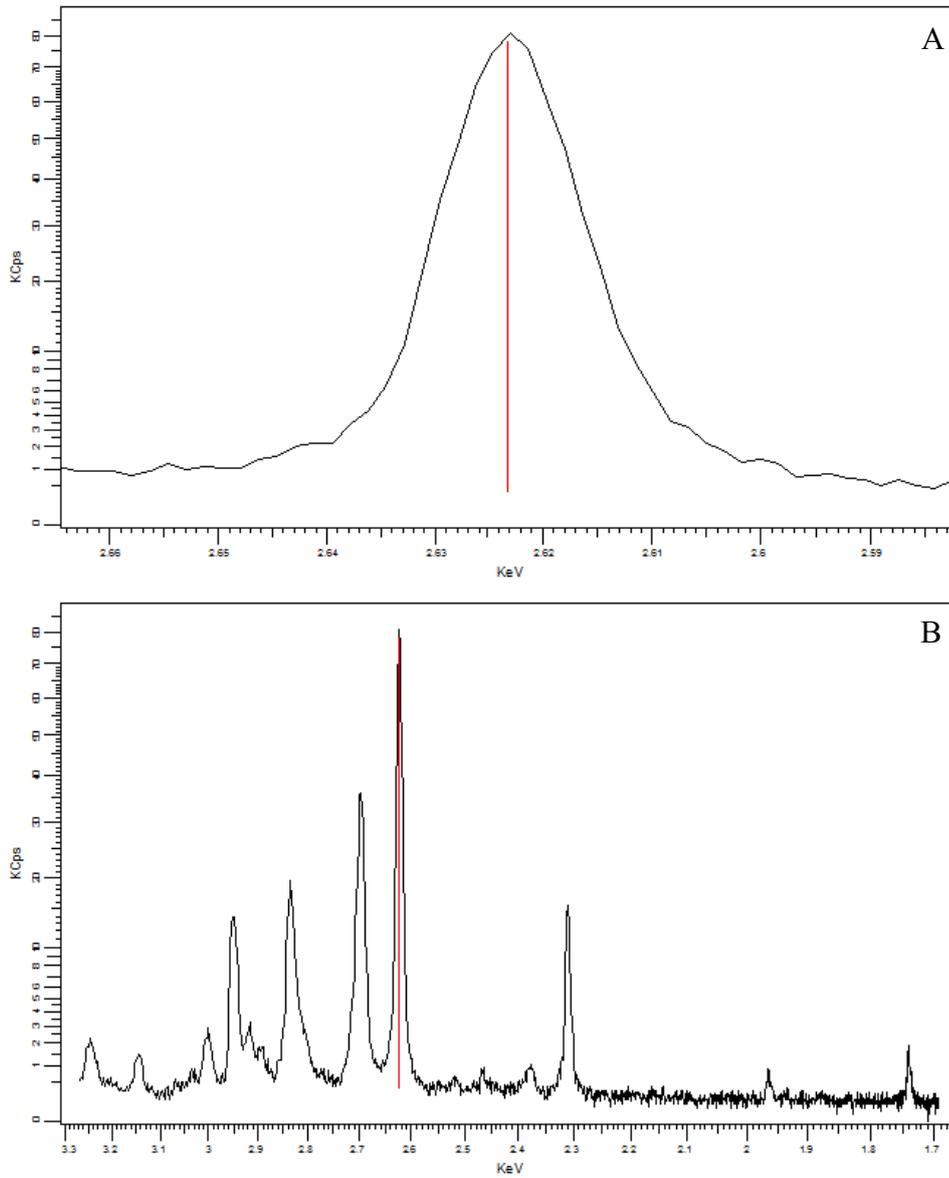


Figura B.4: Pico de detecção de Cr – A (com zoom), B (sem zoom)

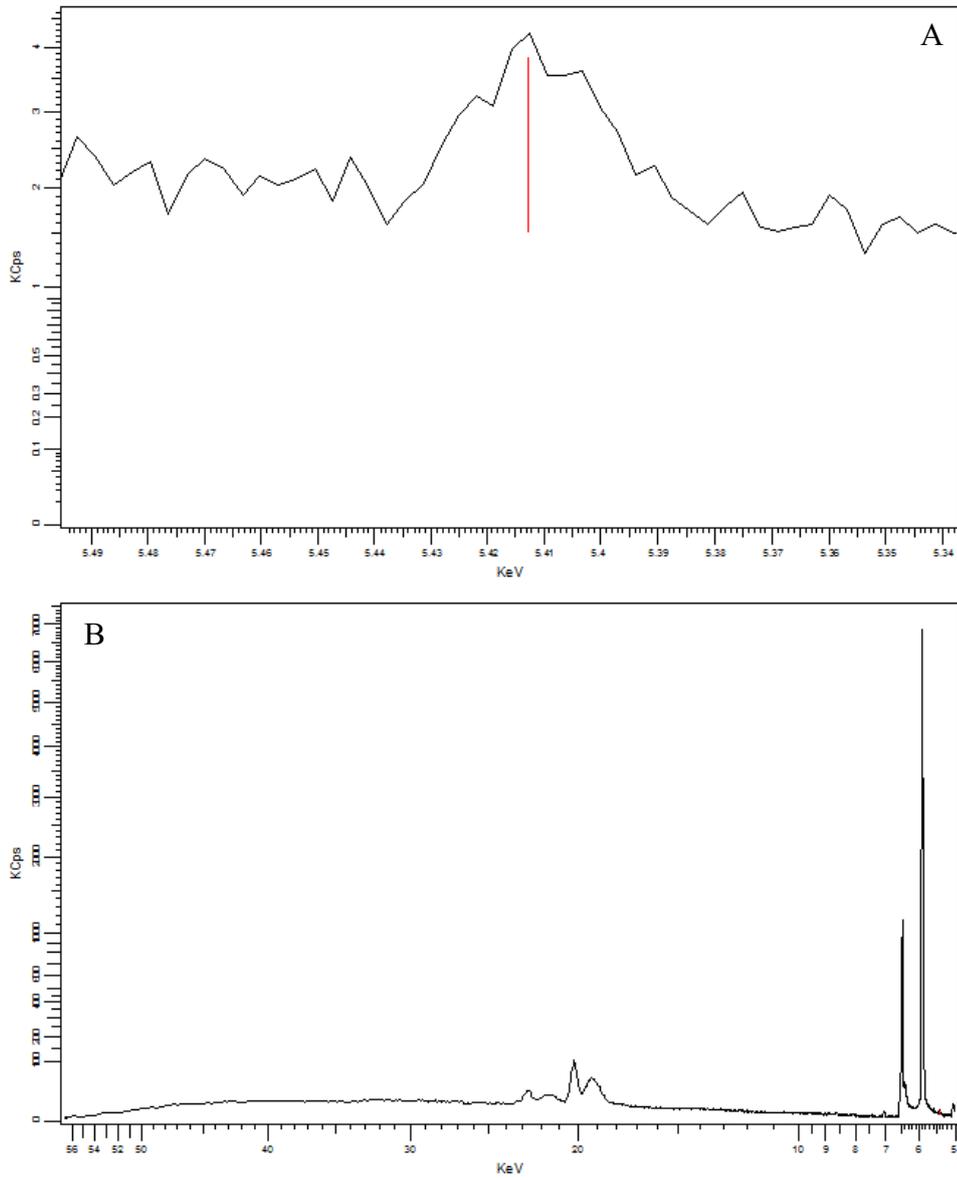


Figura B.5: Pico de detecção de Eu – A (com zoom), B (sem zoom)

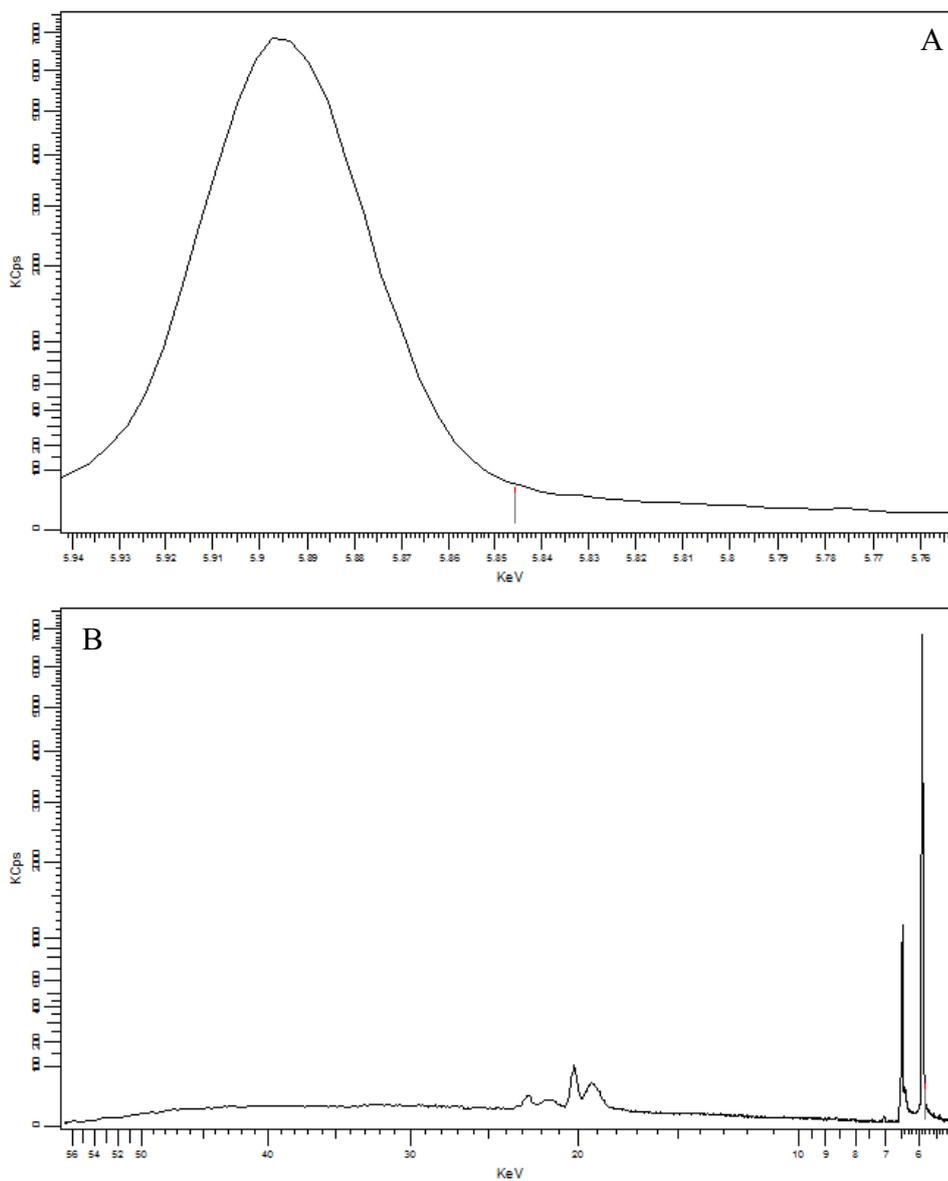


Figura B.6: Pico de detecção de Fe – A (com zoom), B (sem zoom)

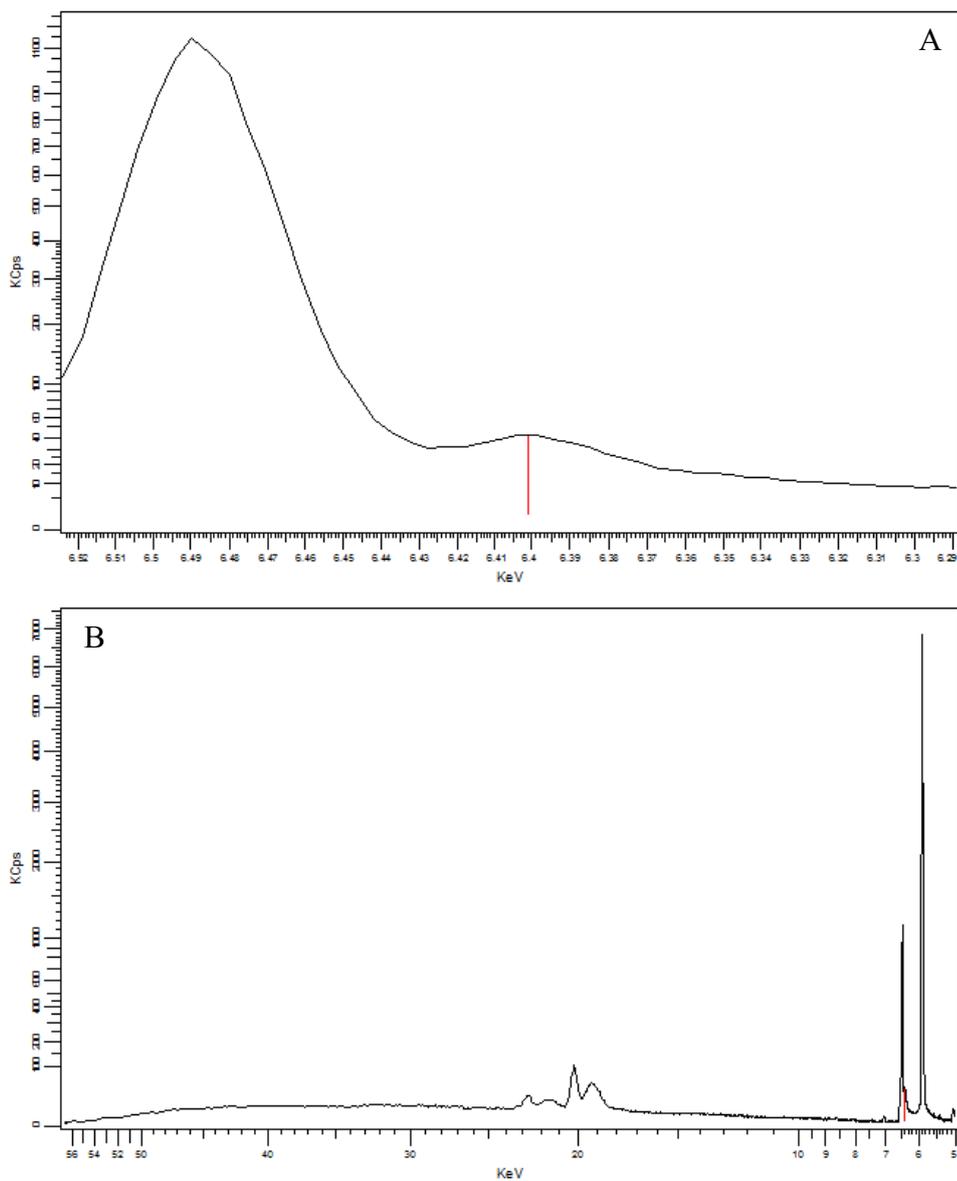


Figura B.7: Pico de detecção de K – A (com zoom), B (sem zoom)

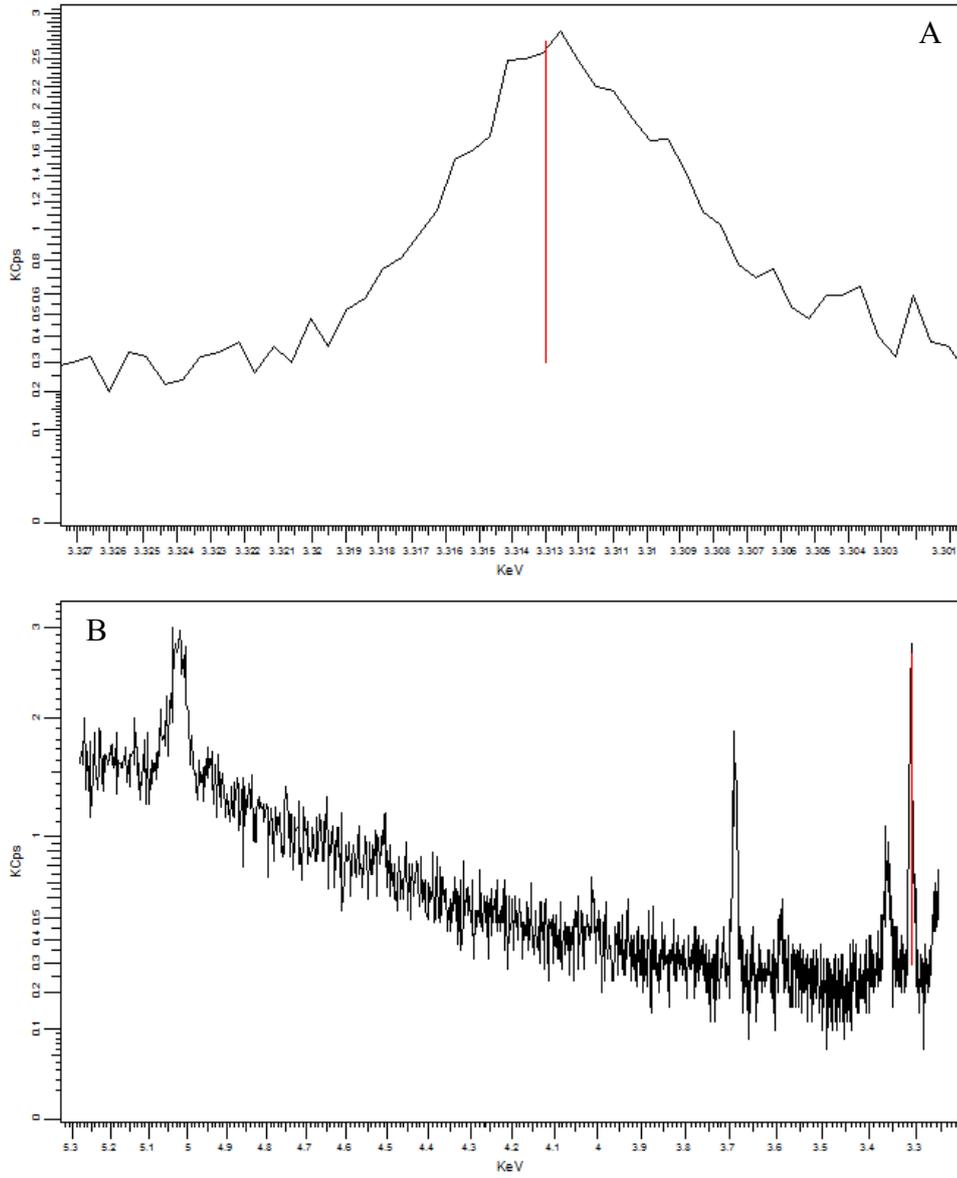


Figura B.8: Pico de detecção de Mg – A (com zoom), B (sem zoom)

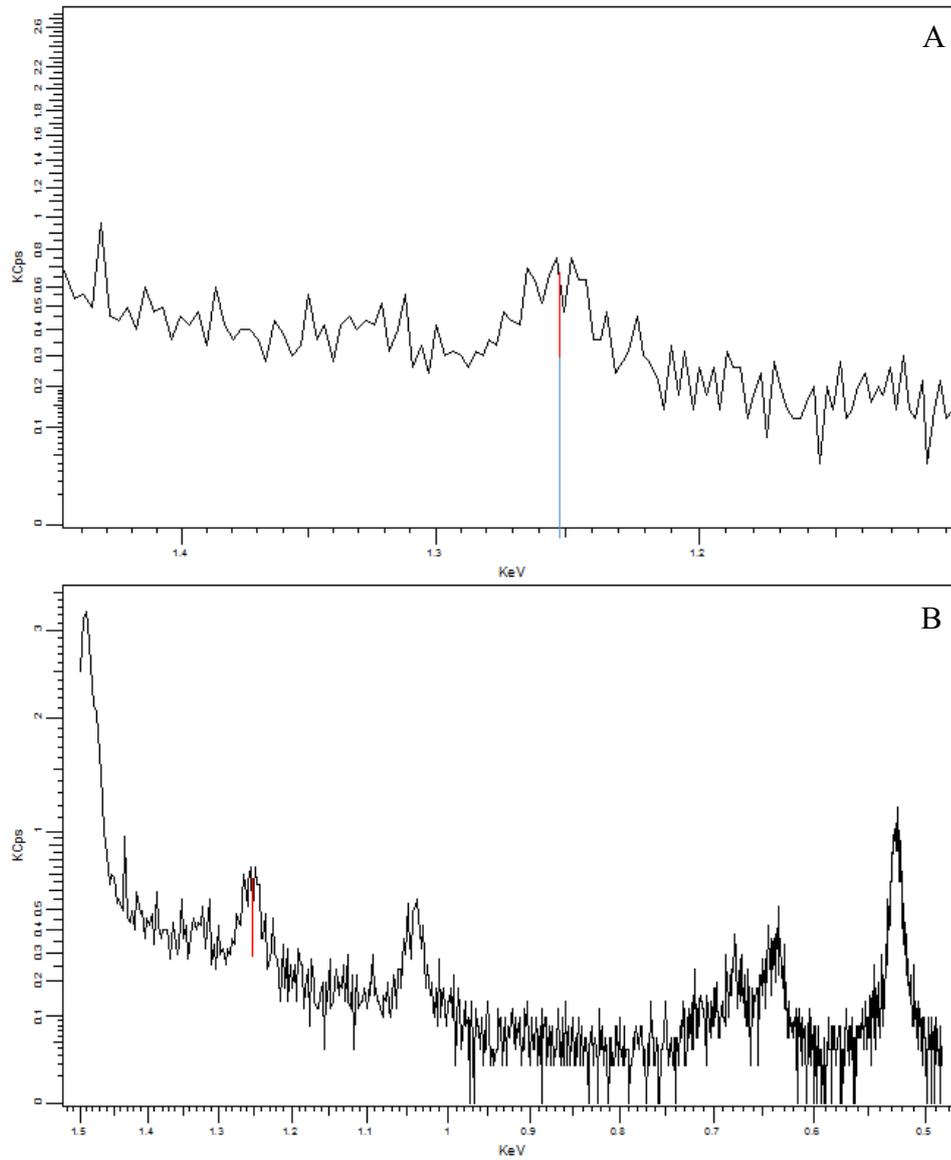


Figura B.9: Pico de detecção de Mn – A (com zoom), B (sem zoom)

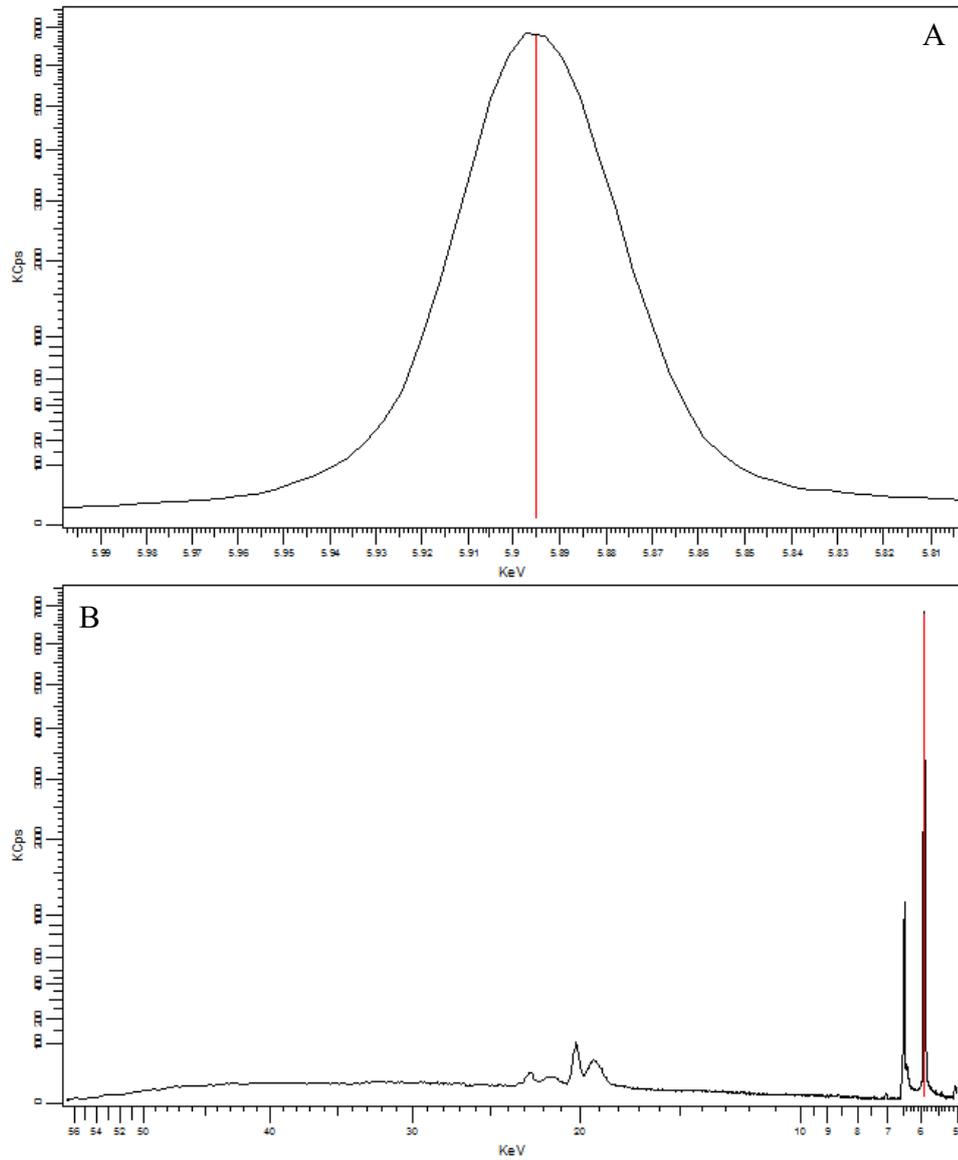


Figura B.10: Pico de detecção de Na – A (com zoom), B (sem zoom)

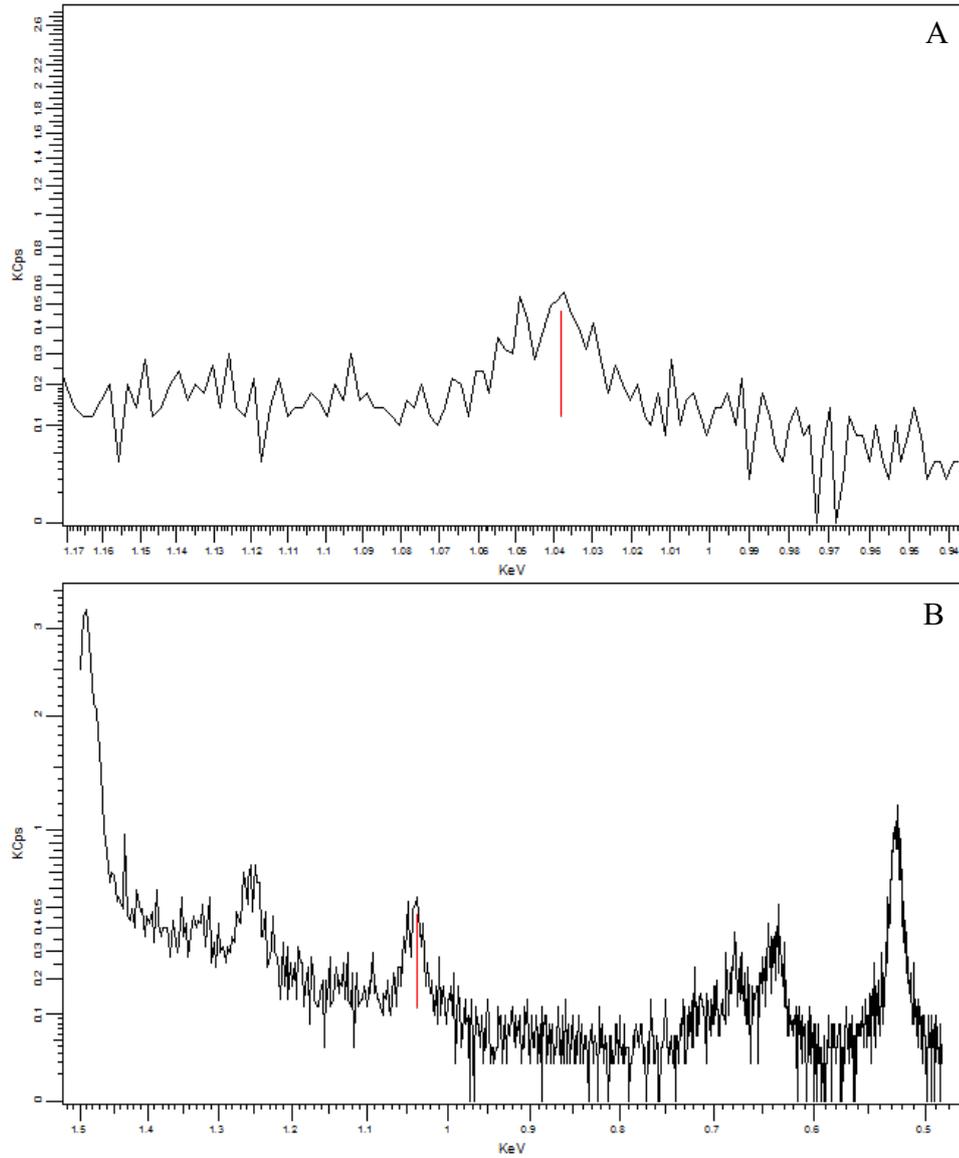


Figura B.11: Pico de detecção de Pr – A (com zoom), B (sem zoom)

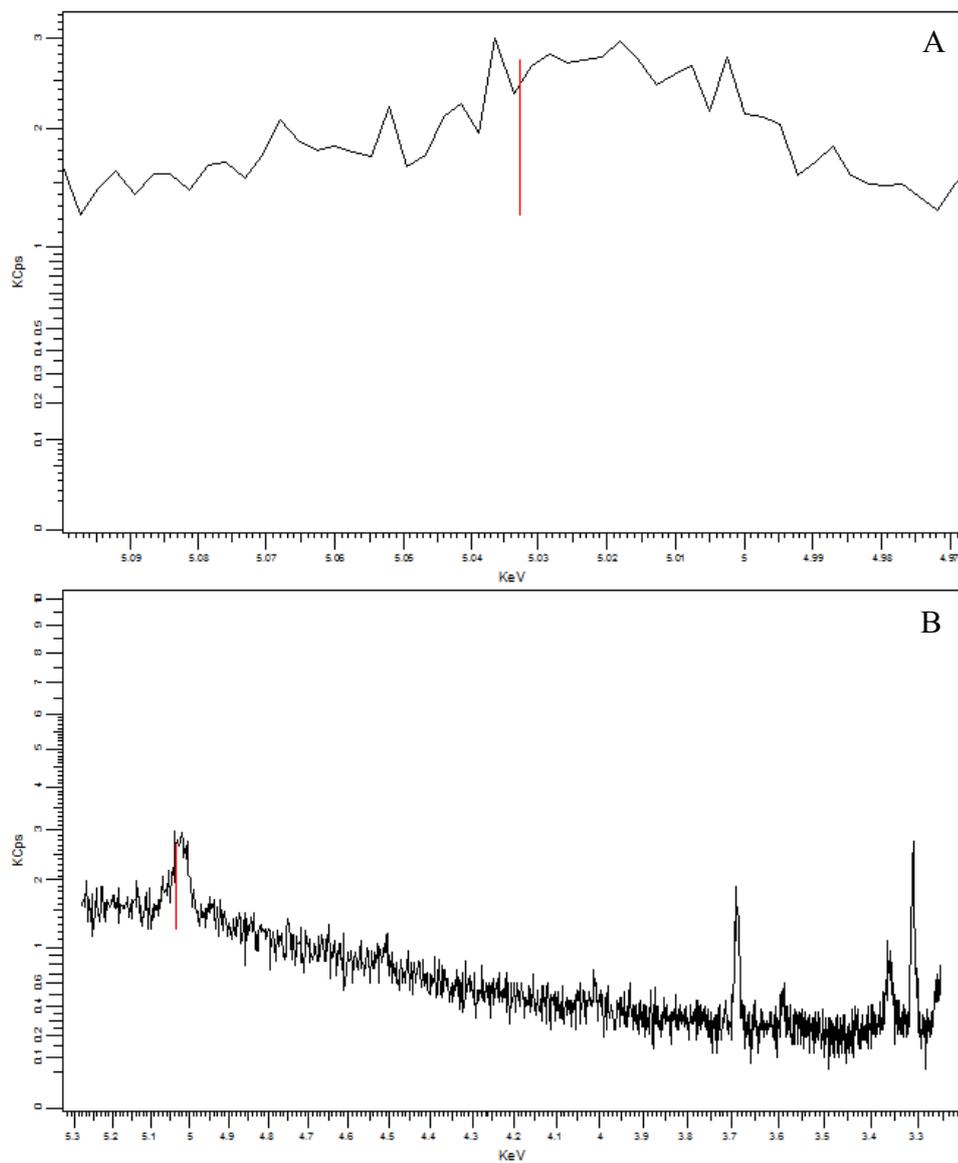


Figura B.12: Pico de detecção de S – A (com zoom), B (sem zoom)

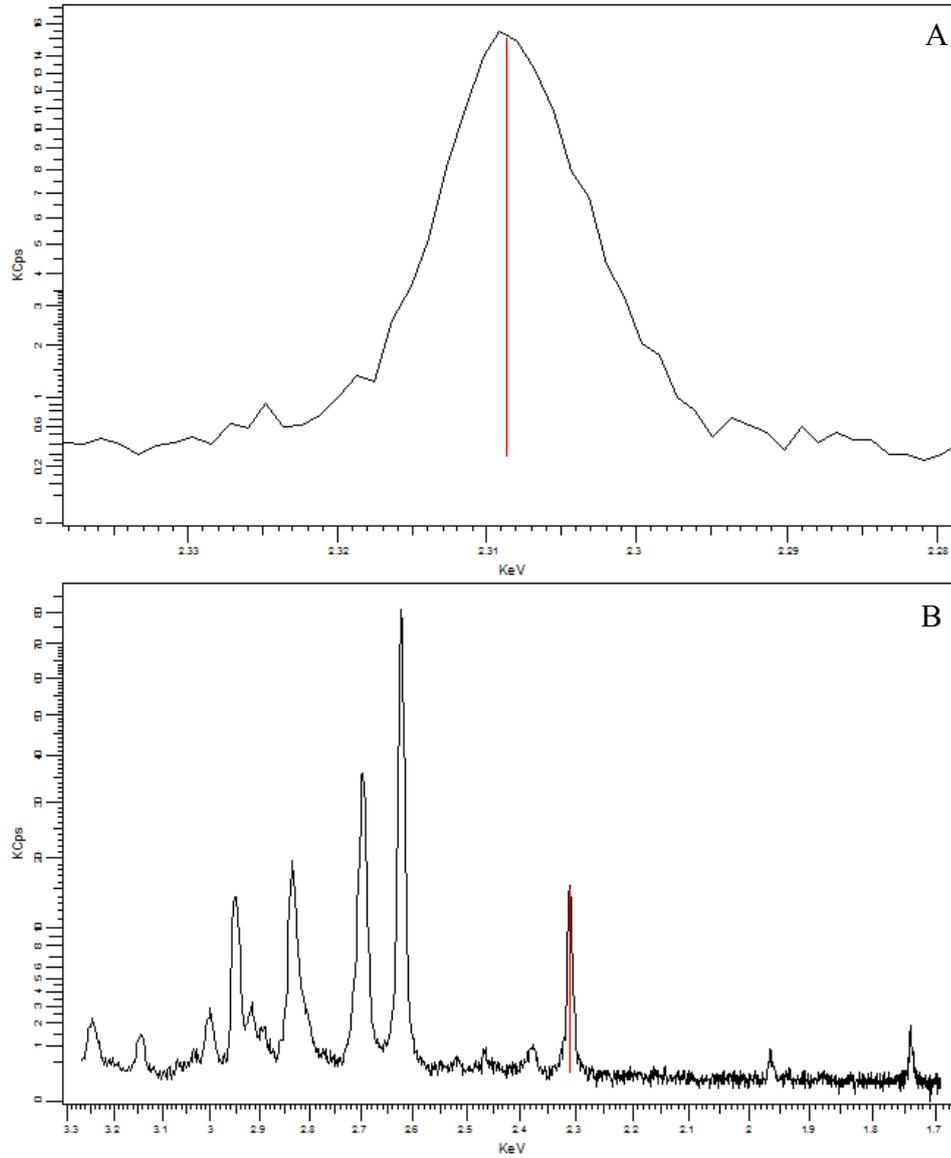


Figura B.13: Pico de detecção de Si – A (com zoom), B (sem zoom)

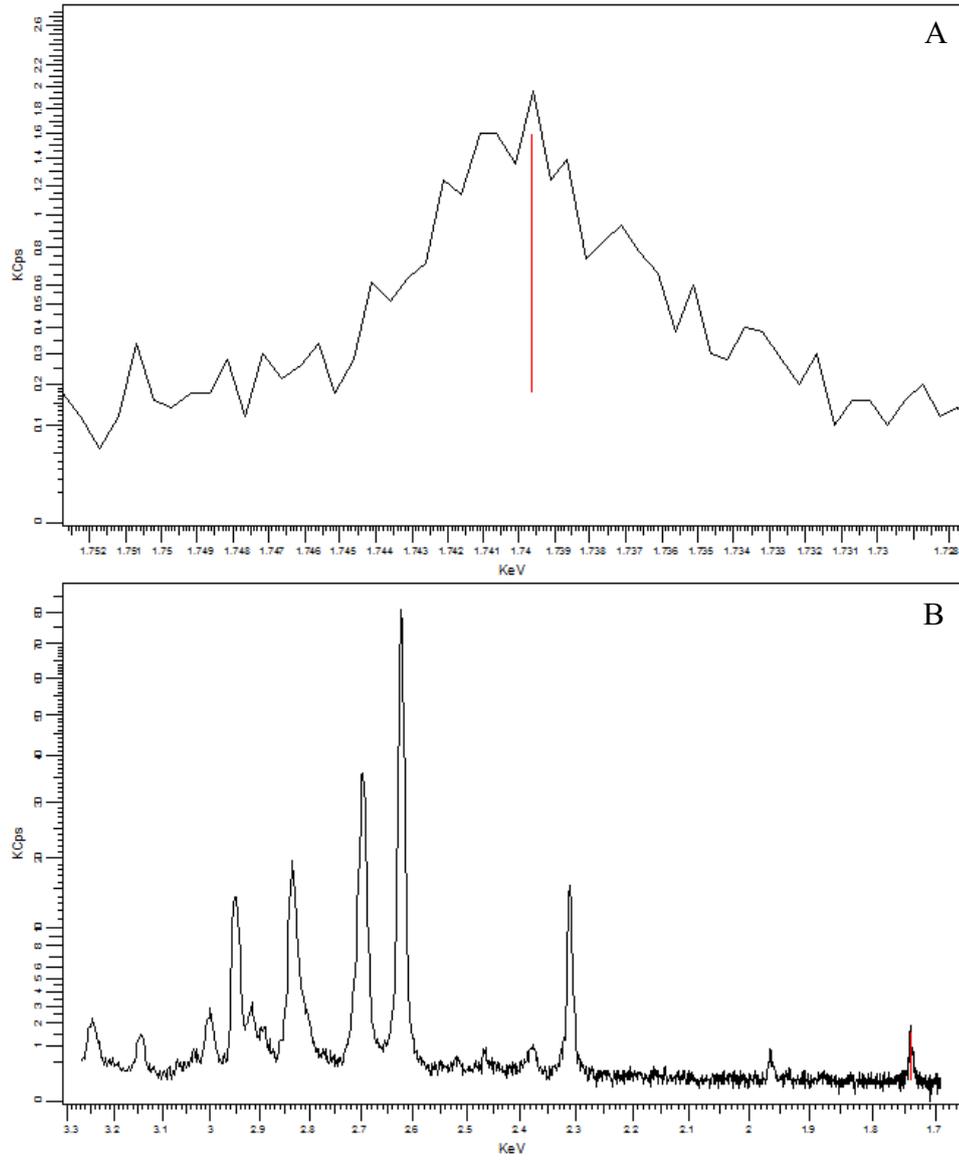


Figura B.14: Pico de detecção de Sm – A (com zoom), B (sem zoom)

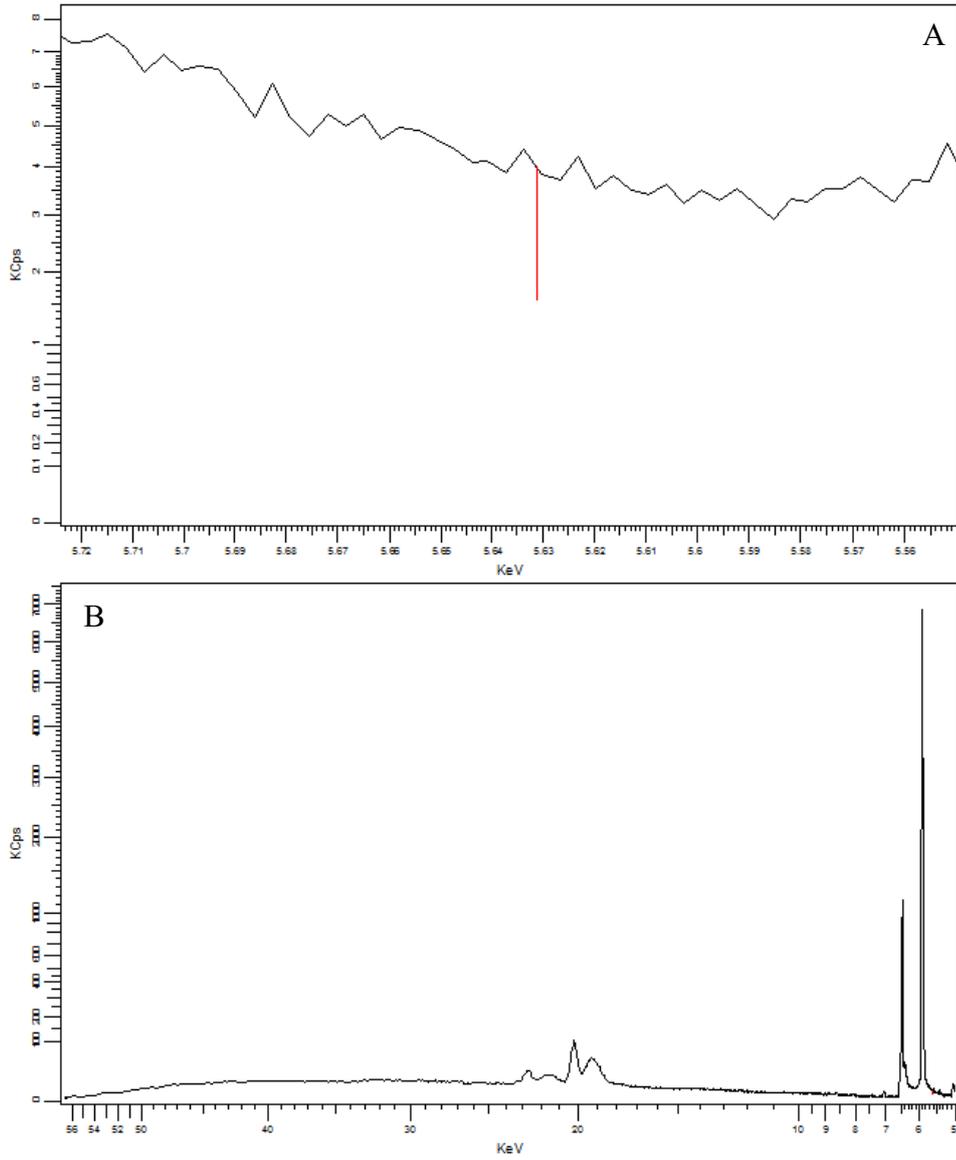
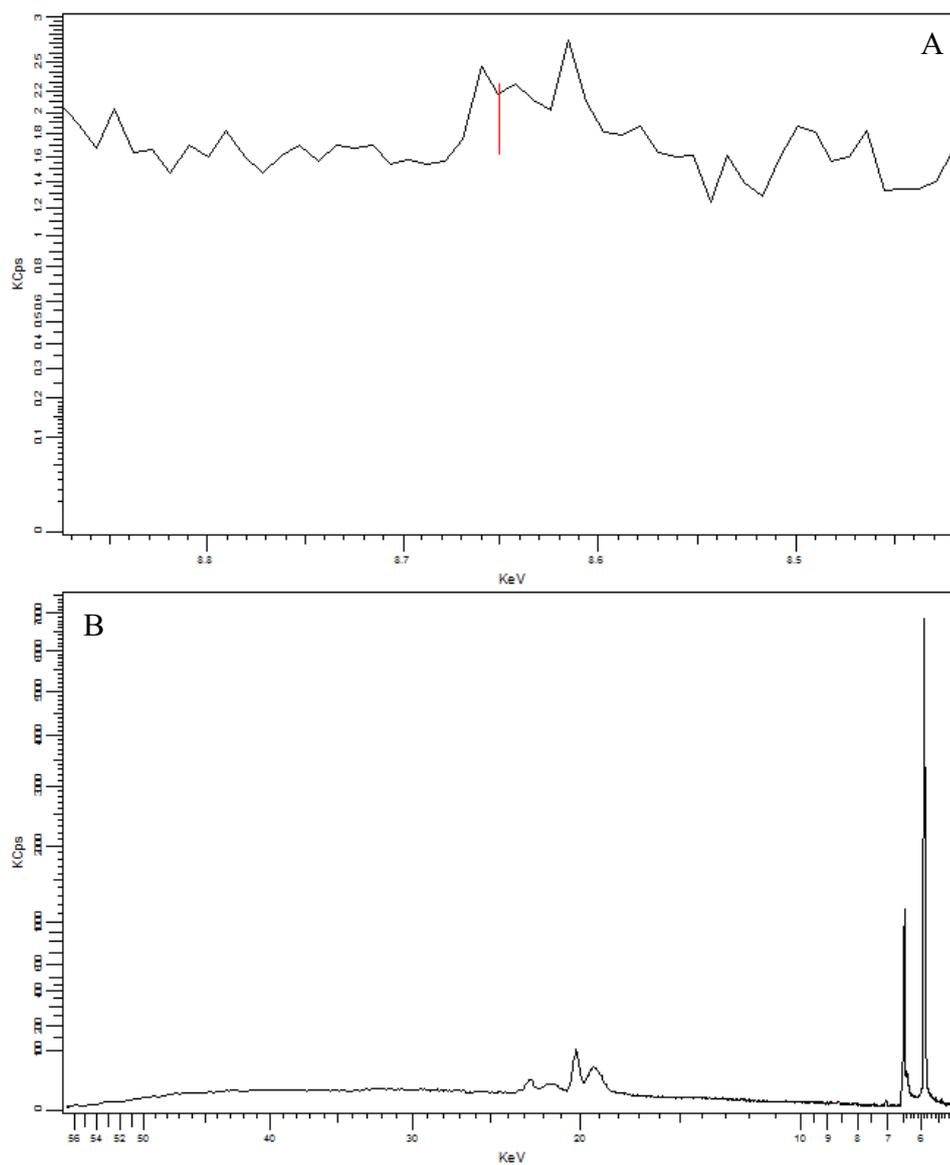


Figura B.15: Pico de detecção de Zn – A (com zoom), B (sem zoom)



ANEXO C – GRÁFICOS DE FRX DO MODELO CR2032

Figura C.1: Pico de detecção de Al – A (com zoom), B (sem zoom)

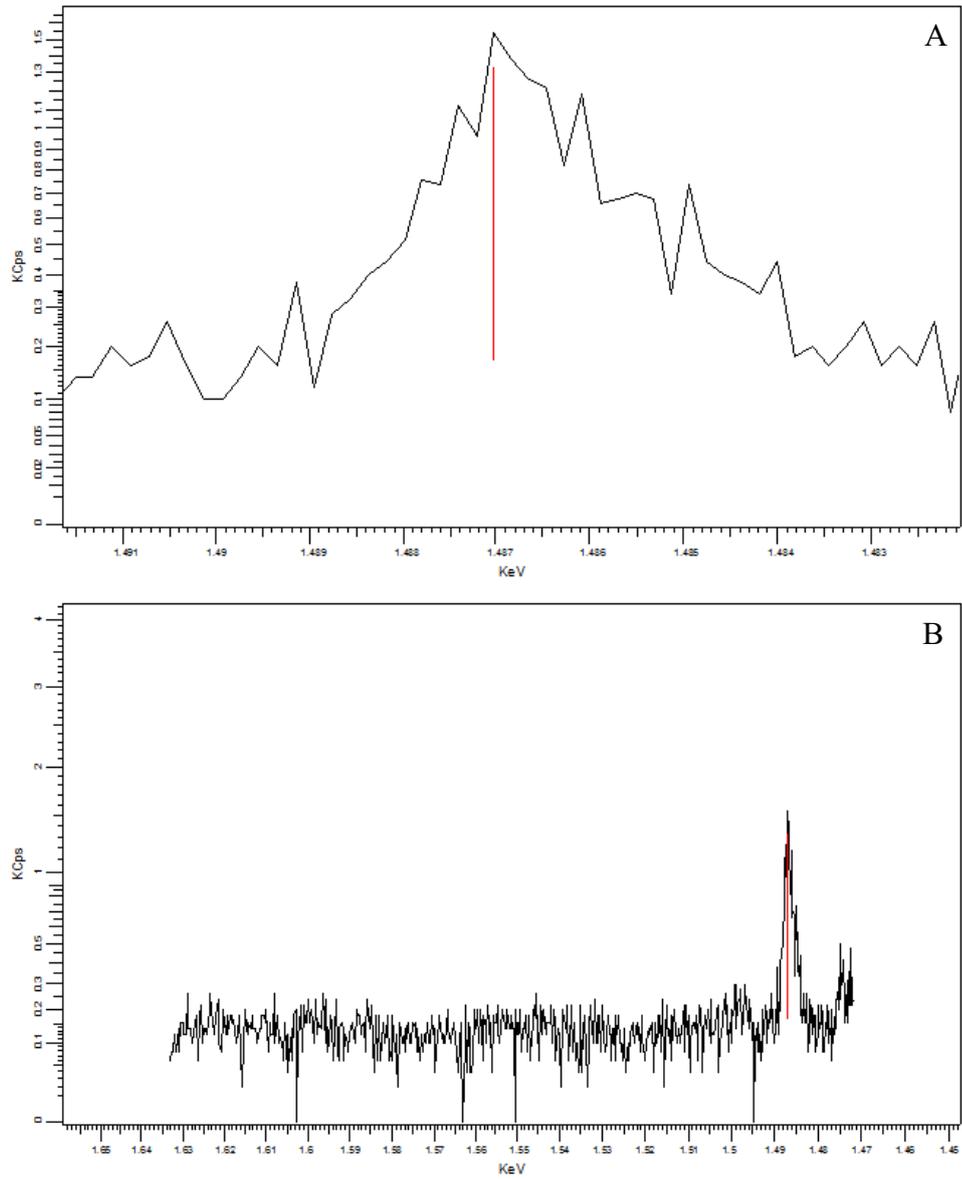


Figura C.2: Pico de detecção de As – A (com zoom), B (sem zoom)

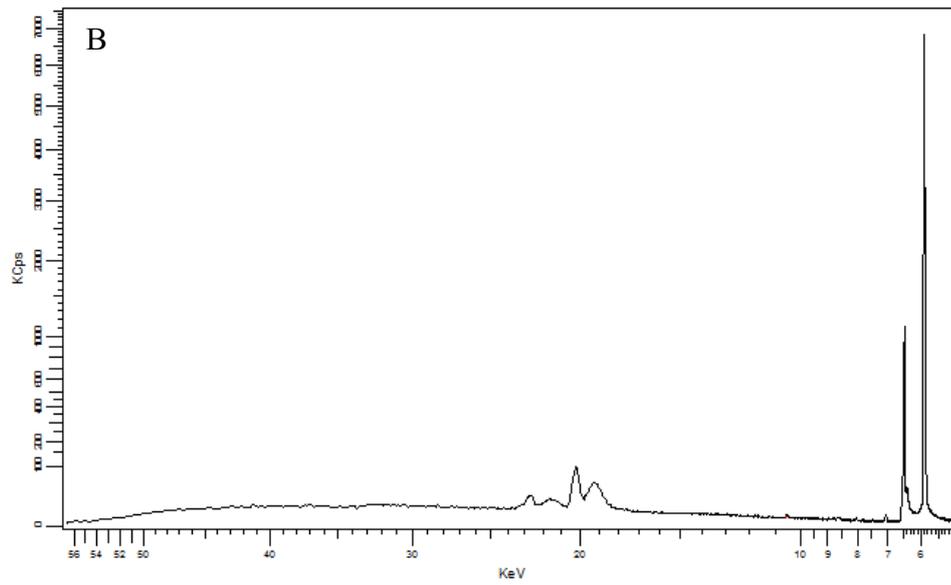
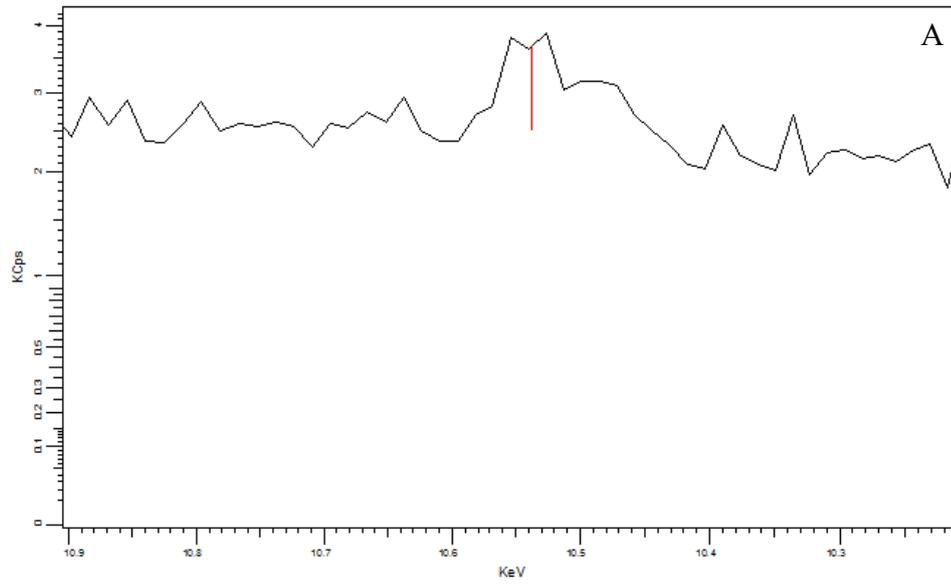


Figura C.3: Pico de detecção de Ca – A (com zoom), B (sem zoom)

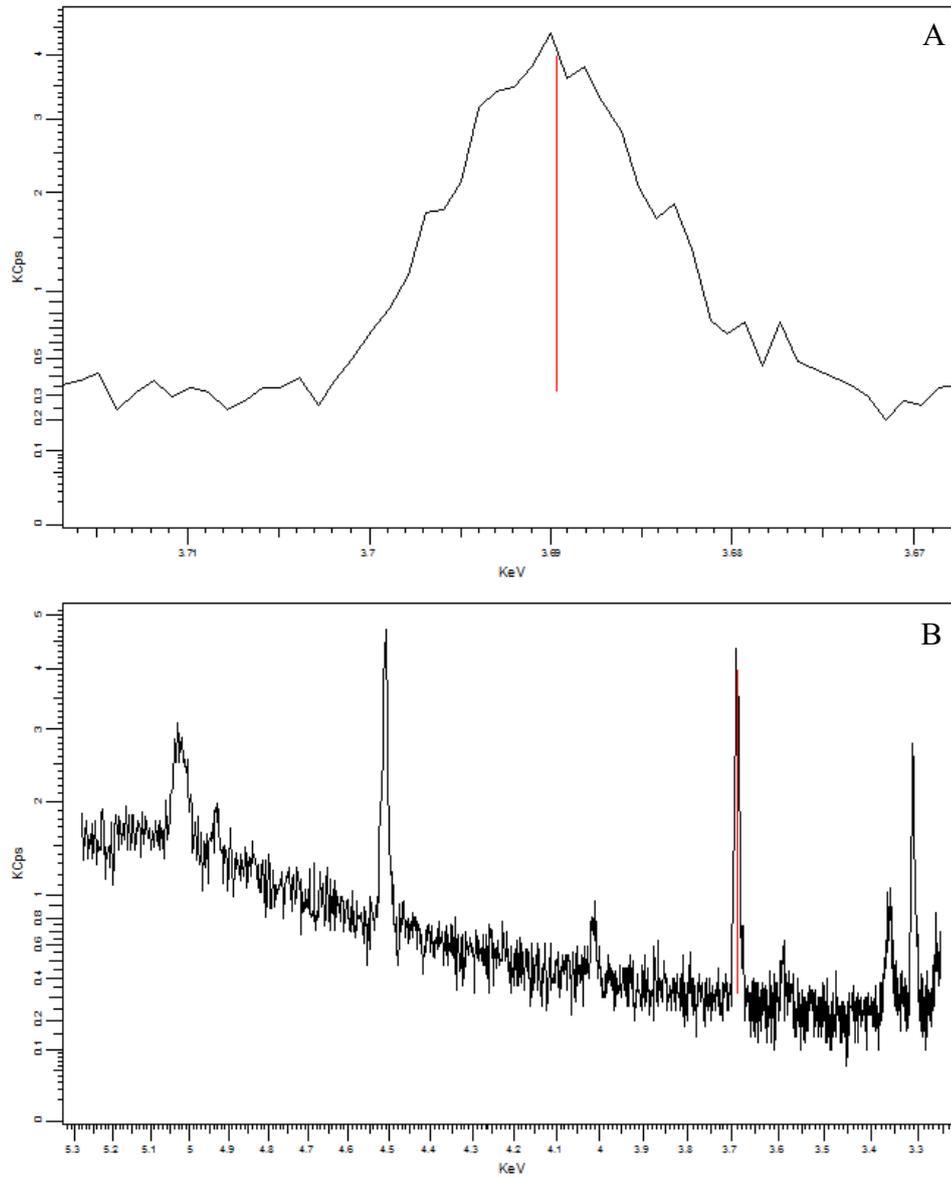


Figura C.4: Pico de detecção de Cl – A (com zoom), B (sem zoom)

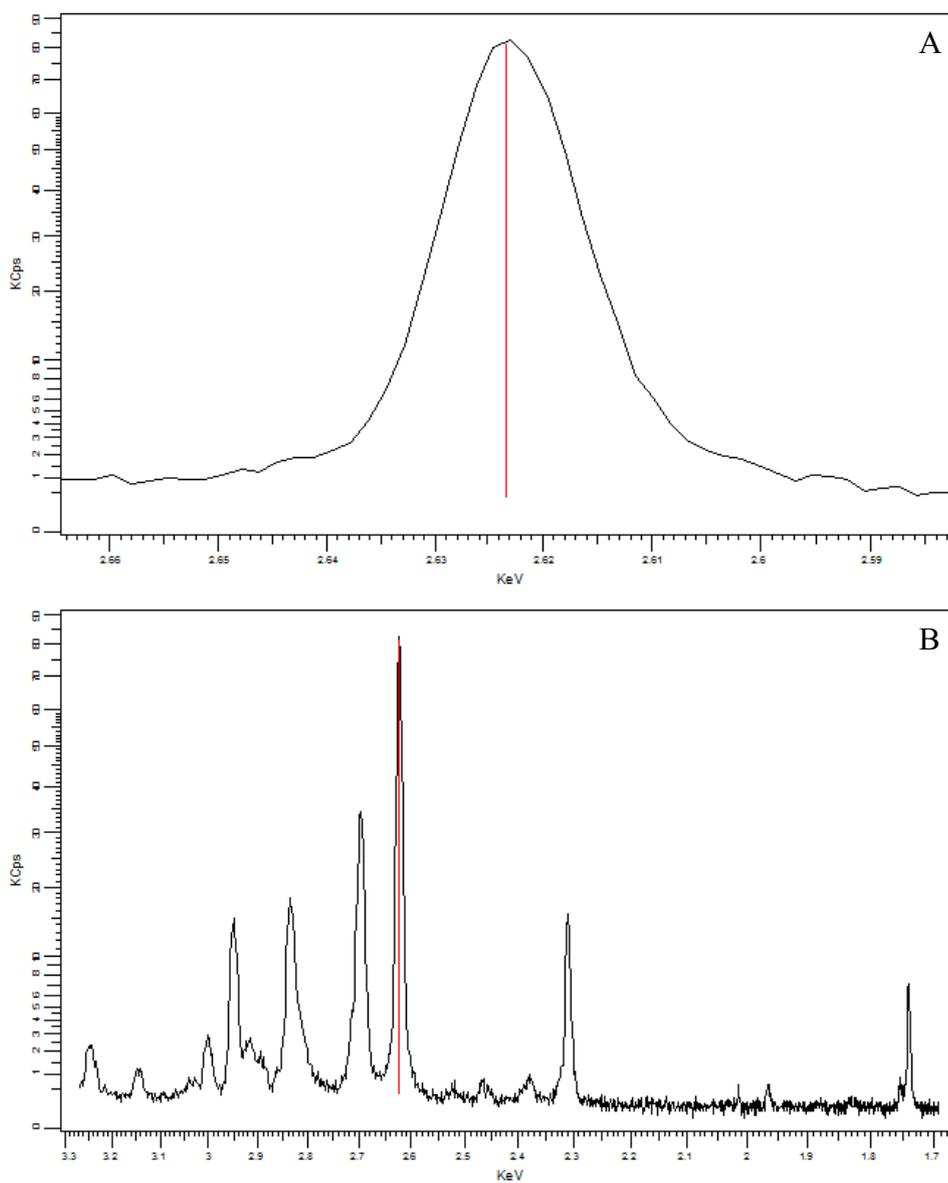


Figura C.5: Pico de detecção de Eu – A (com zoom), B (sem zoom)

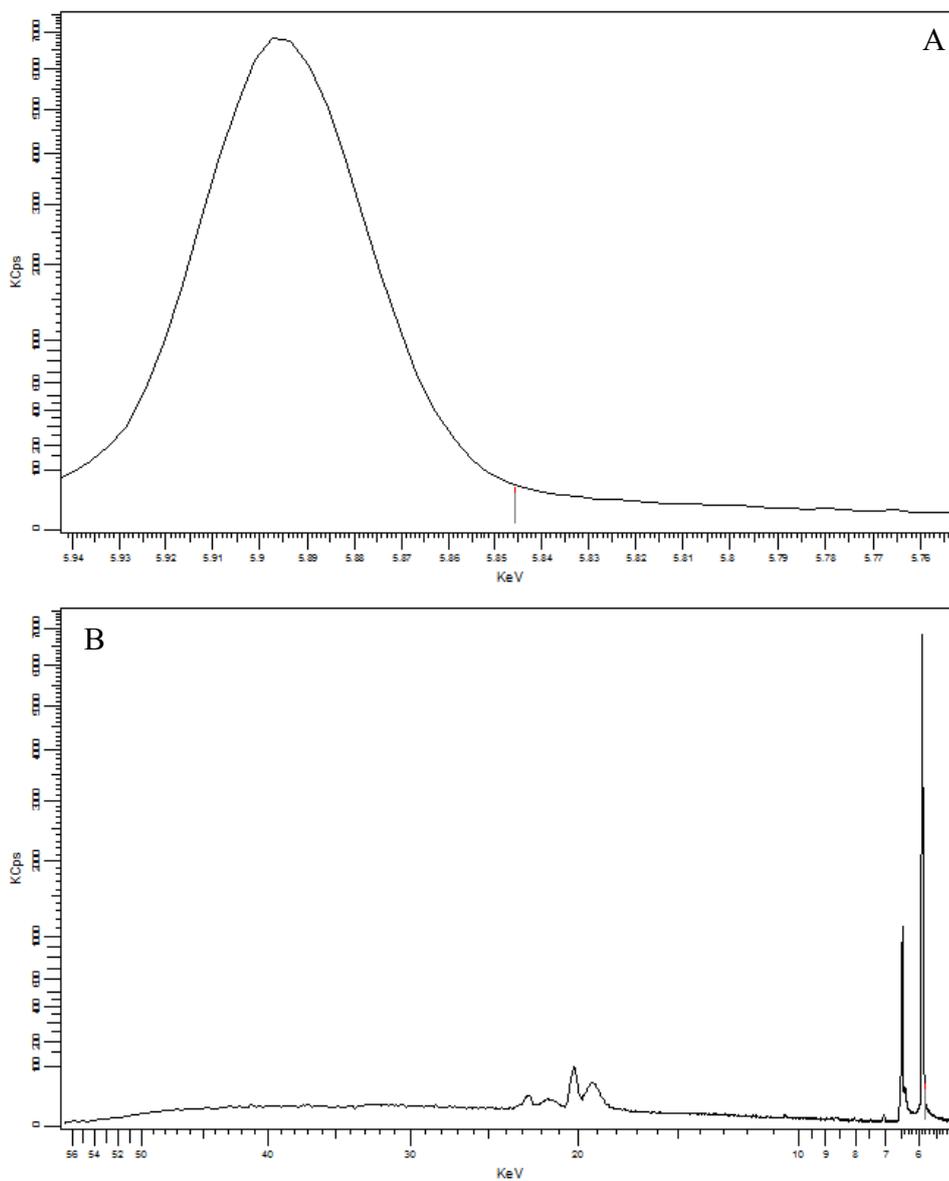


Figura C.6: Pico de detecção de Fe – A (com zoom), B (sem zoom)

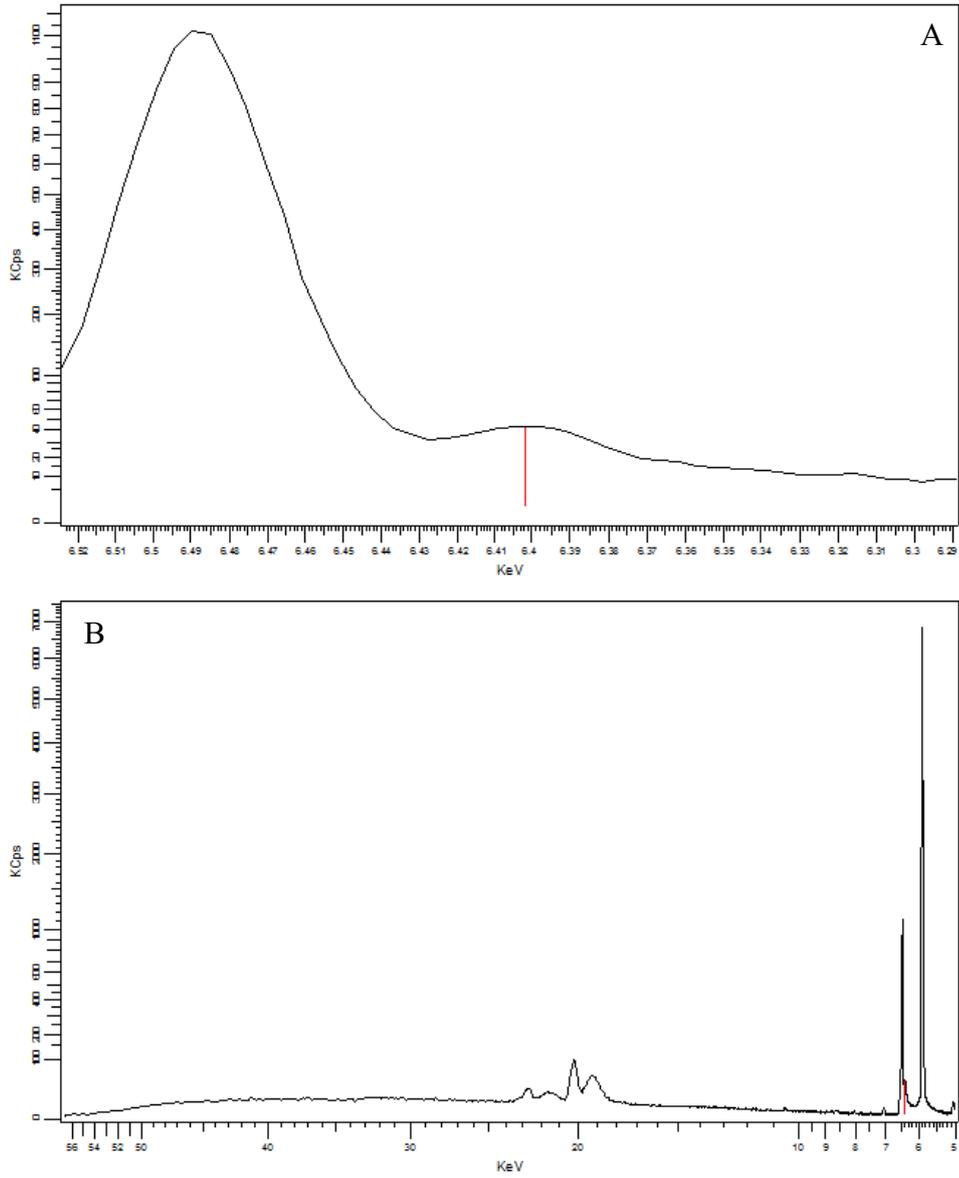


Figura C.7: Pico de detecção de K – A (com zoom), B (sem zoom)

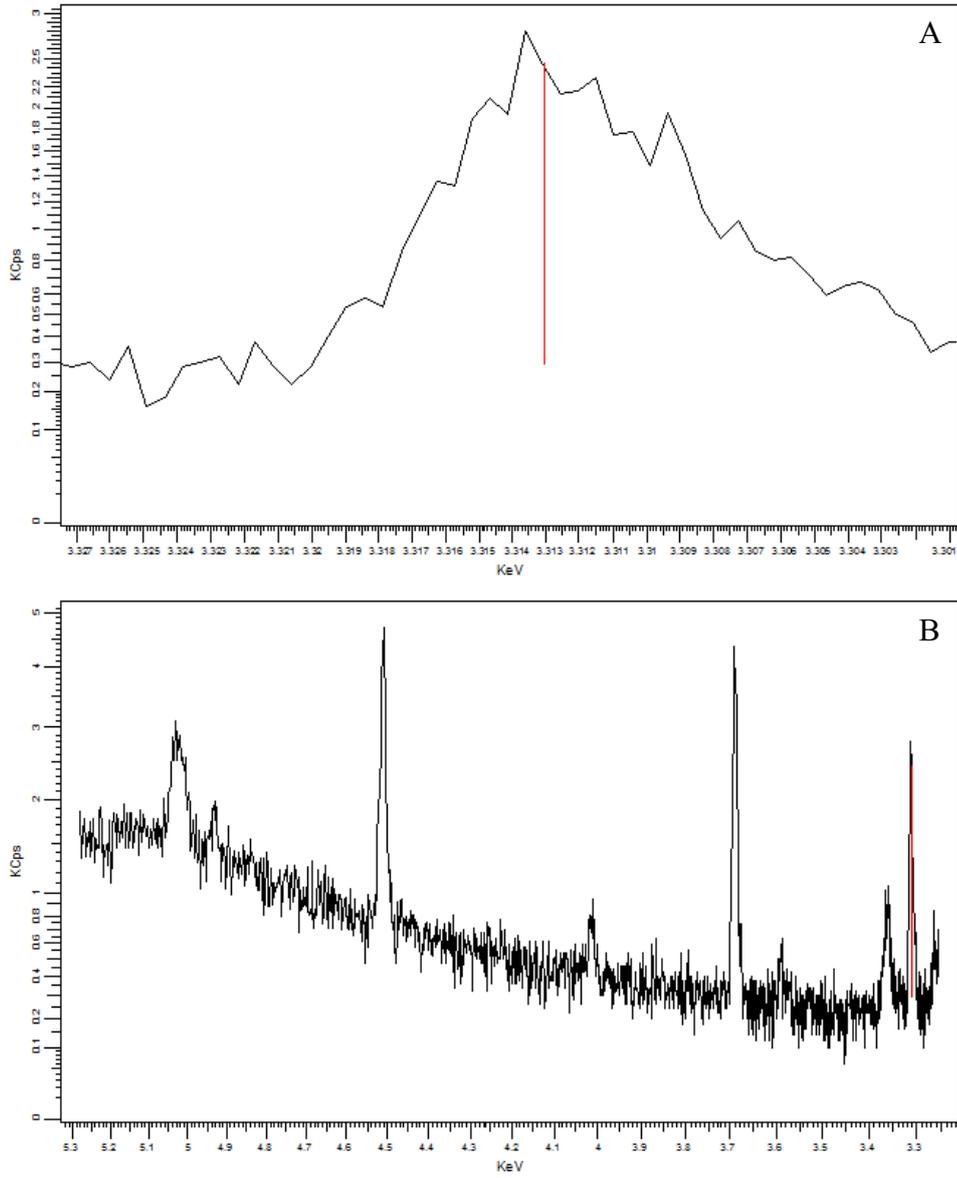


Figura C.8: Pico de detecção de Mg – A (com zoom), B (sem zoom)

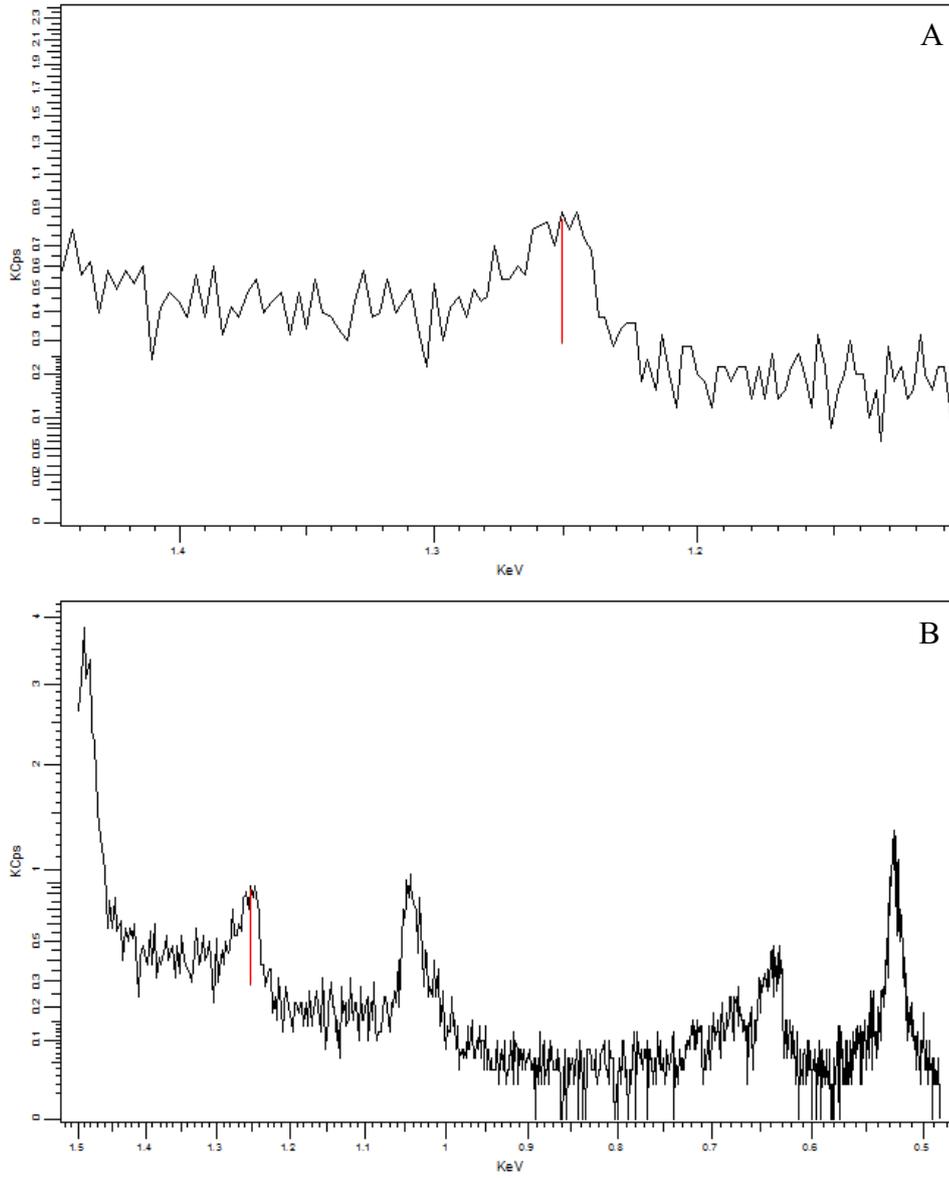


Figura C.9: Pico de detecção de Mn – A (com zoom), B (sem zoom)

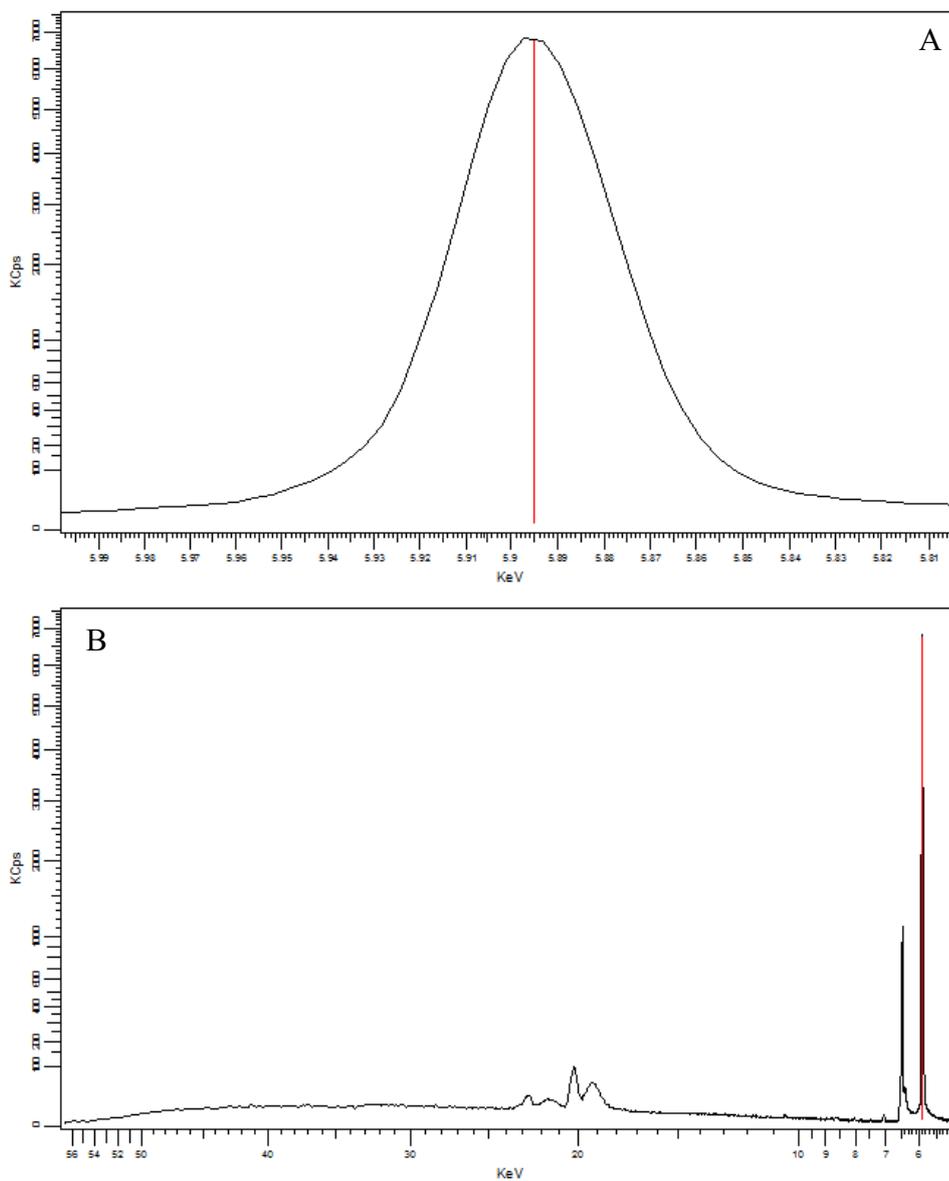


Figura C.10: Pico de detecção de Na – A (com zoom), B (sem zoom)

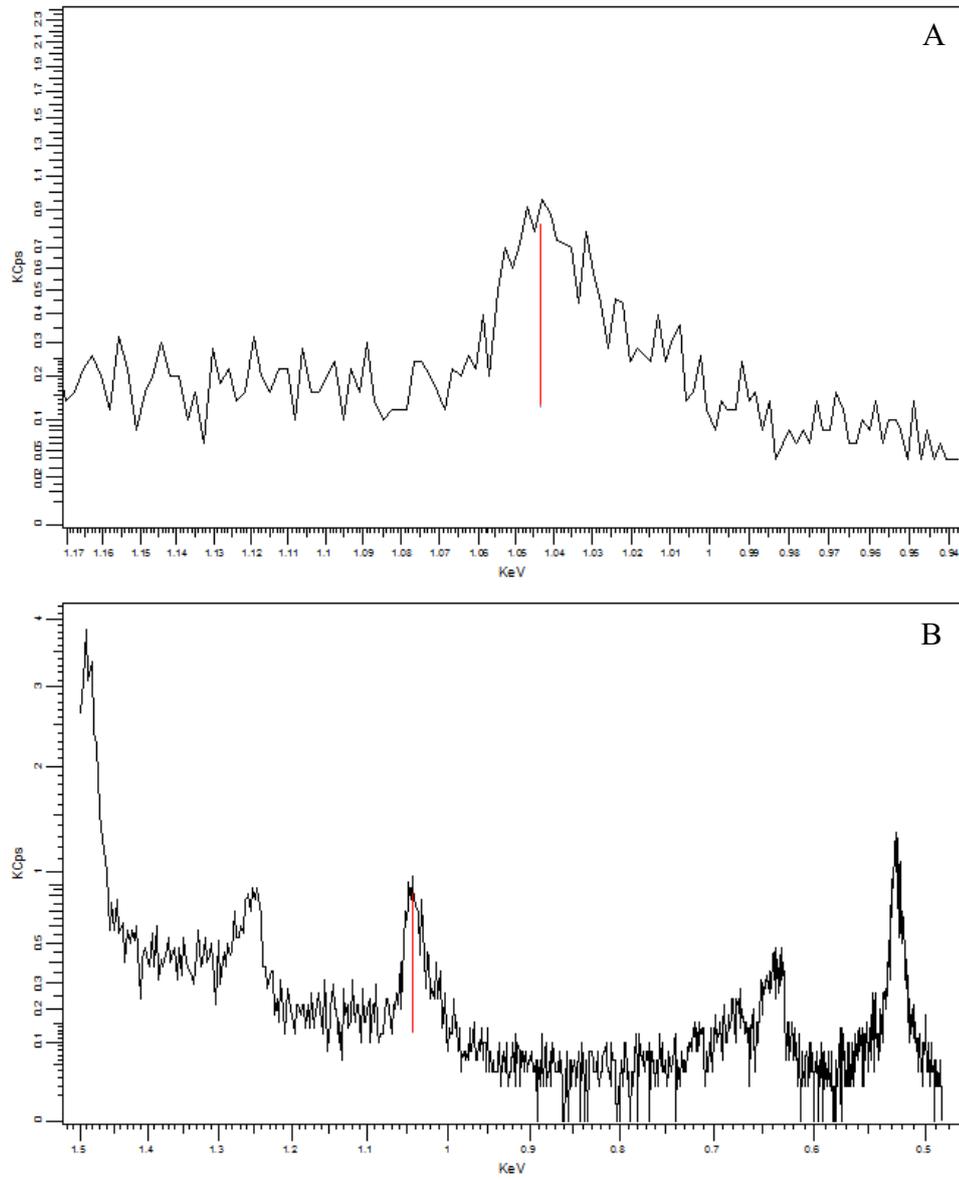


Figura C.11: Pico de detecção de P – A (com zoom), B (sem zoom)

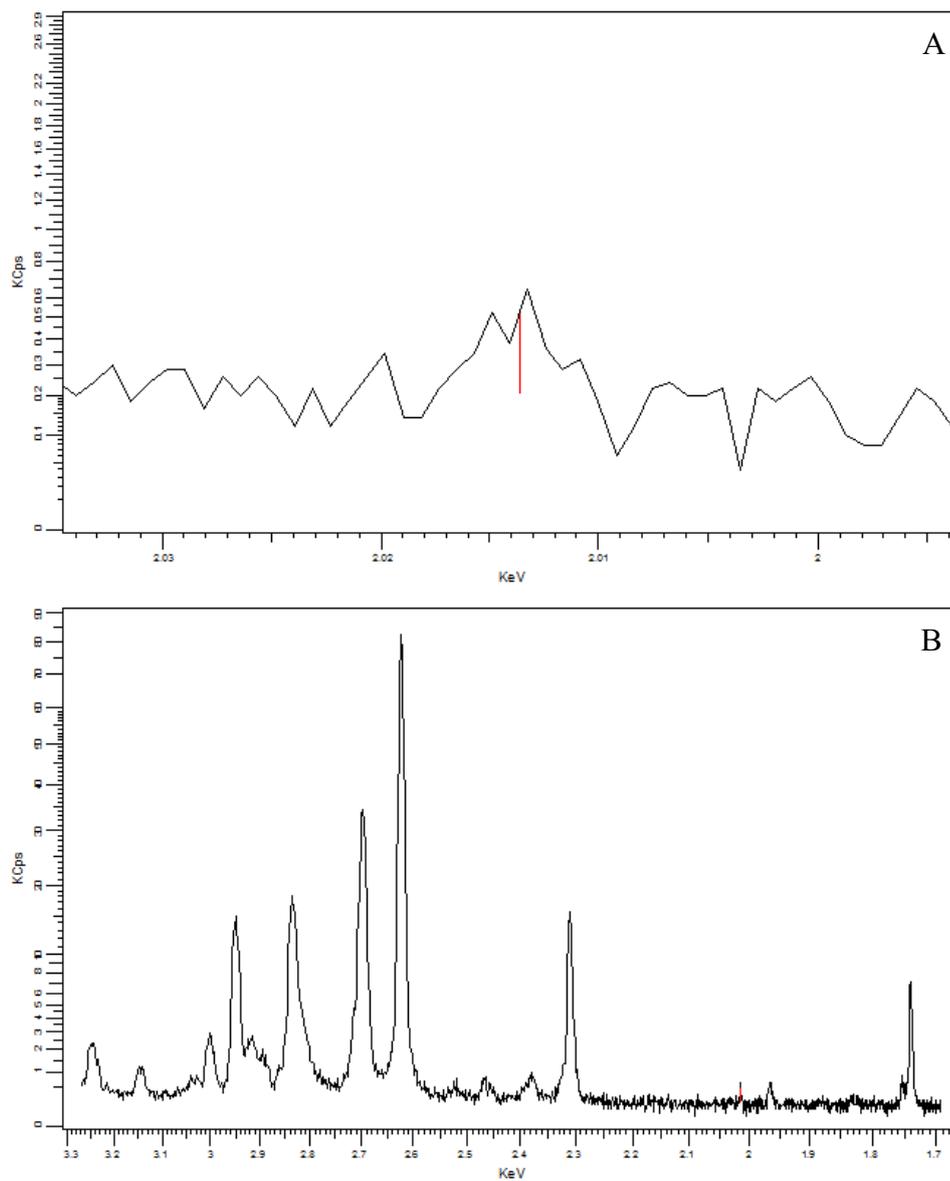


Figura C.12: Pico de detecção de S – A (com zoom), B (sem zoom)

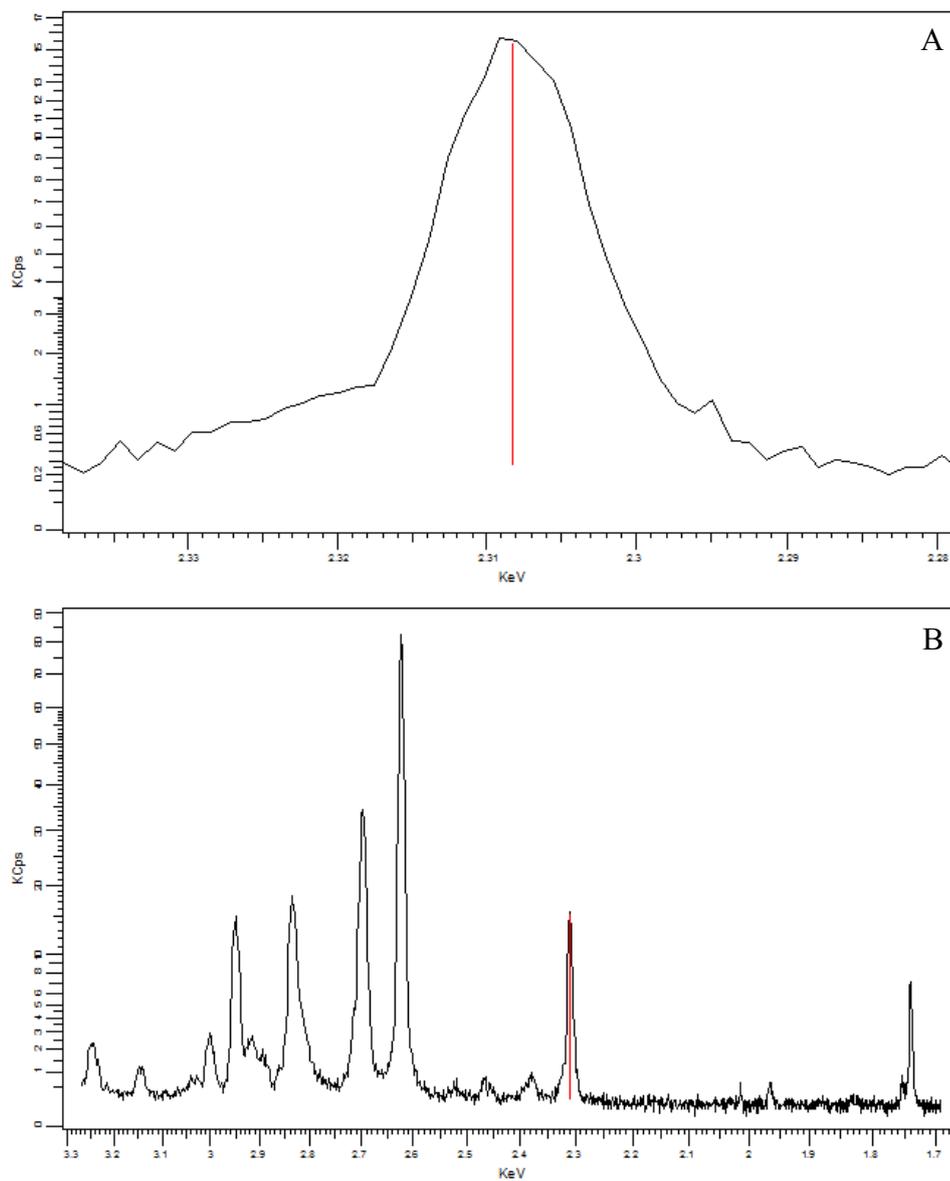


Figura C.13: Pico de detecção de Si – A (com zoom), B (sem zoom)

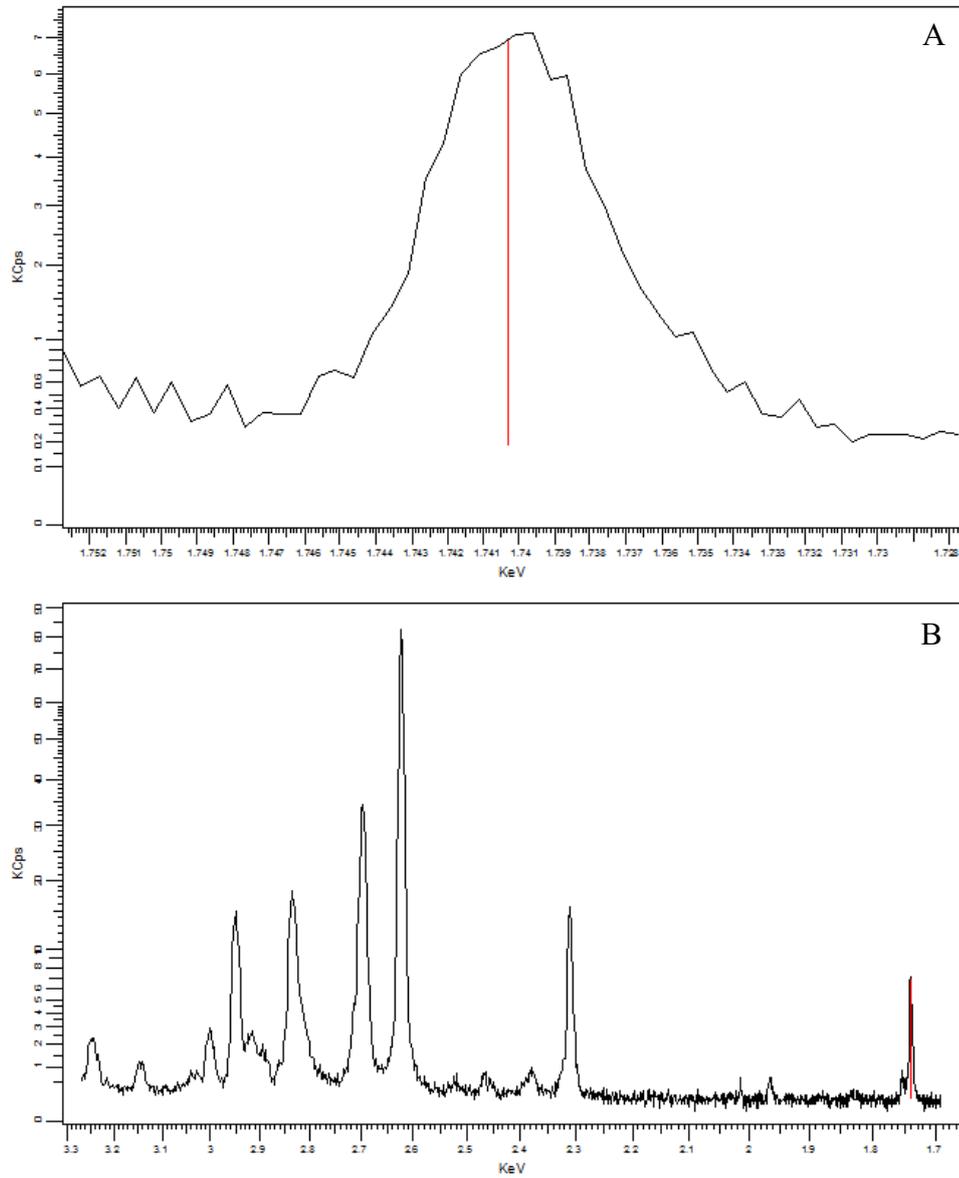


Figura C.14: Pico de detecção de Sm – A (com zoom), B (sem zoom)

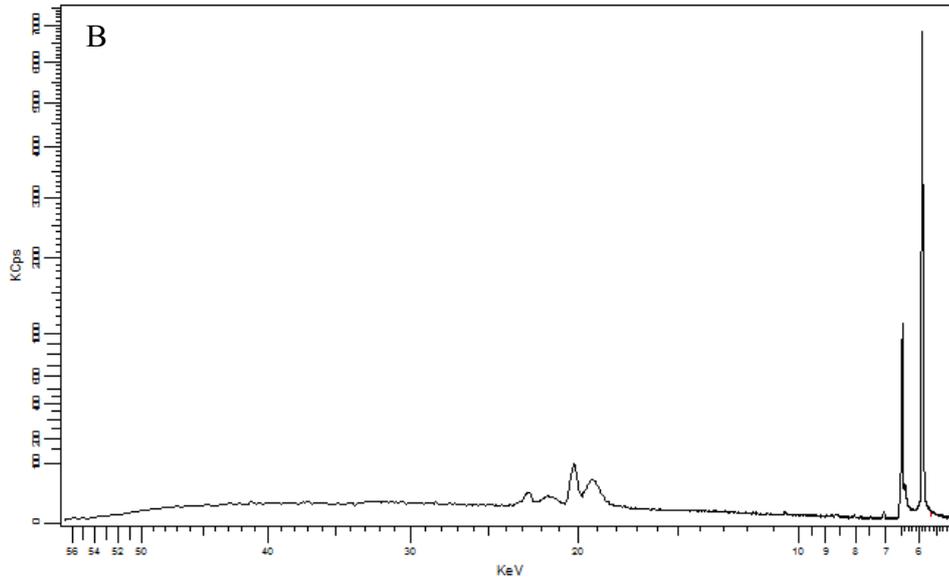
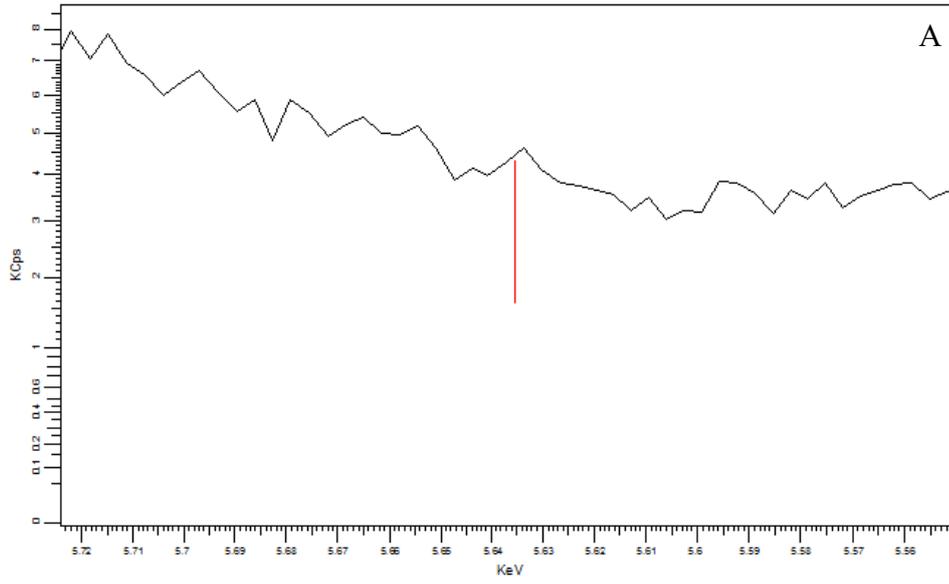


Figura C.15: Pico de detecção de Ti – A (com zoom), B (sem zoom)

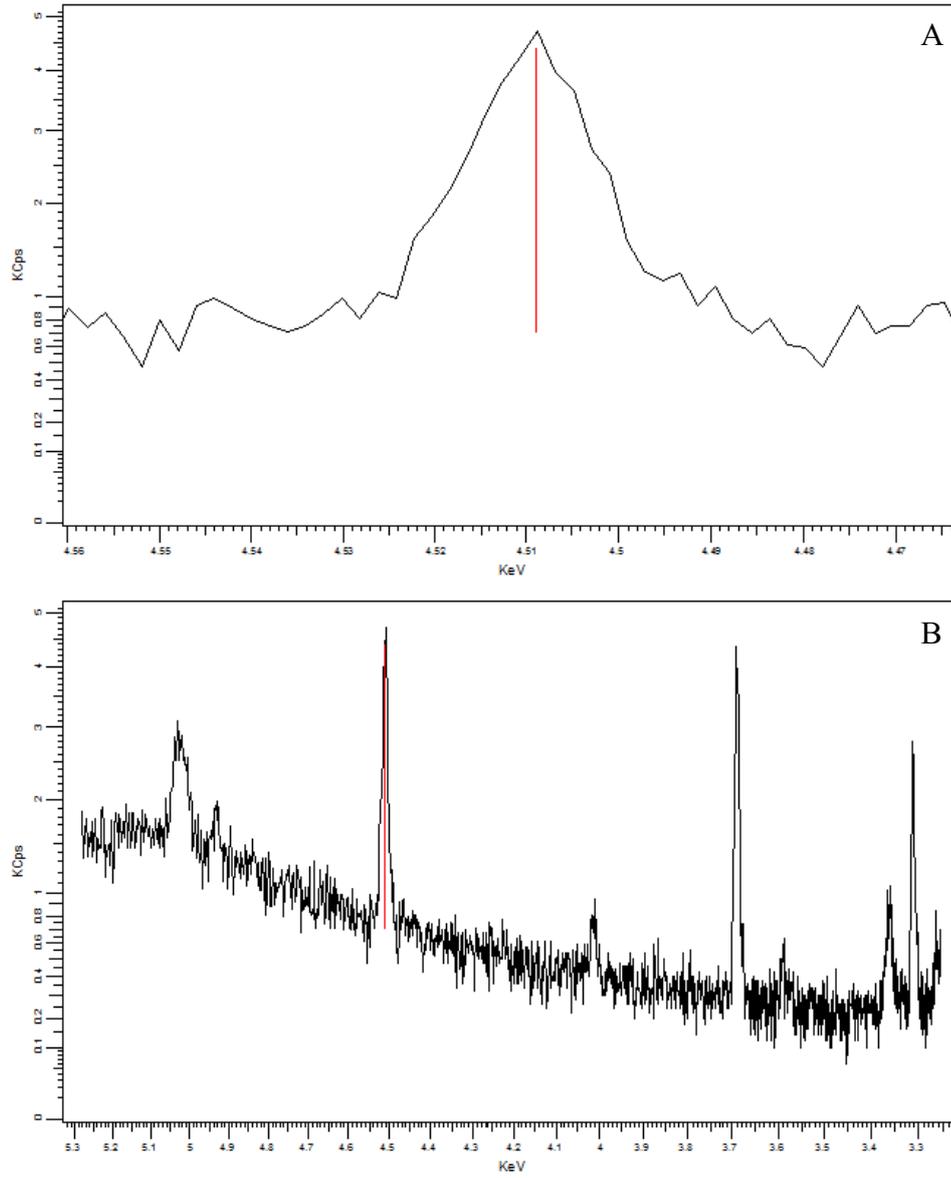


Figura C.16: Pico de detecção de Zn – A (com zoom), B (sem zoom)

