



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



JOYCE SILVA DE OLIVEIRA

**PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE LÍTIO E COBALTO DE BATERIAS DE
ÍONS DE LÍTIO POR LIXIVIAÇÃO EMPREGANDO BIOLIXIVIAÇÃO E
ULTRASSOM**

UBERLÂNDIA/MG - 2021

JOYCE SILVA DE OLIVEIRA

**PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE LÍTIO E COBALTO DE BATERIAS DE ÍONS
DE LÍTIO POR LIXIVIAÇÃO USANDO ULTRASSOM E POR BIOLIXIVIAÇÃO**

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

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientadora: Miriam Maria de Resende

Coorientadora: Juliana Ferreira de Souza

UBERLÂNDIA/MG - 2021

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

O48 Oliveira, Joyce Silva de, 1995-
2021 Processo de recuperação de Lítio e Cobalto de baterias de íons de Lítio por lixiviação usando ultrassom e por biolixiviação [recurso eletrônico] / Joyce Silva de Oliveira. - 2021.

Orientadora: Miriam Maria de Resende.
Coorientadora: Juliana de Souza Ferreira.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.311>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Resende, Miriam Maria de, 1971-, (Orient.). II. Ferreira, Juliana de Souza, 1975-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

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:	Dissertação de Mestrado, 10/2021, PPGEQ				
Data:	30 de junho 2021	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	11:35
Matrícula do Discente:	11912EQU006				
Nome do Discente:	Joyce Silva de Oliveira				
Título do Trabalho:	Processo de recuperação de lítio e cobalto de bactérias de íons de lítio por lixiviação usando ultrassom e por biolixiviação				
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: Janaína Fischer - ICEG/UPF; Patrícia Angélica Vieira - FEQU/UFU; Fabiana Regina Xavier Batista - PPGEQ/UFU; Juliana de Souza Ferreira - PPGEQ/UFU, coordenadora 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 o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

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 30/06/2021, às 11:32, 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 **Fabiana Regina Xavier Batista, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/06/2021, às 11:33, 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) do Magistério Superior**, em 30/06/2021, às 11:33, 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 **Patricia Angelica Vieira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/06/2021, às 11:33, 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 **Janaína Fischer, Usuário Externo**, em 30/06/2021, às 11:34, 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 **2866036** e o código CRC **2C1D08AE**.

Dedico este trabalho às mães que a vida me deu:
Mainha, Voinha, Dayana e Lore. Vocês são
meus melhores exemplos de amor,
generosidade, coragem e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Universo e à Natureza por me concederem o dom da vida, por me colocarem nesse caminho e me concederem a força necessária para não desistir do meu propósito.

À minha família que sempre acreditou em mim e me incentivou a ir em frente. Em especial à minha mainha, minha voinha, meus irmãos, minha mãe Lore, meus sobrinhos amados e aos meus tios e primos que foram meu ponto de apoio no fim dessa jornada.

À minha querida irmã Dayana, meu exemplo de mãe, irmã, amiga, coragem, força, criatividade, amor e resiliência. Minha fonte de inspiração em momentos de luta e com quem eu quero sempre festejar as alegrias da vida.

Às minhas professoras orientadoras, em especial à Juliana que me guiou, me entendeu, me divertiu, me ajudou e me orientou tão cuidadosamente. Com certeza esse trabalho é um fruto da sua dedicação e amor.

Aos companheiros de Núcleo de Processos Biotecnológicos (NUCBIO): Carla, Thales, Arthur, Guilherme, Marília, Flávia e Fernanda, meu muito obrigada por toda ajuda e inspiração nos momentos de laboratório.

À Andressinha e Ádila vocês foram minha família em Udi, me fizeram enxergar coisas boas em meio à tempestade. Obrigada por tudo, amo vocês.

Aos amigos que Uberlândia me presenteou Jéssica, Arthurzinho, Nath, Thabata, Grazi, Isa.

A todo o CVU por ter me mostrado o poder que o voluntariado tem na mudança do mundo.

Aos meus amigos mais que queridos Eriquinha, Marcinha, Vavá, Mari, Glícia, Rich, Débs, Gerônimo, Jhon. Vocês me acompanham, me divertem, me incentivam e me inspiram. Muito obrigada. Sou muito orgulhosa da nossa amizade e amo muito vocês.

À minha psicóloga Mariana por ter me ensinado tanto sobre mim mesma e ter me ajudado a passar por várias fases desse mestrado. Muito obrigada!

Ao meu Alienígena favorito, que me fez ver a vida de outro ângulo e por quem eu me apaixono todos os dias.

A todos que me ajudaram, incentivaram, choraram e sorriram comigo algum dia, o meu muito obrigada. Afinal, citando Chris McCandless, “felicidade só é real quando compartilhada” e eu tenho a sorte de ter partilhado muito com vocês.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida durante os anos do curso, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) por permitir e proporcionar a realização dessa pesquisa.

"As leis da natureza são dadas, não nos cabe criá-las ou modificá-las. Temos de agir de forma benéfica para todos os participantes, todos os atingidos, de modo a voltarmos a ser considerados seres úteis e bem-vindos no sistema" (Ernst Götsch).

RESUMO

As baterias de íons de lítio (LI-ion) são dispositivos de armazenamento de energia utilizados em equipamentos eletrônicos e com a constante inovação desses dispositivos, há aumento da geração de resíduos descartados. A ausência de gestão no descarte dessas baterias pode causar transtornos ambientais e de saúde pública. A reciclagem aparece nesse cenário para promover o fechamento do ciclo de produção. Porém, as metodologias de recuperação precisam ser baseadas em processos menos poluentes. A motivação desse estudo foi avaliar a recuperação de metais de baterias de lítio (Li), através do estudo do efeito da sonicação no processo de lixiviação usando meio composto de mistura de ácido sulfúrico (1,25 M) com meio efluente de fermentação por consórcio microbiano, rico em ácidos orgânicos (0,75M). Investigou-se também o potencial do *P. oxalicum* e do consórcio microbiano anaeróbico nos processos de biolixiviação para a recuperação de Li e Co. As amostras empregadas foram eletrodos extraídos de baterias de íons de lítio, que anteriormente haviam passado por processos de descarga, desmantelamento, moagem, peneiramento e caracterização físico-química. Além da biolixiviação, ensaios de adaptação foram conduzidos com o fungo *Penicillium oxalicum* e o consórcio microbiano anaeróbico a doses crescentes de amostras dos eletrodos de LI-ion. A fonte de carbono utilizada nos testes de biolixiviação foi a lactose proveniente do permeado de soro de leite (PSL) em pó, que é um subproduto resultante da produção de queijos e outros produtos lácteos. As análises utilizadas para o acompanhamento dos experimentos foram as medidas do potencial hidrogeniônico (pH), concentração celular por gravimetria e contagem de células inicial em câmara de Neubauer (para o fungo), concentração de açúcares por DNS e teor de metais por espectroscopia de absorção em chama (EAAC), Fluorescência de Raios-X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A biolixiviação com *P. oxalicum* promoveu um percentual de recuperação de até 73,7% de lítio e na biolixiviação com consórcio microbiano de até 77,6% de lítio. No ensaio de adaptação com o *P. oxalicum* a recuperação máxima foi de 63,3% para o Li e 54,3% para o Co. Na adaptação com o consórcio microbiano o percentual de recuperação do lítio máxima foi de 98,0%. Os resultados mostraram que o estudo destes microrganismos na biolixiviação foram promissores. Com relação a lixiviação sob sonicação, os experimentos realizados nos intervalos de tempo (1 h a 5h) e de temperatura (60 °C e 80 °C), indicam que tempos consideravelmente superiores devem ser testados.

Palavras-chave: Baterias de íons de lítio. Biolixiviação. Lixiviação. Consórcio microbiano. *Penicillium oxalicum*.

ABSTRACT

Lithium-ion batteries (LIBs) are energy storage devices used in electronic equipment and with the constant innovation of these devices, there is an increase in the generation of discarded waste. The lack of management in the disposal of these batteries can cause environmental and public health disorders. Recycling appears in this scenario to promote the closure of the production cycle. However, recovery methodologies need to be based on less polluting processes. The motivation of this study was to evaluate the recovery of metals from lithium (Li) batteries, through the study of the effect of sonication in the leaching process using a medium composed of a mixture of sulfuric acid (1.25 M) with an effluent medium of fermentation by consortium microbial, rich in organic acids (0.75M). The potential of *Penicillium oxalicum* and the anaerobic microbial consortium in bioleaching processes for the recovery of Li and Co was also investigated. The samples used were electrodes extracted from lithium-ion batteries, which had previously gone through discharge, dismantling, grinding, sieving and physical-chemical characterization processes. In addition to bioleaching, adaptation tests were conducted with the fungus *Penicillium oxalicum* and the anaerobic microbial consortium at increasing doses of samples from the LIBs electrodes. The carbon source used in the bioleaching tests was lactose from powdered whey permeate (WIP), which is a by-product resulting from the production of cheese and other dairy products. The analyzes used to monitor the experiments were measurements of the hydrogen ion potential (pH), cell concentration by gravimetry and initial cell count in a Neubauer chamber (for the fungus), sugar concentration by DNS and metal content by absorption spectroscopy (EAAC), X-Ray Fluorescence (FRX) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Bioleaching with *P. oxalicum* promoted a recovery percentage of up to 73.7% of lithium and in bioleaching with microbial consortium of up to 77.6% of lithium. In the adaptation test with *P. oxalicum* the maximum recovery was 63.3% for Li and 54.3% for Co. In adaptation with the microbial consortium, the percentage of maximum lithium recovery was 98.0%. The results showed that the study of these microorganisms in bioleaching was promising. With regard to leaching under sonication, the experiments carried out in the time intervals (1 h to 5 h) and temperature (60 °C and 80 °C), indicate that considerably higher times should be tested.

Keywords: Lithium-ion batteries. Bioleaching. Leaching. Microbial consortium. *Penicillium oxalicum*.

LISTA DE SIGLAS

BFRs – Retardadores de Chama Bromados
EAAC – Espectroscopia de Absorbância Atômica de Chama
ETE – Estação de Tratamento de Efluentes
FRX – Fluorescência de Raios-X
HPLC – High Performance Liquid Chromatography
Li-ion - Baterias de íons de lítio
LIBs - Lithium-ion Batteries
Nox – Número de oxidação
PBDEs – Éteres difenílicos Polibromados
PH – potencial hidrogeniônico
PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)
PSL – Permeado de Soro de Leite
REEE – Resíduos de Equipamentos Elétricos Eletrônicos
SV - Suspensos Voláteis
USDT – Departamento de Transportes dos EUA

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Composição da bateria de íons de lítio.	24
Figura 2 - Esquema geral do processo de reciclagem de baterias descartadas.....	29
Figura 3 - Consórcio microbiano anaeróbico cultivado em meio sintético com PSL.....	38
Figura 4 - Cultura pura de <i>P. oxalicum</i> cultivado em meio sólido de ágar-ágar.....	39
Figura 5 - Fluxograma das etapas realizadas na fase experimental.....	40
Figura 6 - Baterias em solução salina para o processo de descarga.	41
Figura 7 - a: Bateria com embalagem plástica; b: Carcaça metálica da bateria.	41
Figura 8 - a: Material anódico, material catódico e separador da bateria; b: Material catódico (fita de alumínio e óxido de lítio e cobalto); c: Material anódico (fita de cobre e grafite)	42
Figura 9 - a: Material catódico e anódico de bateria após diminuição de tamanho por tesoura; b: Pó de material catódico e anódico bateria após moagem e peneiramento.	43
Figura 10 - Sistema de digestão em água régia.	45
Figura 11 - a: Sistema de lixiviação por ultrassom; b: Balão de fundo chato e condensador utilizados na lixiviação por ultrassom.	46
Figura 12 - Esquema de adaptação gradual dos microrganismos aos metais da bateria.	49
Figura 13 - Sistema dos ensaios de adaptação do consórcio microbiano (Erlenmeyers envoltos em papel alumínio) e do <i>P. oxalicum</i> (Erlenmeyers sem papel alumínio) aos metais Li e Co presentes nas baterias.....	49
Figura 14 - Pó de bateria de íon de lítio obtida por diminuição dos materiais catódico e anódico presentes na bateria.....	54
Figura 15 - Microfotografia da amostra de pó de bateria antes da lixiviação com magnificação de 20.000 vezes.	56
Figura 16 - Valores de pH do pó de bateria diluído em água deionizada após 24 h de agitação a 110 rpm e em meio com dextrose (100g/L) após agitação (110 rpm) por 18 h e 4 dias versus razão sólido/líquido do pó de bateria.....	60
Figura 17 - Valores do consumo de açúcar (g/L) versus razão sólido/líquido (g/L) da amostra do pó de bateria após 4 dias de biolixiviação do <i>P. oxalicum</i>	61
Figura 18 - Valores da concentração celular (g/L) do <i>P. oxalicum</i> versus razão sólido/líquido (g/L) da amostra do pó de bateria após 4 dias de biolixiviação.	62
Figura 19 - Valores de pH do pó de bateria diluído em água deionizada após 24 h de agitação a 110 rpm e em meio com PSL (100 g/L) após agitação (110 rpm) por 24 h e 4 d versus razão sólido/líquido do pó de bateria.	64

Figura 20 - Valores do consumo de açúcar (g/L) versus razão sólido/líquido (g/L) da amostra do pó de bateria após 4 dias de biolixiviação do <i>P. oxalicum</i>	65
Figura 21 - Microfotografia do pó de bateria:(a) Não lixiviado; Após lixiviação por ultrassom: (b) Ensaio 1: 80 °C; 60 min; 10 g/L; (c) Ensaio 2: 60 °C; 180 min; 10 g/L; (d) Ensaio 3: 80 °C; 60 min; 30 g/L; (e) Ensaio 4: 60 °C; 180 min; 30 g/L.	68
Figura 22 - Valores de consumo de açúcar (g/L), de concentração celular (g/L) e pH da biolixiviação do <i>P. oxalicum</i> em meio rico em PSL (100 g/L) na presença da amostra do pó de baterias (20 g/L) versus tempo (dias).	70
Figura 23 - Valores de consumo de açúcar (g/L), concentração celular (g/L) e pH da biolixiviação do consórcio microbiano em meio rico em PSL na presença da amostra do pó de baterias (35 g/L) versus tempo (dias).	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do meio híbrido para manutenção do consórcio microbiano	43
Tabela 2 - Composição do meio basal para manutenção do <i>P. oxalicum</i>	44
Tabela 3 - Quantidade do metal na amostra (%) determinado por Espectrofotometria de Absorção Atômica em Chama (EAAC)	55
Tabela 4 - Análise de FRX realizada na amostra de bateria antes da lixiviação	57
Tabela 5 - Valores de pH do pó de bateria diluído em água deionizada após 24 h em agitação a 110 rpm.....	58
Tabela 6 - Valores de pH da bateria (diferentes concentrações) diluída em água deionizada após 24 h de agitação a 110 rpm e em meio com dextrose (100g/L) após agitação (110 rpm) por 18 h e 4 d.	59
Tabela 7 - Valores de Consumo de açúcar, concentração celular e recuperação dos metais Li e Cu após 4 dias biolixiviação do <i>P. oxalicum</i> em meio rico em dextrose na presença da amostra do pó de baterias (diferentes razões sólido/líquido).	60
Tabela 8 - Valores de pH da bateria (diferentes concentrações) em água deionizada após 24 h de agitação a 110 rpm e em meio com PSL (100 g/L) após agitação (110 rpm) por 24 h e 4 d	63
Tabela 9 - Percentual de recuperação dos metais Cu, Co e Li na lixiviação com consórcio microbiano por ultrassom, variando a temperatura, o tempo e a razão sólido/líquido.....	66
Tabela 10 - Valores de concentração de açúcar, concentração celular, pH e recuperação dos metais Li e Cu e Co durante 27 dias de biolixiviação do consórcio microbiano em meio rico em PSL na presença da amostra do pó de baterias (35g/L).....	72
Tabela 11 – Valores de pH, concentração celular e concentração de açúcar na adaptação seriada com <i>P. oxalicum</i> em presença do pó de bateria (5 g/L, 10 g/L e 15 g/L).....	74
Tabela 12 - Resumo dos valores de pH, concentração celular, concentração de açúcar e recuperação dos metais Li, Co e Cu (%) na adaptação seriada com <i>P. oxalicum</i> em presença do pó de bateria (5 g/L e 15 g/L).....	75
Tabela 13 - Valores de pH, concentração celular e concentração de açúcar na adaptação seriada com consórcio microbiano em presença do pó de bateria (5 g/L, 10 g/L).	76
Tabela 14 - Resumo dos valores de pH, concentração celular, concentração de açúcar e recuperação dos metais Li, Co e Cu (%) na adaptação seriada com consórcio microbiano em presença do pó de bateria (5 g/L e 10 g/L).....	77

SUMÁRIO

SUMÁRIO	15
INTRODUÇÃO	19
OBJETIVOS	22
1.1 Objetivo geral	22
1.2 Objetivos específicos	22
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Baterias de íons de lítio (LIBs)	23
2.2 Composição das baterias de íons de lítio (LIBs)	23
2.3 Consumo e utilização dos metais lítio e cobalto	25
2.4 Gestão do resíduo eletrônico descartado	25
2.5 Legislação sobre o gerenciamento de resíduos sólidos	27
2.6 Processos de recuperação de metais das baterias de íons de lítio	29
2.6.1 Etapa de pré-tratamento	30
2.6.2 Etapa de extração de metais	30
2.6.3 Biolixiviação e os microrganismos utilizados	31
2.7 Parâmetros que influenciam a recuperação dos metais	33
2.7.1 Agentes redutores	33
2.7.2 Ácidos utilizados como lixiviantes	34
2.7.3 Tempo de operação	35
2.7.4 Potencial hidrogeniônico (pH).....	35
2.7.5 Temperatura do sistema	36
2.7.6 Razão sólido/líquido	36
2.7.7 Processo de pré-adaptação	36
METODOLOGIA	38
3.1 Baterias	38
3.2 Microrganismos	38
3.3 Reagentes	39
3.4 Metodologia Experimental	39
3.4.1 Desmantelamento das baterias	40
3.5 Manutenção dos microrganismos	43
3.5.1 Consórcio microbiano.....	43
3.5.2 <i>Penicillium oxalicum</i>	44

3.6	Digestão em água régia.....	45
3.7	Lixiviação empregando ultrassom	46
3.8	Ensaio preliminares de Biolixiviação com <i>P. oxalicum</i>.....	47
3.8.1	Produção da solução mãe.....	47
3.8.2	Ensaio de Biolixiviação com diferentes tipos de açúcares	47
3.9	Biolixiviação	47
3.9.1	Consórcio Microbiano	48
3.9.2	<i>P. oxalicum</i>	48
3.10	Ensaio de adaptação dos microrganismos aos metais Li e Co presentes nas baterias	48
3.10.1	Consórcio Microbiano	49
3.10.2	<i>P. oxalicum</i>	50
3.11	Análises	50
3.11.1	Concentração celular por gravimetria (massa de sólidos voláteis (SV) por volume)...	50
3.11.2	Câmara de Neubauer.....	51
3.11.3	Concentração de açúcares redutores por DNS.....	51
3.11.4	Determinação da concentração de metais por Espectroscopia de Absorção Atômica em Chama (EAAC)	52
3.11.5	Determinação de ácidos orgânicos por HPLC.....	52
3.11.6	Fluorescência de Raios-X.....	53
3.11.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	53
3.11.8	Determinação do pH.....	53
	RESULTADOSE DISCUSSÕES	54
4.1	Desmantelamento das baterias	54
4.2	Caracterização da amostra de pó de bateria.....	55
4.2.1	Teor de metais por Espectroscopia de Absorção Atômica em Chama (EAAC)	55
4.2.2	Imagem por Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	56
4.2.3	Fluorescência de Raios-X (FRX).....	57
4.2.4	Potencial hidrogeniônico (pH).....	57
4.3	Ensaio preliminar de biolixiviação com <i>P. oxalicum</i> e dextrose como fonte de carbono	58
4.4	Ensaio preliminar de biolixiviação com <i>P. oxalicum</i> e permeado de soro de leite (PSL) como fonte de carbono	63
4.5	Ensaio preliminar de lixiviação por ultrassom	66

4.6	Ensaio de biolixiviação com <i>P. oxalicum</i> sem adaptação	69
4.7	Ensaio de biolixiviação com consórcio microbiano sem adaptação	71
4.8	Ensaio de adaptação seriada do <i>P. oxalicum</i>.....	73
4.9	Ensaio de adaptação seriada do consórcio	75
	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	78

INTRODUÇÃO

Esta dissertação tem por objeto de estudo a recuperação de metais, mais especificamente, lítio (Li) e cobalto de baterias de íons de lítio (LIBs – do inglês Lithium-ion Batteries) visando avaliar os processos de lixiviação com o auxílio de sonicação e a biolixiviação por ação de microrganismos. Nesta introdução, busca-se ressaltar a relevância deste estudo e o caráter inovador de tecnologia que, em última instância, contribui para a preservação do meio ambiente.

Uma bateria é um dispositivo que armazena energia química e a converte em energia elétrica. Ela é composta por células eletroquímicas, normalmente contendo um ânodo, um cátodo e um eletrólito. Quando conectada a um circuito, a bateria libera elétrons, fornecendo energia para dispositivos eletrônicos, veículos e várias outras aplicações (Zeng, 2014). Analisando o potencial de armazenamento de energia das baterias de íons de lítio, Zheng *et al.* (2018) aponta que esses dispositivos podem ser considerados mais ecológicos e menos poluentes do que outras baterias como a constituído por níquel e chumbo, por exemplo, devido a sua alta eficiência energética, maior ciclo de vida útil e por não conter metais potencialmente tóxicos como chumbo. Apesar desse apelo ecológico, a alta demanda pelos dispositivos eletrônicos portáteis e das LIBs pode representar um desafio na gestão sustentável de resíduos.

A estrutura das baterias de íons de lítio é formada por: embalagem plástica, carcaça metálica, material catódico, material anódico, separador e eletrólito (ZENG, 2014; ZHENG *et al.*, 2018). O cátodo é basicamente uma fita de alumínio, onde os óxidos são aderidos por meio do material ligante. Segundo Golmohammadzadeh *et al.* (2017), o cátodo tem a maior contribuição na composição das baterias e nele também encontra-se os metais mais valiosos, sendo que o óxido de lítio e cobalto (LiCoO_2) é o óxido em maior proporção, devido ao seu alto desempenho eletroquímico (DUTTA *et al.*, 2018).

Zhang *et al.* (2016) mostraram um dado alarmante que a produção de 500 mil toneladas de LIBs exauridas foi prevista para o ano de 2020, enquanto Gu *et al.* (2017) alertaram para o aumento do número de LIBs descartadas de 200 milhões de toneladas em 2017 para 400 milhões de toneladas em 2020. Portanto, tratar as baterias, direcionando esses resíduos para um descarte adequado e seguro e para a recuperação dos metais que a compõem por meio de um processo ecologicamente correto, deve ser considerada uma prática essencial, tanto pelo viés ambiental, quanto pelo viés econômico.

A importância do tratamento seguro pode ser evidenciada pelos dos riscos de contaminação do solo, dos leitos d'água e da saúde humana relatados na literatura. Zheng *et al.* (2018) citaram que o cátodo contém metais potencialmente tóxicos e o eletrólito, o separador e

o aglutinante utilizados na estrutura das LIBs apresentam materiais orgânicos com potencial contaminante. Swain (2017) destacou que o hexafluoreto de lítio (LiF_6) e o LiCoO_2 são componentes presentes nas baterias que podem ser absorvidos pela água no meio ambiente quando descartados de forma incorreta, de maneira simples. Assim como quaisquer resíduos eletrônicos, as LIBs descartadas são consideradas uma importante fonte secundária de metais valiosos e críticos, como lítio, cobalto e níquel, contendo uma quantidade de metais valiosos em um teor mais alto que o encontrado em seus minérios de origem. Os minerais com maior abundância de lítio são pegmatitos, espodumênio e petalita, sendo o teor teórico de Li nesses minerais de 3% a 5,53% (MESHRAM, 2014; SWAIN, 2017; ZHENG *et al.*, 2018; IŞILDAR *et al.*, 2019).

A preocupação com o desenvolvimento de um processo de recuperação dos metais presentes nas baterias de íons de lítio foi a principal motivação no desenvolvimento deste estudo. A possibilidade de redirecionar o caminho desses resíduos para um processo baseado nas tecnologias ditas verdes, com alta eficácia, baixo custo e fácil de ser empregado é crucial para construir um mecanismo de gerenciamento de resíduos do pós-consumo mais consciente.

Entre os processos de reciclagem existentes destacam-se: pré-tratamento, extração de metais e preparação de produtos (ZHENG *et al.*, 2018). Os pré-tratamentos envolvem os processos mecânicos utilizados para a separação dos materiais catódicos que são os mais reciclados. São processos puramente físicos e envolvem as etapas iniciais como desmantelamento, separação dos materiais plásticos, trituração, entre outros, com a finalidade de obter um material homogêneo a ser processado na etapa seguinte (HUANG *et al.*, 2018).

O processo de extração de metais utiliza os métodos: pirometalúrgico, hidrometalúrgico (lixiviação), biohidrometalúrgico (biolixiviação) e o método híbrido. De acordo com Dolker e Pant (2019), o processo pirometalúrgico é empregado em escala industrial. Na pirometalurgia as baterias são submetidas ao tratamento térmico com temperaturas entre 500°C e 1000°C , em que todos os componentes das LIBs são queimados gerando um material rico em ligas metálicas, a escória e gases tóxicos que são ricos em lítio (GOLMOHAMMADZADEH *et al.*, 2017). No entanto, o alto gasto energético e o alarmante potencial poluidor que esse método apresenta são fatores limitantes da sua viabilidade (JOULIE *et al.*, 2017; GAO *et al.*, 2018).

Os processos hidrometalúrgicos e biohidrometalúrgicos surgem como uma alternativa ao excessivo custo dos processos pirometalúrgicos. O termo “hidro” refere-se ao uso do meio líquido no processo. Na hidrometalurgia a extração dos metais ocorre pela ação dos ácidos inorgânicos, envolvendo as ações de dissolução, separação e concentração dos metais (GOLMOHAMMADZADEH *et al.*, 2017). Apesar de representar menor gasto energético e alta

eficácia para a reciclagem de metais, a desvantagem desse processo é a liberação do material poluente resultante do uso de ácidos considerados muito fortes e que apresentam um alto potencial tóxico (MESHRAM et al., 2015; DOLKER; PANT, 2019).

A biohidrometalurgia representa um processo de reciclagem de metais com menor impacto ambiental. Utiliza a excreção de ácidos orgânicos realizada por microrganismos como bactérias e fungos de diferentes espécies (RASOULNIA; MOUSAVI, 2016). O primeiro desafio dessa abordagem é realizar o cultivo desses microrganismos de maneira a potencializar a excreção dos ácidos orgânicos. Segundo Golmohammadzadeh et al. (2017), os ácidos empregados na biolixiviação são mais fracos, porém termicamente estáveis. A maior vantagem desse método é a eliminação de resíduos biodegradáveis que não poluem o meio ambiente.

Dentre os microrganismos mais citados nos trabalhos de biolixiviação estão as bactérias acidófilas, *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*. devido a sua capacidade de oxidar compostos inorgânicos e reconhecido emprego na extração de minerais. Também há estudos que empregam fungos, sendo que o *Aspergillus niger* é um dos mais relatados na literatura (AMIRI et al., 2012).

Dando continuidade aos estudos de Urias (2017) e Menêzes (2018) realizados no âmbito das pesquisas do Núcleo de Processos Biotecnológicos (NUCBIO) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI/UFU), o objetivo deste estudo foi investigar a lixiviação combinada a ultrassom, usando como meio lixivante composto de ácido sulfúrico e ácidos orgânicos, sendo estes provenientes de efluente de fermentação por consórcio microbiano anaeróbio, e a biolixiviação usando cultura mista de bactérias e cultura pura do fungo *P. oxalicum*, ainda não citados na literatura pesquisada.

No capítulo de Revisão Bibliográfica, elencam-se os conhecimentos teóricos que embasaram as hipóteses estudadas, o estado da arte na área de hidrometalurgia e biohidrometalurgia, citando os trabalhos mais importantes para este estudo. A sessão de Metodologia apresenta os materiais e os procedimentos experimentais utilizados para a realização dos ensaios, assim como das análises físico-químicas. Por fim, no capítulo de Resultados e Discussão, os dados obtidos são apresentados e discutidos para estabelecer uma relação entre o potencial de recuperação dos metais nas condições avaliadas neste trabalho e aqueles encontrados na literatura, levando em consideração o conhecimento teórico adquirido na pesquisa. Nas Considerações Finais estão relacionadas as principais conclusões, destacando os resultados mais importantes e as sugestões para trabalhos futuros nessa linha de pesquisa.

OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

Estudar os processos de lixiviação por sonicação e biolixiviação na recuperação dos metais lítio e cobalto provenientes de baterias de íons de lítio.

1.2 Objetivos específicos

- ✓ Estudar a biolixiviação utilizando o fungo *Penicillium oxalicum* e o consórcio microbiano anaeróbico;
- ✓ Avaliar o período de pré-adaptação dos microrganismos a diferentes concentrações dos eletrodos de LIBs;

Investigar a lixiviação por ultrassom, usando meio composto de uma mistura de ácido inorgânico ácido sulfúrico e meio efluente da fermentação de consórcio microbiano e rico em ácidos orgânicos (ácido láctico, acético, butírico e propiônico).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O estudo da recuperação dos metais presentes nas baterias de íons de lítio destinadas à reciclagem envolve a pesquisa de todas as etapas envolvidas nesse processo. Este trabalho se propõe a realizar o estudo por lixiviação que consiste na solubilização dos metais em uma solução lixiviante que pode ter várias composições. A solubilização desses metais também pode ocorrer por biolixiviação, na presença de microrganismos que atuam por diferentes mecanismos, destacando-se pela produção de ácidos (inorgânicos ou orgânicos), agentes oxirredutores e compostos quelantes e, ainda, pode ocorrer a bioissorção ou bioacúmulo dos íons de metais pelo microrganismo.

Os microrganismos também podem ser empregados na etapa de produção de ácidos orgânicos a serem empregados na lixiviação propriamente dita, e este aspecto caracteriza-se pela relevante integração com processos de tratamento de efluentes e emprego de biomassa renovável composta de sub-produtos ou resíduos agroindustriais que são usados como matéria-prima em processos fermentativos.

A revisão bibliográfica utilizada para estudar esse tipo de reciclagem, assim como os fatores inerentes para o sucesso dessa etapa serão apresentados nos tópicos a seguir.

2.1 Baterias de íons de lítio (LIBs)

As LIBs são utilizadas desde a década de 1990 em dispositivos eletrônicos portáteis e veículos elétricos devido a sua extensa gama de vantagens (ZHENG et al., 2018).

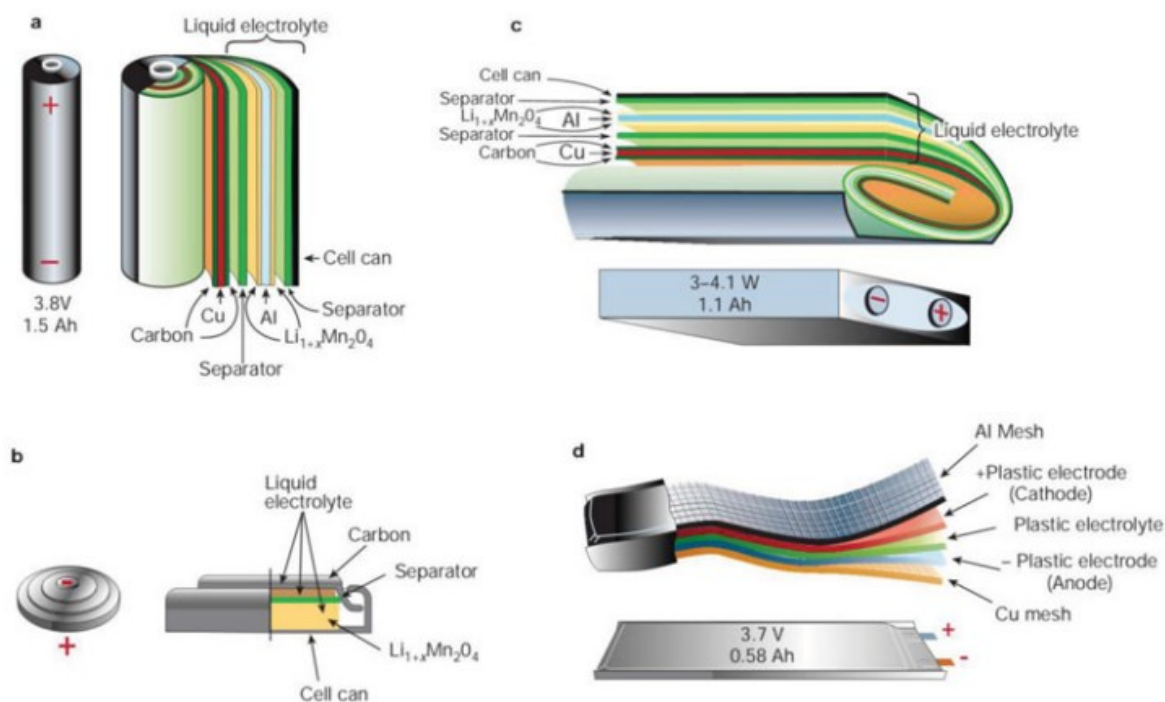
Suas baterias antecessoras eram compostas por chumbo (Pb), metal que aumentava o peso desses dispositivos eletrônicos. A descoberta do emprego do lítio nesse campo trouxe os benefícios da alta densidade de energia, longa vida útil, pequeno volume, baixa massa, menor consumo de energia, eficiência de autodescarga, efeito sem memória, ampla faixa de temperaturas de aplicação e vantagens em operações ambientalmente compatíveis (HUANG et al., 2018; ZHENG et al., 2018).

2.2 Composição das baterias de íons de lítio (LIBs)

A descoberta do uso do Li e cobalto na produção das LIBs possibilitou a existência de baterias menores e mais eficientes. De acordo com Swain (2017), o lítio é um elemento-chave para a revolução dos veículos elétricos modernos. As LIBs são formadas por uma capa de material polimérico, carcaça metálica, um ânodo, um cátodo, um eletrólito, um separador entre outras peças (ZHENG et al., 2018). Como pode ser visto na Figura 2, o cátodo e o ânodo

precisam ser separados por um material plástico chamado “separador”, além disso, as baterias apresentam um polo positivo e outro negativo.

Figura 1 - Composição da bateria de íons de lítio.



Fonte: Zeng, 2014

O cátodo é formado por uma folha de alumínio coberta principalmente por óxidos de lítio com variados metais ativos. Os óxidos de lítio podem ser acrescidos de óxidos de metais de transição como Co, Ni, Mn e Fe (ZENG; LI, 2014). Apesar de serem desenvolvidas várias combinações de óxidos de metais de transição, o óxido de lítio e cobalto é relatado como o material mais utilizado em cátodos, devido a sua estabilidade, alto valor agregado, boa ação eletroquímica e alta densidade energética (WANG; LIN; WU, 2009; CHAGNES; POSPIECH, 2013; GRATZ et al., 2014; ORDOÑEZ et al., 2016; DUTTA et al., 2018; GAO *et al.*, 2018; LV *et al.*, 2018; GAO *et al.*, 2020; ZENG *et al.*, 2014). Para unir os óxidos às folhas do ânodo e do cátodo, o material mais utilizado é o fluoreto de polivinilideno (PVDF) pela sua alta resistência térmica e elétrica em ambientes reativos (LI *et al.*, 2013; GRATZ *et al.*, 2014). O polietileno (PE) ou polipropileno (PP) é o material de separação das folhas de cátodo e ânodo (ZENG *et al.*, 2014). Por fim, os eletrólitos são compostos também pelo metal lítio, sais de lítio e solventes orgânicos que facilitam a passagem dos íons nas reações químicas que ocorrem

dentro das baterias (GONG *et al.*, 2013; ZENG *et al.*, 2014; GOLMOHAMMADZADEH *et al.*, 2017).

2.3 Consumo e utilização dos metais lítio e cobalto

A demanda pelo metal lítio está associada à sua diversidade de aplicações como celulares, computadores, câmeras de vídeo, dispositivos sem fio e veículos com bateria elétrica (LI *et al.*, 2017; GAO *et al.*, 2018). Outro fator que colabora para essa crescente comercialização das baterias é a constante inovação da tecnologia de dispositivos eletrônicos portáteis que utilizam as baterias de íons como fonte de energia.

Toda essa procura pelo minério tende a esgotar sua extração em algum momento em futuro próximo. De acordo com o Departamento de Transportes dos EUA (USDT), há um aumento significativo na produção de veículos elétricos que empregarão as LIBs. A previsão é de que em 2025, a demanda por este metal se torne maior do que as reservas de lítio (GAINES; NELSON, 2010; MESHARAM *et al.*, 2014; WANGER, 2011).

Swain (2017) menciona que os mercados globais de uso final de lítio envolvem: baterias, cerâmica e vidro, graxas lubrificantes, tratamento de ar, fundição contínua em pó para moldes, produção de polímeros, produção de alumínio primário e outros usos. Ainda segundo Swain (2017), a aplicação biomédica importante do óxido de lítio e cobalto (Li_2CO_3) inclui o tratamento quimioterápico da inflamação das articulações, depressão maníaca e em doenças mentais graves. Segundo Dutta *et al.* (2018), as aplicações do metal de transição cobalto também se espalham em diversos ramos como motores de aeronaves, ímãs, fabricação de super ligas, carbonetos, baterias recarregáveis entre outros.

2.4 Gestão do resíduo eletrônico¹ descartado

Uma das problemáticas resultantes do consumo dos metais das baterias tem sido o crescente acúmulo de resíduo eletrônico descartados de maneira incorreta (HOREH *et al.*, 2016). As rápidas inovações no setor de eletrônicos da nossa sociedade, principalmente em países em desenvolvimento, têm contribuído para o aumento da demanda por novos *smartphones*, computadores, câmeras. Esses aparelhos utilizam as baterias de íons de lítio como suas fontes de energia, cada vez mais portáteis (ZENG; LI; REN, 2012; ZENG *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2016). Porém, tendo em vista que tais dispositivos apresentam uma baixa vida

¹Resíduo eletrônico é um termo utilizado para classificar os aparelhos eletrônicos que estão no fim da sua vida útil e que não podem mais ser aproveitados por seus consumidores (ISILDAR *et al.*, 2019).

econômica em relação aos aparelhos recarregáveis (GU *et al.*, 2017; GAO *et al.*, 2018), observa-se um aumento no montante de baterias exauridas.

Sabe-se que as LIBs não podem ser descartadas junto ao resíduo comum, pois são compostas por metais e materiais orgânicos poluentes (DUTTA *et al.*, 2018). A gestão incorreta, como a incineração e o descarte em aterros, tem um alto impacto ambiental negativo, necessitando de tratamento adequado. Desenvolver e aplicar práticas para aproveitar corretamente esses resíduos é um procedimento crucial, evitando assim processos de contaminação naturais como a lixiviação de metais (Co, Li, Fe e Cu) no meio ambiente por meio da água das chuvas, gerando íons desses metais e acarretando contaminação grave de solos e leitos d'água (DUTTA *et al.*, 2018). Uma grande preocupação é que esses resíduos não podem ser incinerados com o resíduo municipal, pois a sua combustão libera gases tóxicos na atmosfera dentre eles gases venenosos como o fluoreto de hidrogênio (HF), retardadores de chama bromados (BFRs), éteres difenílicos polibromados (PBDEs) e dioxinas (ISILDAR *et al.*, 2019; SWAIN, 2017; ZENG; LI, 2018; ZHENG *et al.*, 2018). Além disso, esses metais ainda constituem perigo direto à saúde humana. No caso do cobalto, sua toxicidade se relaciona diretamente a episódios de transtornos no sistema nervoso (SWAIN, 2017).

Fornecer um tratamento eficaz para esses resíduos sólidos é uma questão crucial do ponto de vista ambiental, de saúde humana e econômica (WANG; GAUSTAD; BABBITT, 2016; DEWULF *et al.*, 2010; SWAIN, 2017). Ademais, deve-se destacar que os componentes ativos desses dispositivos são íons metálicos e eletrólitos valiosos encontrados em alto teor, com valor econômico e que demandam investimento e infraestrutura nas suas extrações (SWAIN, 2017). Desse modo, o gerenciamento de resíduos sólidos tem enfoque na recuperação de metais presentes no material catódico de grande valor, como Co, Li e Ni (SWAIN, 2017; ZHENG *et al.*, 2018).

A diversidade e complexidade de materiais empregados na fabricação de uma LIB representam um desafio ao desenvolvimento de processos de reciclagem universais, com relação à crescente demanda desse resíduo (ZENG; LI, 2014). Em face deste problema, é necessário criar políticas e metodologias que promovam essa reciclagem, tendo em vista que o reaproveitamento dos metais presentes na LIBs diminui a necessidade de extração de matérias-primas e insumos. Também, haveria uma diminuição no emprego de energia necessária (BOYDEN *et al.*, 2016; GOLMOHAMMADZADEH *et al.*, 2017).

2.5 Legislação sobre o gerenciamento de resíduos sólidos

A história da legislação de resíduos sólidos inicia com a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispunha sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências (BRASIL, 1989).

Esta lei foi alterada através de uma nova, a Lei nº 9.974, de 06 de junho de 2000 (BRASIL, 2000). No entanto, somente com a Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010, foi instituída a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que estabeleceu diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos atribuindo as responsabilidades aos geradores, ao poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis (BRASIL, 2010a). O Decreto nº 7.404, de 23 de dezembro de 2010, passou a regulamentar essa lei e criou o Comitê Interministerial da PNRS e o Comitê Orientador para a Implantação dos Sistemas de Logística Reversa (BRASIL, 2010b).

No artigo 5º deste Decreto, ficou estabelecido que “os fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes, consumidores e titulares dos serviços públicos de limpeza urbana e de manejo de resíduos sólidos são responsáveis pelo ciclo de vida dos produtos” (BRASIL, 2010b). Este artigo deixava claro que a responsabilidade compartilhada deveria ser implementada de forma individualizada e encadeada. Dentro dessa perspectiva, previa-se a participação do poder público local na coleta seletiva e na logística reversa. No artigo 7º, era atribuído ao Poder Público, ao setor empresarial e a coletividade a responsabilidade pela efetividade das ações voltadas para assegurar a observância da PNRS e das diretrizes e determinações estabelecidas na Lei nº 12.305/2010 e no referido Decreto (BRASIL, 2010b).

O que se pode perceber na análise da Lei e do Decreto é que estabeleciam algumas orientações em relação à coleta seletiva e à logística reversa, porém ainda deixavam para as empresas e o poder público, ou seja, os estados e, especialmente os municípios, a responsabilidade de avançar no sentido de promover políticas capazes de efetivar essa orientação com ações práticas para garantir a sustentabilidade e a preservação do meio ambiente.

Em 12 de fevereiro de 2020, o Decreto nº 10.240 regulamentou o inciso VI do *caput* do art. 33 e o art. 56 da Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, e avançou, complementando o Decreto nº 9.177, de 23 de outubro de 2017, criado para regulamentar o art. 33 da Lei 12.305//10

com relação à implementação de sistema de logística reversa de produtos eletroeletrônicos e de seus componentes de uso doméstico (BRASIL, 2020).

A implementação de um sistema de logística reversa estruturada tem encontrado muitas dificuldades para viabilizar a obrigatoriedade prática da Lei. O estado do Paraná tem se destacado como um exemplo, no Brasil, de um estado mais avançado, pois conseguiu estabelecer um acordo entre fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes que assumiram a defesa do compartilhamento da responsabilidade pelo ciclo de vida do produto. Comparando com o restante do Brasil, somente 40% dos municípios brasileiros definiram planos com a finalidade de organizar o descarte adequado (BEM PARANÁ, 2018). Dessa forma, no Paraná verifica-se que 70% dos resíduos gerados recebem destinação correta.

De acordo com esse site o avanço no Paraná ocorreu, porque foi adotada uma linha de diálogo para organizar o retorno do material pós-consumo. Para alcançar esses objetivos houve a necessidade de criar uma grande estrutura de logística, transporte, tratamento e educação. Neste último quesito, a educação envolve desde a conscientização dos cidadãos em geral, como cursos oferecidos a catadores (BEM PARANÁ, 2018). Demajorovic, Augusto e Souza (2016) apresentam informações mais abrangentes, desenvolvendo uma análise de algumas políticas e legislações de países desenvolvidos e em desenvolvimento. Os autores salientam que o Brasil foi o primeiro país do mundo a reconhecer a importância das organizações de catadores, pessoas responsáveis pela coleta, nos fluxos reversos de Resíduos de Equipamentos Elétricos Eletrônicos (REEE). A lei brasileira distingue-se como a primeira regulamentação mundial a reconhecer a importância das organizações de catadores nos fluxos reversos de REEE e, a partir dessa perspectiva estimula a integração destes trabalhadores nos futuros programas de logística reversa (DEMAJOROVIC; MIGLIANO, 2013). Os autores consideram a importância dessa política brasileira, tendo em vista o aumento do consumo de produtos eletrônicos, como telefones celulares, computadores, e a expansão proporcional da quantidade de REEE descartado ao final de sua vida útil.

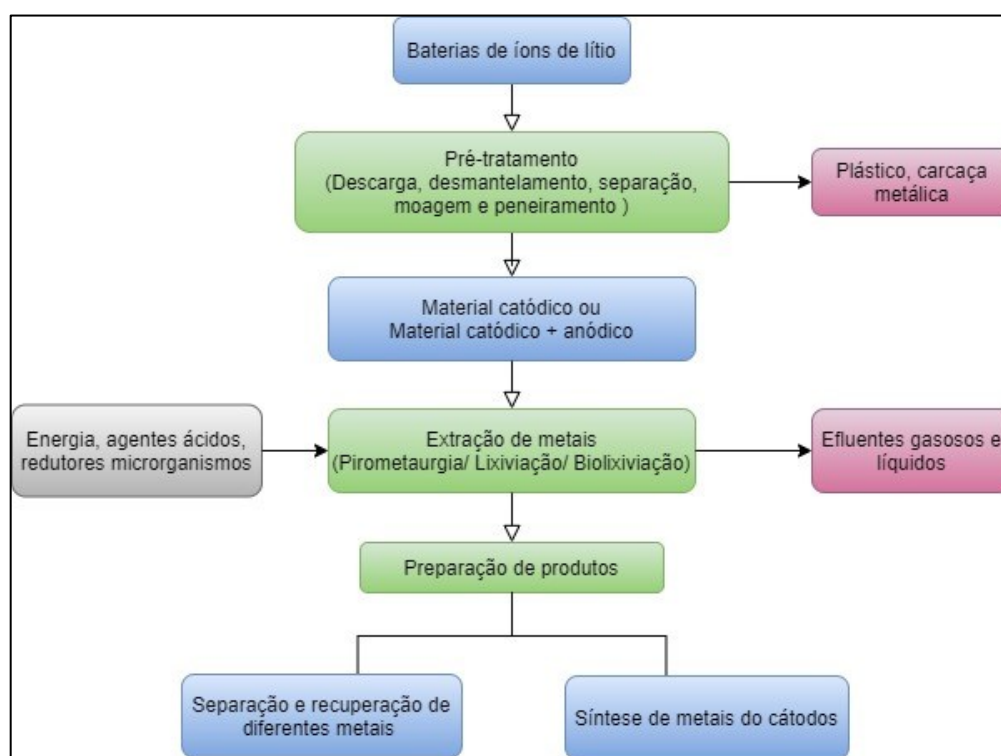
Outros estudos analisam a produção de resíduo eletrônico em 11 países em desenvolvimento e demonstra que o Brasil tem gerado 96,8 mil toneladas/ano de resíduos de computadores, o que só tem sido superado pela China com 300 mil toneladas/ano (SCHLUEP *et al.*, 2009; BRASIL, 2010). Em 2010, havia uma preocupação do Senado de encaminhar essa temática para discussão com base no estudo de Schlupe *et al.* (2009), concluindo que ainda faltavam informações oficiais sobre esse problema no Brasil e chamava a atenção para a ausência de legislação federal que tratasse do manejo do resíduo eletrônico.

Esse dado quantitativo de resíduos sólidos do Brasil demonstra mais uma vez a necessidade da realização de pesquisas, controle e fiscalização no seu descarte, tendo em vista avançar na preservação do meio ambiente.

2.6 Processos de recuperação de metais das baterias de íons de lítio

Para as baterias de íons de lítio existem três tipos de tecnologias utilizadas na recuperação dos metais, mais propriamente dita, a etapa de extração dos metais, após um pré-tratamento: pirometalurgia, hidrometalurgia e biohidrometalurgia. Na Figura 2 pode ser visto um esquema do processo de reciclagem de baterias(ZHENG, et al., 2018).

Figura 2 - Esquema geral do processo de reciclagem de baterias descartadas.



Fonte: Adaptado de ZHENG *et al.* (2018).

Tendo em vista a complexidade da composição das baterias, os processos de reciclagem devem ser utilizados com a finalidade de combinar as diferentes técnicas de pré-tratamento e separação para alcançar uma maior seletividade em relação aos metais individuais. Sloop *et al.* (2020) demonstraram em seu trabalho a eficácia do método de tratamento desenvolvido chamado *cathode-Healing*TM para uma extração de metais em escala industrial. Esse estudo mostrou a capacidade da primeira célula feita a partir da reciclagem direta dos materiais de

baterias exauridas. O que demonstra a importância do estudo dos métodos de reciclagem para aplicação na indústria de fabricação de novos produtos.

2.6.1 Etapa de pré-tratamento

O processo mecânico, também chamado de processo físico, envolve a desmontagem, trituração, peneiramento, separação magnética, lavagem (XU *et al.*, 2008; ZHENG *et al.*, 2018; HUANG, 2018). Como as LIBs são dispositivos compostos por materiais explosivos, é necessária a realização do procedimento de desativação ou descarga das baterias (DIEKMANN *et al.*, 2017). Um dos métodos utilizados na descarga das baterias é a imersão em uma solução salina de cloreto de sódio (NaCl) ou sulfato de sódio por 24h (GOLMOHAMMADZADEH *et al.*, 2017). Como parte deste pré-tratamento, há outros processos químicos e a aplicação de calor para ajudar na separação dos componentes (ROTHERMEL *et al.*, 2016; HUANG, 2018).

2.6.2 Etapa de extração de metais

O método pirometalúrgico é utilizado industrialmente na reciclagem em larga escala, seu princípio de funcionamento consiste na queima das LIBs em altas temperaturas (500°C-1000°C). A pirometalurgia é eficaz na recuperação de metais como o cobalto, cobre e níquel, porém não é eficiente na reciclagem de compostos orgânicos. Dentre suas desvantagens, esse método necessita de um alto custo de operação e não é seletivo na recuperação dos metais, como o lítio que é perdido na fração de escória e nos gases emitidos. Também libera elevado teor de gases tóxicos e tem como produtos compostos que necessitam de tratamento posterior. Desse modo, a aplicação da pirometalurgia na reciclagem de LIBs resulta num procedimento de custo elevado e nocivo ao meio ambiente (GARCIA *et al.*, 2017; JOULIÉ *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2008; GAO *et al.*, 2020).

A hidrometalurgia, também denominada “lixiviação”, segue o princípio da solubilização dos metais das baterias num meio aquoso composto de ácidos. A solubilização atua como uma das etapas do processo de recuperação dos metais, após esse processo são necessários procedimentos de separação dos compostos formados como, por exemplo, a decantação, a cristalização e o tratamento eletroquímico (MESHRAM *et al.*, 2014; DOLKER; PANT, 2019).

Na lixiviação o sistema em meio aquoso é composto apenas pelos ácidos lixiviantes e as baterias. Estes ácidos utilizados são de origem inorgânica, ácidos fortes como ácido clorídrico (HCl) (GUZOLU *et al.*, 2017) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) (YANG *et al.*, 2017). Entre suas vantagens, a lixiviação apresenta uma cinética mais rápida, a solubilização de uma concentração mais alta de pó de bateria e a recuperação completa dos metais no processo. Além

disso, o processo não ocorre na presença dos microrganismos. Por sua vez, a desvantagem desse método é o uso de ácidos inorgânicos que são substâncias com potencial poluidor (ZHENG *et al.*, 2018). A liberação de lixiviados de potencial hidrogeniônico (pH) baixo representa um perigo ao meio ambiente (ZHENG *et al.*, 2018) e pode dificultar o tratamento dos resíduos líquidos pelo grande consumo de água e recursos necessários para sua estabilização (GOLMOHAMMADZADEH *et al.*, 2018). Além desses aspectos, é importante citar que utilização dos ácidos fortes aumenta o custo de manutenção da operação pela permanente corrosão dos equipamentos e deterioração de componentes não metálicos (TESFAYE *et al.*, 2017).

Para a aplicação de reciclagem em larga escala, é crucial desenvolver métodos mais econômicos e que sejam baseados na diminuição da toxicidade dos resíduos secundários (ZHANG *et al.*, 2018). Dentre as inovações na lixiviação, o uso da técnica de ultrassom tem sido favorável na melhoria da eficiência das etapas de separação e de extração aplicadas aos metais das baterias como também na redução do consumo de reagentes no processo, resultando na diminuição do custo e menor geração de resíduos secundários (ZHANG *et al.*, 2018).

2.6.3 *Biolixiviação e os microrganismos utilizados*

Diversos trabalhos têm indicado o uso de ácidos orgânicos na lixiviação, que podem ser originados dos processos fermentativos dos microrganismos encontrados nas etapas de tratamento de efluentes, será descrito a seguir.

A biohidrometalurgia surge como um método alternativo que envolve o menor consumo de energia, sustentabilidade ambiental e menor custo de implementação (WANG *et al.*, 2016). Na biolixiviação, o sistema é composto pelos ácidos lixiviantes, pelas baterias e pelos microrganismos que produzem esses ácidos. Os ácidos utilizados na biohidrometalurgia são produzidos por microrganismos como bactérias e fungos em suas reações metabólicas, o que demonstra o potencial desses microrganismos para serem utilizados na biolixiviação (RASOULNIA; MOUSAVI, 2016; BAHALOO-HOREH *et al.*, 2018). Nessa metodologia, também foram relatadas a seletividade na recuperação dos metais, a ausência, a diminuição ou retardamento na corrosão dos equipamentos e a ausência de poluição secundária nos resíduos da operação (CHEN *et al.*, 2015; HOREH *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2013; ZAFAR; ASHRAF, 2007; MISHRA *et al.*, 2007; SANTHIYA; TING, 2005; ZHAO *et al.*, 2015; HE *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2018). Os ácidos orgânicos não são poluentes, são termicamente estáveis (GOLMOHAMMADZADEH *et al.*, 2017) e são mais facilmente degradados (JADHAV;

HOCHENG, 2012). Além disso, esses ácidos podem ser reciclados no processo, como relatado por Chen *et al.* (2015), que recuperaram ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) na lixiviação de resíduos.

Apesar dessas vantagens, a presença dos microrganismos no sistema interfere na faixa de concentração de baterias que pode ser lixiviada num certo volume, pois conforme a concentração aumenta, a toxicidade do sistema também aumenta e proporciona a desnaturação das proteínas dos microrganismos. Esse fenômeno diminui a produção de ácidos e, conseqüentemente, a recuperação dos metais (HOREH *et al.*, 2016). Logo, a biolixiviação pode ser utilizada somente para baixas concentrações de baterias. Ou seja, esse método tem um menor poder de recuperação quando comparado aos métodos anteriormente citados. Segundo Pant (2014), a reciclagem completa do metal por biolixiviação não é atingida. Além disso, a velocidade de recuperação é mais lenta (AMIRI *et al.*, 2011).

Tendo em vista superar essas desvantagens e alcançar um maior percentual de recuperação, deve ser considerada a utilização de mais de um método de reciclagem no processo. O método híbrido é uma combinação dos métodos hidrometalúrgicos e biohidrometalúrgico que visa sanar uma das desvantagens da biolixiviação: a recuperação incompleta dos metais no processo. Essa metodologia se mostra eficiente, pode representar viabilidade de um método com redução do consumo de volume de ácidos empregados em uma primeira etapa de lixiviação, ao se empregar uma segunda etapa, usando a ação dos microrganismos para completar a solubilização dos metais (DOLKER; PANT, 2019).

No processo de biolixiviação, os microrganismos representam um papel muito importante. São eles que fornecem o meio lixiviante que solubiliza as amostras de baterias. Microrganismos heterotróficos como fungos e algumas espécies de bactérias liberam ácidos e compostos orgânicos que são chamados de produtos metabólicos. Estes produtos usam o carbono orgânico para gerar sua fonte de energia e reagem com as superfícies dos minerais (NASAB *et al.*, 2020). Os fungos e bactérias também podem ser empregados por meio de suas culturas puras, consórcios de microrganismos ou co-culturas em que as variáveis de cultivo podem ser otimizadas para uma produção de ácidos mais eficiente (MISHRA; RHEE, 2014).

Muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos para estudar a ação dos fungos na biolixiviação de resíduos tóxicos. Valix (2003), Santhiya-Ting (2006), Yang (2009), Amiri (2011), Bahaloo-Horeh (2018) e Arshadi (2019) são alguns dos autores que trabalharam com os fungos na biolixiviação. Segundo Amiri *et al.* (2012), o *Aspergillus niger* é uma das espécies mais utilizadas na biohidrometalurgia, dentre os estudos, o *Penicillium simplicillium* também é relatado. Segundo Denget *et al.* (2019), o *Penicillium chrysogenum* se demonstrou muito eficiente na biolixiviação de metais potencialmente tóxicos do solo.

De acordo com Nasab *et al.* (2020), os fungos, em seu metabolismo, são capazes de converter a sacarose ou outros carboidratos em ácidos que provocam a diminuição do pH do meio. Pode-se citar como vantagem do uso desse microrganismo a facilidade de crescimento em uma faixa do pH de 1,5 a 9,8 e uma lixiviação mais rápida, quando comparado ao mecanismo das bactérias (SANTHIYA; TING, 2005; WU; TING, 2006; XU *et al.*, 2014; RASOULNIA *et al.*, 2016). No entanto, a necessidade de se realizar os processos de esterilização tanto do meio de cultivo, quanto do meio de fermentação em culturas puras de fungos representa um fator limitante na biolixiviação fúngica, pois ocasiona um aumento dos custos operacionais (ARSHADI *et al.*, 2019).

O consórcio microbiano é um cultivo misto de microrganismos, sendo que nem todas as bactérias são identificadas pela vasta presença de bactérias. Esta cultura mista é utilizada pelo seu potencial sinérgico, os microrganismos presentes atuam produzindo diferentes tipos de ácidos que contribuem na biolixiviação. Por ser um cultivo misto, as contaminações cruzadas não são um fator limitante nesse processo. Apesar do seu grande potencial, o consórcio microbiano ainda não foi explorado na literatura (MENÊZES, 2017). As culturas puras continuam sendo as mais estudadas.

2.7 Parâmetros que influenciam a recuperação dos metais

Nos processos químicos de hidrometalurgia e biohidrometalurgia, existe uma série de fatores que podem influenciar a recuperação dos metais. Dentre os fatores mais estudados pode-se citar os tipos e as concentrações dos ácidos, o tempo de duração do processo, o pH, os agentes redutores, o tipo de agitação, a temperatura, a razão sólido/líquido de bateria e a pré-adaptação dos microrganismos no processo (GAO *et al.*, 2018).

2.7.1 Agentes redutores

As reações químicas nos processos em meio líquido possibilitam as trocas de espécies químicas que ocorrem com os metais presentes solubilizados na forma de íons (DUTTA *et al.*, 2018; GAO *et al.*, 2018). Os agentes redutores atuam nas reações de redução do número de oxidação (Nox), no caso os íons de alta valência se transformam em íons de baixa valência como o cobalto de Co^{3+} para Co^{2+} e o manganês de Mn^{4+} para Mn^{2+} (GRATZ *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2015). O uso desses agentes tem por finalidade aumentar a velocidade das reações que ocorrem nos processos lixiviantes (ZHANG *et al.*, 2018). Um dos agentes redutores mais utilizados é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), porém o H_2O_2 deve ser levado em consideração como potencial poluidor (ZOU *et al.*, 2013). Outras substâncias foram citadas na literatura,

como Chen *et al.* (2016) que descrevem a glicose ($C_6H_{12}O_6$) e Meshram *et al.* (2015) o bisulfito de sódio ($NaHSO_3$) como agentes redutores.

No estudo de Jiang *et al.* (2018), os autores destacaram a importância do uso de peróxido de hidrogênio como agente redutor em seus estudos de lixiviação com ultrassom, em que alcançaram 91,65% de Co e 92,7% de Li recuperados com o lixiviante ácido sulfúrico. Musariri *et al.* (2019) concluíram que o H_2O_2 aumentou a recuperação dos metais na lixiviação com ácidos orgânicos em seus estudos. Já Pagnanelli *et al.* (2016) confirmaram a possibilidade do uso de agentes redutores alternativos como a glicose ($C_6H_{12}O_6$) proveniente de produtos residuais (soro de leite e melão). Zeng *et al.* (2015) concluíram que é possível lixiviar o óxido de lítio e cobalto, usando ácido orgânico (oxálico) sem a presença do H_2O_2 como agente redutor.

2.7.2 Ácidos utilizados como lixiviantes

O tipo de ácido e a concentração desses ácidos são parâmetros importantes a serem estudados na recuperação de metais, pois eles fornecem os ânions e prótons para a formação de complexos metálicos (YU *et al.*, 2016). Nos processos hidrometalúrgicos podem ser usados ácidos inorgânicos, que são os mais fortes, assim como os orgânicos. Dentre os lixiviantes ácidos mais utilizados destacam-se o ácido sulfúrico, o ácido nítrico (HNO_3) e o ácido clorídrico (HCl), o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), o ácido málico ($C_4H_6O_5$) e o ácido oxálico ($C_2H_2O_4$) (YAN *et al.*, 2012). A lixiviação com ácidos inorgânicos apresenta uma cinética mais rápida e podem ser utilizados em sistemas com maiores razões sólido/líquido. Porém, o uso destes ácidos no sistema pode induzir a emissão de poluentes secundários como os gases Cl_2 , SO_3 e NO_x (NAYAKA *et al.*, 2016).

Por outro lado, a lixiviação com ácidos orgânicos vem sendo estabelecida na literatura como potencial para a substituição de meios lixiviantes poluentes (MUSARIRI *et al.*, 2019). Em seus estudos, Nayaka *et al.* (2016) encontraram mais de 98% de recuperação dos metais lítio, níquel, cobalto e manganês, utilizando os ácidos acético (0,5 M) e ascórbico (0,2 M) em conjunto na lixiviação por ultrassom. Estes autores ainda mencionam que o uso de mais de uma espécie de ácidos orgânicos como meio lixiviante em baixa concentração apresenta resultados similares ao uso de apenas um ácido orgânico em alta concentração. Já Musariri *et al.* (2019) encontraram mais de 95% de recuperação para Li, Co e Ni tanto na lixiviação com ácido cítrico (1,5 M) quanto na lixiviação com ácido DL-málico (1 M).

De forma geral, nos experimentos realizados variam a concentração e o tipo de ácido. Também são propostos estudos da ação combinada dos ácidos inorgânicos e orgânicos. Urias (2017) e Menêzes (2018) usaram os microrganismos para produzir ácidos orgânicos e

potencializaram os meios lixiviantes com a adição do ácido sulfúrico. Esse método ajuda na diminuição da influência dos poluentes inorgânicos e potencializa a ação dos ácidos orgânicos. Outra vantagem encontrada nos ácidos orgânicos é a seletividade (GAO *et al.*, (2018).

2.7.3 Tempo de operação

O tempo de operação é um dos fatores principais nos processos hidrometalúrgico e biohidrometalúrgico. Na lixiviação, as reações químicas podem ocorrer de maneira mais intensa em face do poder lixiviante das espécies inorgânicas empregadas, principalmente quando se utilizam de espécies redutoras auxiliares. Nesses casos, a recuperação dos metais pode ser alcançada em poucas horas. Zeng *et al.* (2015) recuperaram 97% de Co e 98% de Li em seu processo usando $C_2H_2O_4$ a $95^\circ C$ por 150 min. Dutta *et al.* (2018) obtiveram um percentual de 97% para o Cobalto e 99,99% para o Li através da lixiviação com H_2SO_4 (2 M) e H_2O_2 (10%) a $30^\circ C$ em 2 horas de processo.

Já na biolixiviação os processos duram dias, pois dependem do metabolismo do microrganismo para produzirem os ácidos. De forma geral, é relatado na literatura que as biolixiviações levam de 21 a 40 dias (XU, 2009; AMIRI, 2011; KIM, 2015; QU, 2015; RASOULNIA, 2016; HOREH, 2016; FARAJI, 2018; ARSHADI, 2019; MUDDANNA, 2019).

2.7.4 Potencial hidrogeniônico (pH)

Nos estudos de biolixiviação foram encontrados resultados que indicam a influência do pH na produção dos ácidos orgânicos secretados pelos microrganismos, conforme os autores Qu (2015), Rasoulnia *et al.* (2016), Xu (2004) e Amiri (2011). O tipo e a concentração dos ácidos excretados têm grande influência na recuperação dos metais (HOREH, 2016). Na biolixiviação com *A. Niger*, Bahaloo-Horeh *et al.* (2018) utilizaram a diminuição do pH como indicador da produção de ácidos orgânicos no meio.

Assim, um dos fatores que afeta o pH do meio na biolixiviação é a adição do pó de bateria, pois a dissolução dos óxidos de metais alcalinos em água aumenta o pH. De acordo com a composição química dos componentes das baterias, no caso de óxidos de metais alcalinos (básicos), em solução aquosa, ocorre a liberação de $OH^-_{(aq)}$, podendo ser verificado o comportamento básico pelo aumento do pH. Os autores Horeh (2016) e Yang (2009) fizeram a medição do pH do pó de bateria diluído em água com o objetivo de avaliar a interferência do pó das baterias no pH.

2.7.5 *Temperatura do sistema*

Na hidrometalurgia, a maioria dos processos estudados utiliza altas temperaturas com ácidos mais fortes. Na biolixiviação, o aumento de temperatura depende do tipo de microrganismo utilizado. Apesar do aumento da temperatura aumentar a recuperação de alguns metais na lixiviação, esse acréscimo não deve ser empregado indiscriminadamente, pois a partir de um valor determinado esse aumento não representará um efeito benéfico ao sistema. Na biolixiviação, o controle da temperatura é importante, pois existe uma faixa ótima de temperatura para o crescimento dos microrganismos. De forma geral, os microrganismos não sobrevivem à alta temperatura, o que indica que, tanto na hidrometalurgia quanto na biohidrometalurgia, o estudo da melhor condição de temperatura do sistema é crucial.

2.7.6 *Razão sólido/líquido*

A razão sólido/líquido representa a relação entre a quantidade de amostra e o volume da solução. Quando a quantidade de sólidos no sistema é elevada, há uma sobrecarga na ação dos ácidos. Quando a quantidade é reduzida, há diminuição da eficiência do processo no geral. Desse modo, é importante estudar a razão ideal para o sistema, pois uma razão sólido/líquido baixa representa um subaproveitamento do processo e um aumento nos custos, enquanto uma razão sólido/líquido alta pode reduzir a quantidade de material recuperado e ainda inibir o crescimento dos microrganismos devido à alta toxicidade do meio (HUANG, 2018).

2.7.7 *Processo de pré-adaptação*

A adaptação é realizada com o objetivo de aumentar a tolerância dos microrganismos à toxicidade dos metais presentes no meio (BAHALOO-HOREH *et al.*, 2018). Por serem organismos vivos, os microrganismos também são afetados pelos metais potencialmente tóxicos. No processo de adaptação o pó de bateria é adicionado ao meio em pequenas concentrações com o objetivo de fornecer uma ambientação aos microrganismos. Após a redução do pH nesse meio, que representa a excreção de ácidos orgânicos, a cultura utilizada é transferida para um novo meio com uma concentração maior de pó de bateria. Assim, pode ser observado um aumento das taxas de lixiviação que utilizam microrganismos adaptados pelo aumento da capacidade de excretar seus metabólitos em um ambiente mais tóxico (YANG, 2009; ARSHADI, 2019; VALIX, 2003; AMIRI, 2011; SANTHIYA-TING, 2006).

Neste trabalho serão estudados os parâmetros que influenciam as metodologias de recuperação de metais em baterias de íons de lítio baseadas no método de hidrometalurgia com sob sonicação e a biolixiviação por cultura mista de bactérias (consórcio anaeróbio) e a cultura

pura do fungo *P. oxalicum*, incluindo a avaliação da fase de pré-adaptação de ambas as culturas. No procedimento experimental, a avaliação das metodologias empregadas foi realizada tendo em vista a recuperação dos metais lítio e cobalto presentes nas baterias de íons de lítio descartadas. A análise de cobre também foi feita com o intuito de averiguar, de fato, o efeito dele na biolixiviação, uma vez que há estudos indicando que o seu uso auxilia na recuperação dos metais. Nos capítulos seguintes, serão apresentados os materiais e métodos empregados, os resultados alcançados seguidos de suas discussões e, por fim, as considerações obtidas nesse estudo.

METODOLOGIA

Neste capítulo será descrita a origem das baterias e microrganismos utilizados na efetivação da pesquisa experimental, os reagentes e como foram empregados. Em seguida, serão apresentados os procedimentos para o desmantelamento das baterias e a manutenção dos microrganismos. Finalmente, será descrita detalhadamente a metodologia experimental aplicada nos processos de lixiviação, biolixiviação e adaptação.

3.1 Baterias

As baterias de íons de lítio (LIBs) exauridas utilizadas neste estudo foram coletadas no Laboratório de Resíduos Químicos (LRQ), situado no Bloco 5J do Campus Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e nas lojas de assistência técnica do Camelódromo Central, localizadas em Uberlândia (MG). Com o objetivo de obter uma amostra de composição uniforme de metais, foram coletadas apenas baterias do mesmo fabricante.

3.2 Microrganismos

O inóculo do consórcio microbiano empregado nos ensaios de biolixiviação e de adaptação dos microrganismos foi proveniente da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da empresa Souza Cruz, que empregam reatores anaeróbico de fluxo ascendente de alta eficiência (UASB) em sua unidade da ETE para tratamento de efluentes. Na Figura 3, pode ser observado o consórcio microbiano em meio líquido rico em Permeado de Soro de Leite (PSL), cultivado em frasco *Schott* com válvula e seringa para manter o sistema anaeróbico.

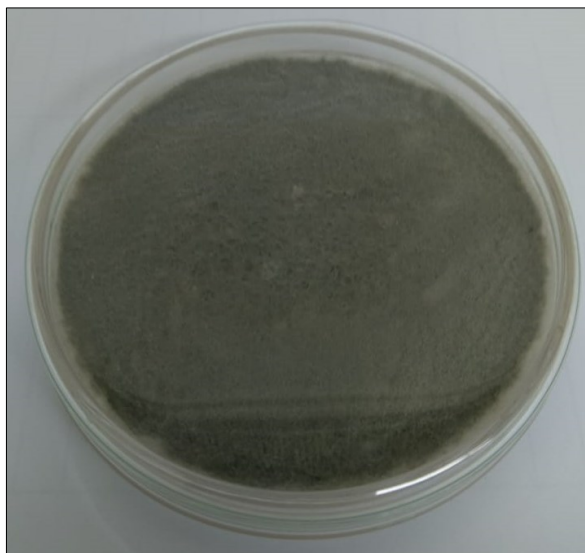
Figura 3 - Consórcio microbiano anaeróbico cultivado em meio sintético com PSL.



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

Na Figura 4, pode ser observada a cultura pura do fungo *Penicillium oxalicum* empregado nos ensaios de biolixiviação e de adaptação. Esta cultura foi gentilmente doada pela Fundação Oswaldo Cruz (ATCC 24784).

Figura 4 - Cultura pura de *P. oxalicum* cultivado em meio sólido de ágar-ágar



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

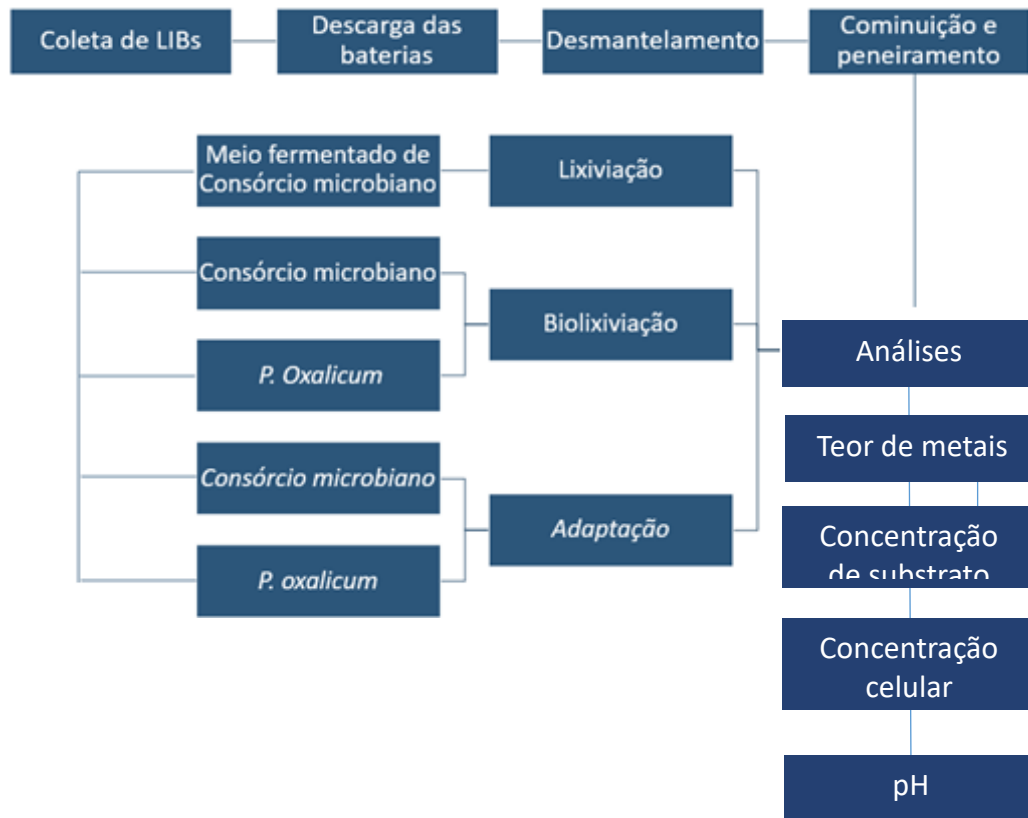
3.3 Reagentes

O PSL em pó foi adquirido da empresa Sooro Concentrado Indústria de Produtos Lácteos Ltda. Todos os reagentes empregados nos experimentos possuíam grau analítico. Água deionizada ultrapura com resistividade $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ (ELGA, Reino Unido) foi utilizada nas diluições necessárias e no preparo de todas as amostras e soluções.

3.4 Metodologia Experimental

O resumo das etapas realizadas na fase experimental pode ser observado na Figura 5. Inicialmente, foram realizadas as etapas de pré-tratamento para a separação dos componentes da bateria com a finalidade de obter uma amostra homogênea dos eletrodos (cátodo e ânodo). Em seguida foi realizada a medida de teor de metais presentes na amostra de pó de bateria. Passando para a etapa de extração dos metais a partir das técnicas de lixiviação, biolixiviação e adaptação. Durante os experimentos foram realizadas análises de acompanhamento do pH, concentração celular, concentração de açúcar e posteriormente determinação do teor de metais recuperados.

Figura 5 - Fluxograma das etapas realizadas na fase experimental.



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

3.4.1 Desmantelamento das baterias

O procedimento de desmantelamento das baterias foi realizado em duas etapas, utilizando como base as metodologias de Xin *et al.* (2016), Urias (2017) e Menêzes (2018). Na primeira etapa, as baterias foram descarregadas, por imersão das células em uma solução salina de cloreto de sódio (NaCl) 10% (m/v) por 10 min (LU *et al.*, 2013) e depois em uma solução salina de sulfato de sódio Na₂SO₄ 10% (m/v) por 24 h (CHEN, et al., 2019), como mostrado na Figura 6. As baterias foram secas em estufa a 60°C por 24 h e a voltagem foi aferida para verificar a descarga.

Figura 6 - Baterias em solução salina para o processo de descarga.



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

A segunda etapa foi realizada com a utilização de equipamentos de proteção individual (luvas, jalecos e óculos de proteção), pois, no processo de desmontagem das baterias para retirada do ânodo e cátodo, os solventes inflamáveis em contato com uma faísca gerada no rompimento da carcaça metálica podem entrar em combustão e causar acidentes. Sendo assim, a embalagem plástica (Figura 7.a) foi retirada com o auxílio de alicate, restando somente a carcaça metálica (Figura 7.b).

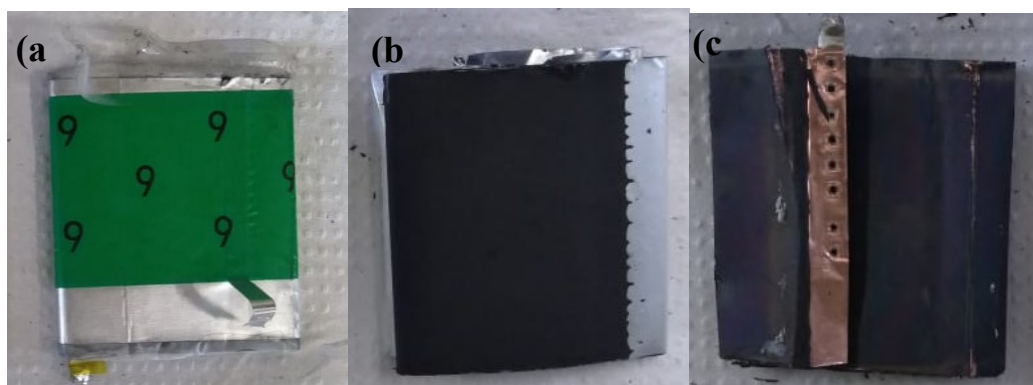
Figura 7 - a: Bateria com embalagem plástica; b: Carcaça metálica da bateria.



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

Logo após, as carcaças metálicas foram prensadas mecanicamente e rompidas de forma manual, cuidadosamente, com auxílio de alicate em capela de exaustão. O cátodo e o ânodo embalados com o separador (Figura 8.a) foram retirados da carcaça metálica. Em seguida, o separador foi descartado, o material catódico (Figura 8.b) e o material anódico (Figura 9.c) foram encaminhados para secagem em estufa a 60°C por 24 h.

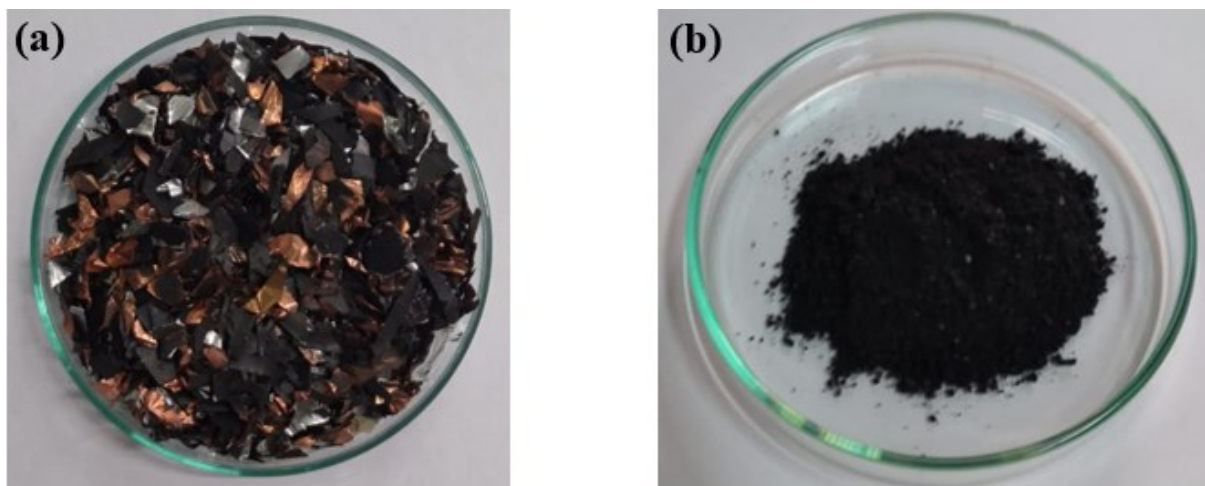
Figura 8 - a: Material anódico, material catódico e separador da bateria; b: Material catódico (fita de alumínio e óxido de lítio e cobalto); c: Material anódico (fita de cobre e grafite)



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

Após a secagem das fitas metálicas, o material foi cortado com o auxílio de tesoura, gerando partículas de tamanho irregular, como pode ser visto na Figura 9.a. O material seguiu para o processo de cominuição em moinho de bolas, utilizando jarro de cerâmica com volume útil de 3L e bolas de cerâmica. O material foi peneirado após a moagem em peneiras de uso doméstico e apenas a porção de finos do peneiramento, apresentada na Figura 9.b, foi utilizada como amostra deste estudo.

Figura 9 - a: Material catódico e anódico de bateria após diminuição de tamanho por tesoura; b: Pó de material catódico e anódico bateria após moagem e peneiramento.



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

3.5 Manutenção dos microrganismos

Para manter as culturas dos microrganismos utilizadas nesse estudo (consórcio microbiano e *P. oxalicum*) foram utilizadas diferentes metodologias de repique, de acordo com as necessidades de cada cultura. A seguir, os detalhes dessas metodologias.

3.5.1 Consórcio microbiano

O repique do consórcio microbiano foi realizada semanalmente com o objetivo de aumento da concentração celular e a cada 15 dias para manutenção da linhagem. Os reagentes utilizados na produção do meio, assim como suas concentrações estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição do meio híbrido para manutenção do consórcio microbiano

Reagentes	Concentração (g/L)
Sulfato de amônio (NH ₄) ₂ SO ₄	1
Sulfato de magnésio (MgSO ₄)	3
Extrato de levedura	3
Fosfato monopotássico (KH ₂ PO ₄)	3
Fosfato dipotássico (K ₂ HPO ₄)	7
Extrato de carne	0,5
Lactose (Proveniente do permeado de soro de leite)	20

Fonte: Menêzes (2018).

Para o repique, o inóculo foi transferido para tubos Falcon, onde foi centrifugado a 5000 rotações por minuto (rpm) por 15 min, logo após o sobrenadante foi separado e armazenado em vidro âmbar a 4°C. O *pellet* foi agitado em vórtex e transferido para o frasco Schott de 500 mL na proporção de 100 mL de inóculo para 400 mL de meio. Antes de fechar o frasco, o nitrogênio gasoso foi borbulhado por 3 min para garantir a condição de anaerobiose no meio de cultivo. As bactérias foram mantidas em ambiente escuro.

3.5.2 *Penicillium oxalicum*

A manutenção do *Penicillium oxalicum* foi realizada mensalmente em meio sólido. A composição do meio basal utilizado para manutenção está descrita na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição do meio basal para manutenção do *P. oxalicum*

Reagentes	Concentração (g/L)
D-glicose anidra (C ₆ H ₁₂ O ₆)	10
Ca ₃ (OH)(PO ₄) ₃	5
MgSO ₄	0,1
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,5
MnSO ₄ 7H ₂ O	0,0001
FeSO ₄ 7H ₂ O	0,001
KCl	0,2
Extrato de levedura	0,5
Ágar	15

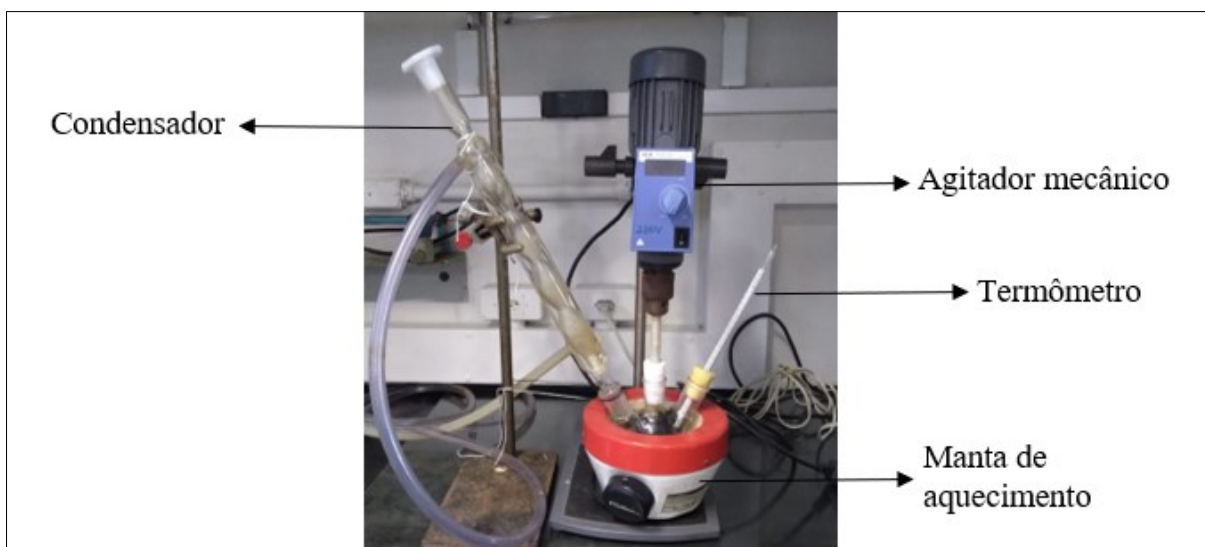
Fonte: Menêzes (2018).

Para a obtenção do meio sólido, inicialmente, o meio basal líquido foi preparado e colocado em Erlenmeyer vedado com algodão e gaze estéreis. O meio e as placas de Petri foram autoclavados a 1 atm e 121°C por 20 min. Em seguida, dentro da câmara de fluxo laminar, o meio líquido foi despejado nas placas de Petri autoclavadas e deixadas sob a luz ultravioleta (UV) até o endurecimento do ágar presente no meio. Após 24 h em geladeira, as placas foram novamente submetidas à luz UV em câmara de fluxo laminar por 15 min e transferidas para a capela de exaustão manipuladas próximas a chama de bico de Bunsen para esterilização da alça de repique e inoculação do *P. oxalicum* com auxílio da alça de platina. Após a inoculação do *P. oxalicum*, as placas foram embaladas em filme plástico e mantidas em condições de temperatura ótima para crescimento, e depois em geladeira até o uso.

3.6 Digestão em água régia

O processo de lixiviação foi realizado com o objetivo de solubilizar os metais presentes na bateria em uma solução ácida chamada de lixivante. Com o intuito de caracterizar a amostra, foi feita a técnica de digestão em água régia (solução de ácido nítrico e ácido clorídrico na proporção de 1:3 em volume) sob agitação mecânica: 65% e 36%, respectivamente. Foi utilizado o sistema ilustrado na Figura 10, o qual contém um agitador mecânico suspenso por garra metálica e suporte, um condensador, um termômetro o balão de fundo redondo, pá plástica e uma manta aquecedora.

Figura 10 - Sistema de digestão em água régia.



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

As digestões foram realizadas em replicata, utilizando o volume de 40 mL de água régia para 1g de bateria (razão sólido/líquido de 0,025mg/L). A agitação utilizada foi de 300 rpm, temperatura de 90°C e tempo de 2 h. Após a lixiviação, a solução foi resfriada e o lixiviado foi filtrado com papel de filtro Whatman (sem cinza, grau 43, diâmetro 125 mm, 2,5 µm, fluxo lento). Este ensaio foi repetido 5 vezes e as amostras foram mantidas em refrigeração a 4°C até a realização da análise por Espectroscopia de Absorbância Atômica de Chama (EAAC). O teor total de cada metal obtido por EAAC foi considerado como a referência (100% de extração) para calcular a recuperação dos testes realizados, seja para a biolixiviação, lixiviação sob sonicação e adaptação.

3.7 Lixiviação empregando ultrassom

Os testes de lixiviação foram realizados para avaliar o potencial da sonicação na solubilização dos metais em substituição à agitação, e comparar os resultados com trabalhos anteriores (URIAS, 2017; MENÊZES, 2018) que realizaram a lixiviação com agitação mecânica. O sistema empregado na lixiviação com ultrassom foi composto de um balão de fundo chato de 100 mL, um condensador e uma lavadora ultrassônica da marca Eco-sonics modelo Q5.9/25^a, como pode ser observado nas Figuras 11.a e 11.b.

Figura 11 - a: Sistema de lixiviação por ultrassom; b: Balão de fundo chato e condensador utilizados na lixiviação por ultrassom.



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

O lixiviante utilizado nesse ensaio foi o meio efluente com os ácidos orgânicos produzidos pelo consórcio microbiano. Este meio foi produzido em um projeto de produção de biohidrogênio desenvolvido em paralelo. A concentração total de ácidos orgânicos foi de 0,75 M, contendo principalmente, os ácidos láctico, acético, butírico e propiônico. A este meio efluente foi adicionado ácido sulfúrico (1,25 M). Como agente redutor para auxiliar a solubilização do cobalto, foi utilizada a lactose (0,09 M) proveniente de PSL em pó. Esta composição de meio lixiviante e concentração de amostra de bateria foram as mesmas utilizadas por Urias (2017), que realizou a lixiviação por agitação mecânica (300 rpm), a 86°C por 2,5h e razão sólido/líquido de bateria foi de 18,5 g/L.

As variáveis do estudo de avaliação do efeito da sonicação na lixiviação foram tempo de processo (1 h a 5 h) e temperatura (60 °C e 80 °C). Após a lixiviação, a solução foi resfriada, o lixiviado filtrado com papel de filtro Whatman (sem cinza, grau 43, diâmetro 125 mm, 2,5

µm, fluxo lento). As amostras foram mantidas em refrigeração a 4°C até a análise por Espectroscopia de Absorbância Atômica de Chama (EAAC).

3.8 Ensaios preliminares de Biolixiviação com *P. oxalicum*

3.8.1 Produção da solução mãe

O fungo *P. oxalicum* foi cultivado por 7 dias em meio de cultivo sólido de ágar-ágar (Tabela 2). Após o crescimento os fungos foram transferidos da superfície da placa de Petri para uma solução de cloreto de sódio (9 g/L) estéril. A concentração da suspensão de esporos obtida por contagem de células em câmara de Neubauer e ajustada até a grandeza de 10^7 células/mL. Essa solução mãe foi mantida em refrigeração a 4°C por até 30 dias para o uso nas biolixiviações (AMIRI *et al.*, 2011; MENÊZES, 2018; BAHALOO-HOREH *et al.*, 2018).

3.8.2 Ensaio de Biolixiviação com diferentes tipos de açúcares

Assim como Menêzes (2018) determinou as condições iniciais para a biolixiviação por consórcio microbiano, este trabalho também realizou testes preliminares para verificar as melhores condições iniciais para a biolixiviação por *P. oxalicum*. Foram analisados os tipos de fonte de carbono, sendo empregada a concentração de 100 g/L de dextrose ou de lactose proveniente de PSL em pó, e variou-se também a concentração de bateria de 10 a 50 g/L.

O meio de cultivo foi preparado em Erlenmeyer de 250,0 mL, conforme Tabela 2. O meio foi autoclavado por 20 min a 1 atm e 121°C. Após o resfriamento foi adicionado 1 mL do inóculo preparado com o fungo (solução mãe) em um volume de 99,0 mL de meio. Após a inoculação, os Erlenmeyers seguiram para agitação em *shaker* a 110 rpm. Após 3 dias o pH do cultivo foi aferido. Na capela de exaustão, o pó das LIBs foi adicionado ao cultivo do fungo e às amostras de controle (sem presença de fungo). Os Erlenmeyers foram novamente deixados sob agitação em *shaker* a 110 rpm. O acompanhamento das condições do ensaio foi realizado através da retirada das alíquotas de 15 mL, em duplicata, para análises de pH, EAAC, concentração celular por gravimetria e açúcares por DNS.

3.9 Biolixiviação

Os ensaios de biolixiviação foram conduzidos com o objetivo de solubilizar os metais presentes nos eletrodos por ação de bactérias do consórcio microbiano e pelo fungo *P. oxalicum*.

3.9.1 *Consórcio Microbiano*

Sete dias após a realização do repique do consórcio microbiano, o ensaio de biolixiviação foi realizado em frascos de penicilina de 50,0 mL, sendo 37,5 de volume útil e 10% v/v) de inóculo com uma concentração inicial de 3 g de células/L. O pH inicial foi fixado em 5,5, a razão sólido/líquido utilizada foi de 35 g /L. Esta condição foi adotada a partir do estudo dos ensaios preliminares de Menêzes (2018). As medidas foram realizadas em duplicata. O acompanhamento das condições do ensaio foi realizado através da retirada das alíquotas de 15 mL, em duplicata, para análises de pH, EAAC, concentração celular por gravimetria e açúcares por DNS.

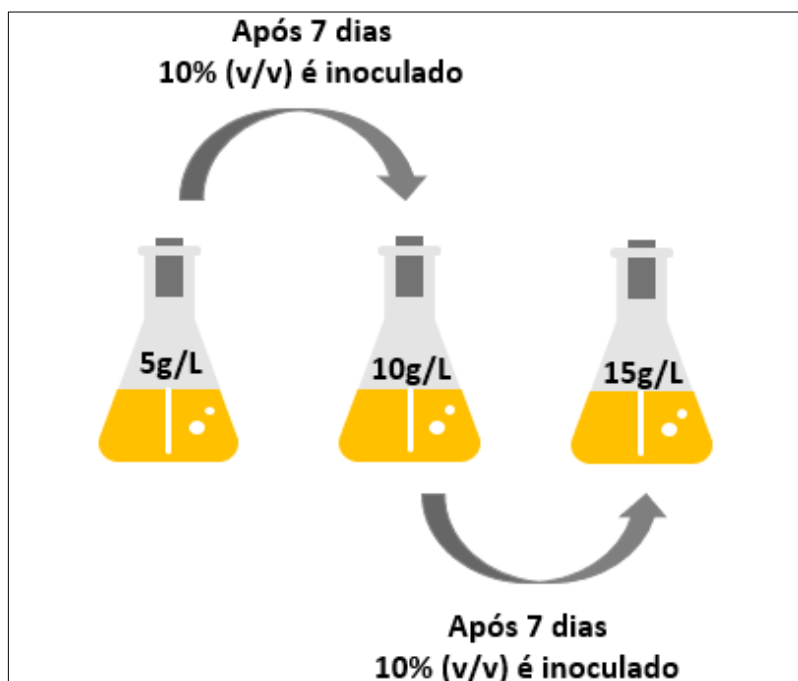
3.9.2 *P. oxalicum*

Para a biolixiviação o inóculo utilizado (solução mãe) foi preparado de acordo com o item 4.8.1 e o meio de cultivo foi preparado em Erlenmeyers de 250,0 mL, conforme Tabela 2. Este meio foi autoclavado por 20 min a 1 atm e 121°C. Após o resfriamento foi adicionado 1,0 mL do inóculo preparado com o fungo (solução mãe diluída) em um volume de 99,0 mL de meio. Após a inoculação, os Erlenmeyers seguiram para agitação em shaker a 110 rpm. Após dois dias da inoculação, o pH do cultivo foi aferido. Na capela de exaustão, o pó dos eletrodos foi adicionado e os Erlenmeyers foram novamente mantidos sob agitação em shaker a 110 rpm. O acompanhamento das condições do ensaio foi realizado através da retirada das alíquotas de 15,0 mL, em duplicata, para análises de pH, EAAC, concentração celular por gravimetria e açúcares por DNS.

3.10 Ensaio de adaptação dos microrganismos aos metais Li e Co presentes nas baterias

Tomando como base o trabalho de Bahaloo-Horeh *et al.* (2018), foi realizada a adaptação em série do fungo *P. oxalicum* e do consórcio microbiano para a obtenção de amostras de microrganismos mais tolerantes aos íons dos metais Li e Co. A adaptação ocorreu a partir do aumento gradual da concentração do pó de bateria de íons de lítio no meio. Inicialmente os microrganismos foram adaptados a 5g/L de bateria. Após o crescimento do microrganismo nesse meio e diminuição do pH, 10% (v/v) desse cultivo foi inoculado em um Erlenmeyer com uma concentração de 10g/L de bateria e o procedimento de cultivo e inoculação foi repetido, como foi esquematizado na Figura 12.

Figura 12 - Esquema de adaptação gradual dos microrganismos aos metais da bateria.



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

3.10.1 Consórcio Microbiano

Sete dias após a realização do repique do consórcio microbiano, o ensaio de adaptação seriada foi realizado em Erlenmeyer de 250,0 mL, contendo 100,0 mL de volume útil e 10% (v/v) de inóculo com uma concentração inicial de 3 g de células/L.

Figura 13 - Sistema dos ensaios de adaptação do consórcio microbiano (Erlenmeyers envoltos em papel alumínio) e do *P. oxalicum* (Erlenmeyers sem papel alumínio) aos metais Li e Co presentes nas baterias.



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

A concentração de açúcar inicial foi de 100g/L de lactose proveniente do PSL. O pH inicial foi fixado em 5,5, a razão sólido/líquido inicial utilizada foi de 5 g/L. Os Erlenmeyers foram envolvidos com papel alumínio para evitar a entrada de luminosidade e na sua abertura foi instalada uma rolha perfurada por onde passou a mangueira para a passagem dos gases produzidos pelo consórcio até um Erlenmeyer com água.

Foi realizado o acompanhamento das condições do ensaio com medidas, em duplicata, de pH, EAAC, concentração celular por gravimetria e açúcares por DNS. Após 13 dias, foi realizada a inoculação de 10% (v/v) do consórcio já adaptado em 100 mL de volume de meio novo com um aumento na concentração de bateria de 5 g/L e concentração de açúcar de 100g/L.

3.10.2 *P. oxalicum*

A solução de esporos do *P. oxalicum* foi produzida de acordo com o item 4.8.1. O meio de cultivo foi preparado em Erlenmeyers de 250 mL, conforme a Tabela 2, tendo a lactose, proveniente do PSL, como fonte de carbono. A concentração de açúcar inicial foi de 100g/L. O meio foi autoclavado por 20min a 1 atm e 121°C. Após o resfriamento do meio foi adicionado 1 mL do inóculo preparado com o fungo (solução mãe) em um volume de 99 mL de meio, a concentração inicial foi diluída para a grandeza de 10^5 células/mL. Depois da inoculação, os Erlenmeyers seguiram para agitação em *shaker* a 110 rpm.

Após três dias da inoculação, o pH do cultivo foi aferido e na capela de exaustão o pó das LIBs foi adicionado em uma concentração inicial de 5 g/L. Após sete dias de crescimento do microrganismo e a diminuição do pH, houve a inoculação de 10% do volume do fungo adaptado em um novo meio estéril com a concentração de 10g/L de pó de bateria. Novamente, o fungo foi cultivado em *shaker* a 110 rpm e uma nova concentração de pó de bateria foi adicionada quando uma diminuição do pH do meio foi aferida. Realizaram-se as medidas de concentração celular por gravimetria, pH, concentração de metais por EAAC e concentração de açúcar por DNS para acompanhar a adaptação.

3.11 Análises

As análises físico-químicas foram realizadas para a caracterização e o acompanhamento das amostras e dos ensaios.

3.11.1 Concentração celular por gravimetria (massa de sólidos voláteis (SV) por volume)

As concentrações de células na ausência de baterias (iniciais) foram medidas por leitura de densidade óptica a 660 nm e relacionadas por curva de calibração para obtenção da

concentração em gsv/L. E o método gravimétrico foi aplicado para a determinação de concentração celular na presença de amostra (durante a biolixiviação).

A concentração celular (densidade microbiológica) foi determinada pela razão entre amassa de sólidos voláteis (SV) por volume. Essa foi obtida pela centrifugação (centrífuga da marca Beckman J-25 com rotação igual 8000 rpm – 12.096 g) de um volume conhecido da amostra, em que o sobrenadante era reservado para análises posteriores e o corpo de fundo era resuspendido com água destilada e colocado em recipiente previamente tarado, seguida da introdução do sistema (recipiente + células) em estufa a $105 \pm 1,0$ °C.

Após 24 horas, o recipiente foi acondicionado em dessecador com sílica gel até resfriamento e, posteriormente, foi medida a massa. Este procedimento foi repetido até a verificação da massa constante para a medida da massa celular seca.

Para a determinação de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), fez-se a calcinação em cadinhos de porcelana por 30 min a 550 °C na mufla. Após o procedimento, transferiu-se para o dessecador de sílica gel, e aferiu-se a massa. A diferença da massa depois da estufa e da calcinação correspondeu à massa de células voláteis presente no volume de suspensão celular.

3.11.2 Câmara de Neubauer

A solução mãe foi obtida pela metodologia descrita no item 4.8.1. Essa solução com concentração ainda desconhecida foi diluída em uma solução de corante azul de metileno e depositada na câmara de Neubauer, com o auxílio de uma micropipeta automática. A contagem de esporos foi realizada usando o microscópio da marca Nikon modelo Elipse Es00-LED e uma Câmara de Neubauer com profundidade de 0,1 mm e área de $0,0025\text{mm}^2$. Após a preparação da Câmara para contagem, foco do microscópio foi ajustado até encontrar o quadrante central e prosseguir a contagem dos esporos em 5 áreas desse quadrante. O número de células foi determinado e a concentração celular foi obtida através da Equação 4.1.

$$n^{\circ} \frac{\text{cél.}}{\text{ml}} = n^{\circ} \text{ células contadas nas 5 áreas} \times \text{diluição} \times 50.000 \quad \text{Eq. 4.1}$$

3.11.3 Concentração de açúcares redutores por DNS

Foi determinada a concentração de açúcares redutores nas amostras dos ensaios de lixiviação, biolixiviação e adaptação. O método utilizado, proposto por Miller (1959), consiste na redução do ácido 3,5-dinitrossalicílico ácido (de cor amarelo forte), na oxidação do monossacarídeo e na formação do 3-amino-5nitro-salicilato (de cor laranja-marrom forte)

Para a análise foram utilizados 0,5 mL da amostra diluída em 1 mL de reagente DNS, ambos transferidos para tubo Folin-Wu, levados para um banho com água em ebulição por 5 min e resfriados em banho de gelo por mais 5 min. Logo após, o volume do tubo foi completado para 12,5 mL com água deionizada e homogeneizadas. As amostras foram lidas em espectrofotômetro *Thermo Spectronic* modelo *Genesys 10 UV*, utilizando cubetas de vidro na região de absorbância em 540 nm.

Para a calibração do zero no Espectrofotômetro, a amostra utilizada como o branco consistia em 0,5 mL de água deionizada. Por fim, a curva de calibração da análise foi obtida utilizando o método descrito numa solução de glicose ($C_6H_{12}O_6$) com faixa de concentração de 0,0 a 1,0g/L, intervalada a cada 0,1g/L. Essa calibração foi realizada para cada solução do reagente DNS preparada.

3.11.4 Determinação da concentração de metais por Espectroscopia de Absorção Atômica em Chama (EAAC)

As amostras de lixiviação, biolixiviação e adaptação foram submetidas ao Espectrofotômetro de Absorção Atômica em Chama (EAAC) *Shimadzu* modelo AA-700 Series, com o intuito de determinar a concentração de metais solubilizados nessas amostras após a realização dos ensaios.

$$\text{Quantidade do metal na amostra (\%)} = \frac{C \left(\frac{mg}{l} \right) \cdot V(l)}{m(mg)} \times 100 \quad \text{Eq (4.2)}$$

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\text{Quantidade de metal na amostra (\%)}}{\text{Teor total do metal na amostra (\%)}} \times 100 \quad \text{Eq (4.3)}$$

Para leitura em EAAC, seguindo os trabalhos de Menêzes (2018) e Urias (2017) as amostras foram diluídas e seu pH corrigido para o valor 5,0 com a adição de NH_4OH (amostras ácidas) e H_2SO_4 (amostras básicas).

3.11.5 Determinação de ácidos orgânicos por HPLC

As amostras de meio efluente obtido do consórcio microbiano foram analisadas em cromatografia líquida de alto desempenho High Performance Liquid Chromatography (HPLC) para determinar a concentração de ácidos já existentes no meio e posteriormente ajustar a concentração desses ácidos com base na melhor condição do trabalho de Urias (2017). Apesar de esta análise ser importante para a determinação dos ácidos orgânicos presentes no meio, ela não pode ser empregada nas amostras com presença do pó de bateria, ou seja, nas amostras que

sofreram lixiviação, biolixiviação e adaptação. O cromatógrafo utilizado foi da marca *Shimadzu* modelo LC-20^a, equipado com coluna C-610H, com detector ultravioleta no comprimento de onda de 210 nm. A fase móvel utilizada foi uma solução de ácido fosfórico à 0,1% (v/v), vazão da bomba 0,5 mL/m, temperatura do forno 32° C e volume de injeção 20µL. As amostras foram diluídas e água deionizada e filtradas (porosidade 0,22 µm). As áreas obtidas nos cromatogramas foram convertidas para concentrações em g/L através das curvas de calibração.

3.11.6 *Fluorescência de Raios-X*

As análises de Fluorescência de Raios-X (FRX) foi realizada na amostra de pó de bateria com o intuito de obter a concentração de metais na amostra. O instrumento utilizado foi da marca *Bruker* modelo S8 *Tiger*. Esta análise foi relatada nos trabalhos de Bahaloo-Horeh (2016), Rasoulnia *et al.* (2016), e Dolker e Pant (2019).

3.11.7 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

Foram obtidas imagens de MEV na amostra de pó de bateria antes da lixiviação e nas amostras de lixiviação com meio efluente do consórcio microbiano acrescido de ácidos orgânicos analíticos em ultrassom. Foi utilizado o instrumento marca *Carl Zeiss* modelo EVO MA 10. Estas microfotografias foram realizadas com a finalidade de comparar a superfície do pó de bateria antes e depois da lixiviação como apresentado no trabalho de Bahaloo-Horeh *et al.* (2016) e Rasoulnia *et al.* (2016).

3.11.8 *Determinação do pH*

O pH das amostras de bateria, dos ensaios de lixiviação, biolixiviação e biolixiviação foram medidos utilizando pHmetro *Gehaka* PG-2000 de bancada, previamente calibrado. A finalidade dessa análise foi o acompanhamento o efeito da variação do pH nos ensaios em relação às medidas de concentração de açúcar, crescimento celular e recuperação dos metais.

RESULTADOSE DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados os resultados alcançados na fase experimental da pesquisa e suas respectivas discussões.

4.1 Desmantelamento das baterias

O desmantelamento das baterias de íons de lítio proporcionou a separação dos materiais catódicos e anódicos dessas células. Este procedimento foi realizado em capela de exaustão com equipamentos de proteção individual. É importante salientar que o processo de descarga das baterias deve ser realizado corretamente para diminuir o risco de acidentes na abertura das baterias.

Neste presente estudo, a amostra de pó de bateria foi preparada a partir dos materiais catódicos e anódicos. Após a separação dos materiais foi realizada a cominuição em moinhos de bolas e peneiramento até a obtenção de uma amostra uniforme, como pode ser visto na Figura 14.

Figura 14 - Pó de bateria de íon de lítio obtida por cominuição dos materiais catódico e anódico presentes na bateria.



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

De acordo com Golmohammadzadeh *et al.* (2017), o cátodo representa a parte mais valiosa das LIBs, pois contém metais com alto valor agregado como o lítio e o cobalto, representando um componente com grande potencial para a reciclagem. Menêzes (2018) em seu estudo da recuperação de lítio e cobalto em LIBs utilizou dois tipos de amostras do pó, (a) a raspagem do óxido no cátodo e (b) a moagem do cátodo e ânodo em moinho de martelos.

Porém, o autor utilizou (a) a amostra exclusiva do cátodo apenas em um dos experimentos e seguiu utilizando (b) a amostra com ambos os eletrodos por todo o seu estudo. Neste presente estudo, a utilização especialmente do material anódico da bateria se baseia em Pathak, Morrison e Gerard (2017), que relatam o efeito do cobre como facilitador do processo de biolixiviação com bactérias acidófilas.

4.2 Caracterização da amostra de pó de bateria

4.2.1 Teor de metais por Espectroscopia de Absorção Atômica em Chama (EAAC)

O objetivo dessa análise foi obter a quantidade de metais na amostra de bateria que foi utilizada como referência para o cálculo da porcentagem de recuperação do Li, Co e Cu nos experimentos de lixiviação, biolixiviação e adaptação. As amostras utilizadas foram submetidas previamente ao processo de digestão em água régia. Na análise de EAAC obtivemos valores de absorvância que foram convertidos em concentração dos metais Li, Co e Cu na amostra de pó de bateria utilizando as equações 4.2 e 4.3. Como pode ser observado na Tabela 3, a amostra utilizada neste estudo apresenta 2,5% de lítio, 54,0% de cobalto e 1,2% de cobre.

Tabela 3 - Quantidade do metal na amostra (%) determinado por Espectrofotometria de Absorção Atômica em Chama (EAAC)

Li (%)	Co (%)	Cu (%)
2,5	54,0	1,2

Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

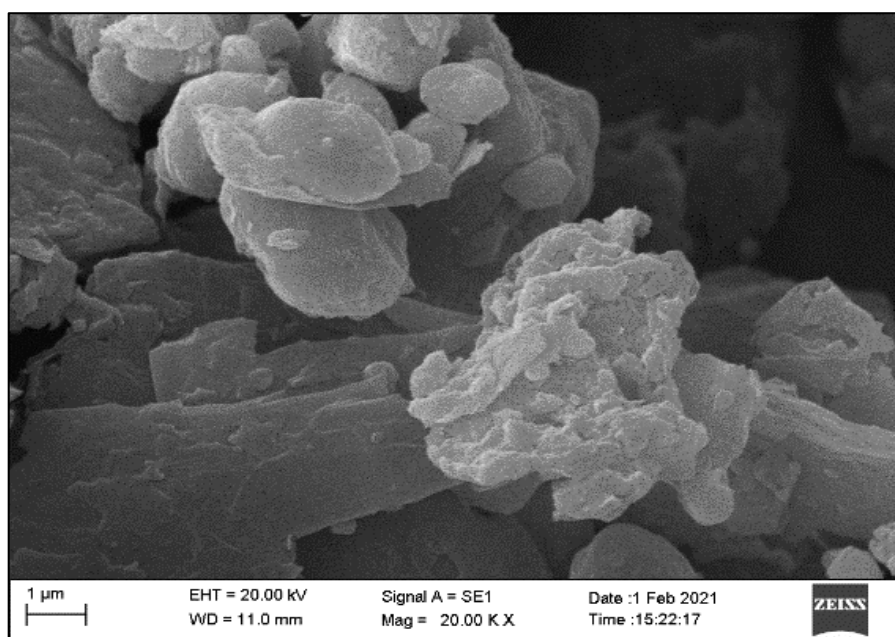
De acordo com Zheng *et al.* (2018) o percentual de metais nas LIBs exauridas é de 5% a 20% para o cobalto (Co) e de 5% a 7% para o lítio. Dutta *et al.* (2018) analisaram a composição do material catódico das LIBs por digestão em água régia e análise de EAAC e encontraram os percentuais de 20% de Co, 2,4% de Li e 1,2% de Cu. Menêzes (2018) determinou o teor de metais em suas amostras por digestão em água régia e análise de EAAC obtendo como resultado 47,85% de Co e 3,73% de Li para a amostra de raspagem do cátodo e 23,63% de Co e 4,17% de Li para a amostra de moagem do cátodo com o ânodo. Urias (2017) analisou sua amostra de material catódico e anódico por digestão em água régia e análise de EAAC, alcançando o teor de 52,78% de Co e 6,13% de Li. Musariri *et al.* (2019) encontraram 28,82% de Co, 0,11% de Cu e 9,73% de Li na sua amostra após digestão em água régia e análise de EAAC. Yang *et al.* (2017) encontraram os teores de 11,32% de Co e 1,76% de Li por digestão com H₂SO₄ e H₂O₂ e análise de EAAC.

Pode-se observar que a amostra utilizada no presente estudo é rica em cobalto. As concentrações encontradas neste estudo se assemelham, em termos de teor de metais, à amostra de Urias (2017) para o cobalto e à amostra de Dutta *et al.* (2018) para o lítio. Segundo Zeng e Li (2014), um dos fatores que dificulta a determinação de uma metodologia padrão para os processos de recuperação de metais em baterias é a complexidade da composição elementar destas baterias encontradas no mercado, o que pode ser observado nos diferentes resultados encontrados para os autores mostrados acima. Desse modo, é relevante o estudo das características da amostra de bateria que será reciclada.

4.2.2 Imagem por Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de MEV foi realizada para investigar se ocorreram alterações na superfície da amostra do pó de bateria após os processos lixiviantes. A microfotografia realizada na amostra de bateria não lixiviada pode ser visualizada na Figura 15.

Figura 15 - Microfotografia da amostra de pó de bateria antes da lixiviação com magnificação de 20.000 vezes.



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

Na Figura 16, pode-se observar a característica da superfície do pó de bateria antes do tratamento bioquímico. Em seu trabalho, Horeh *et al.* (2016b) utilizaram a análise de MEV para comparar o pó de bateria antes e, após da biolixiviação, os autores observaram que o pó lixiviado apresentava uma superfície lisa.

4.2.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise de FRX foi realizada para determinar a composição dos metais da amostra inicial. A quantificação destes elementos na amostra de pó de bateria não lixiviado pode ser visualizada na Tabela 4. O método de Fluorescência de Raios-X não é sensível à presença do metal Li, pois esse metal apresenta um baixo número atômico ($Z=3$).

Tabela 4 - Análise de FRX realizada na amostra de bateria antes da lixiviação

Elemento	Concentração
Co	51.62 %
Mn	9.75 %
Ni	4.65 %
Al	2.54 %
Cu	2.02 %
P	1,06%

Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

Os principais elementos encontrados na análise foram Co, Mn, Ni, Al e Cu. O alumínio e o cobre estão presentes nos eletrodos. O Ni e o Mn podem ser encontrados nos óxidos de lítio presentes no material catódico. O elemento fósforo (P) é proveniente dos sais de lítio empregados nos eletrólitos. Traços de Fe (0,11%) e Mg (0,05%) também foram encontrados nessa análise. Ao comparar a concentração de cobalto obtida através da EAAC com a concentração obtida no FRX, podemos perceber que os valores encontrados nas duas análises são similares para o cobalto.

Horeh *et al.* (2016b) analisaram a amostra de pó de bateria por FRX e encontraram 17,11% de cobalto e 6,60% de cobre. Zeng *et al.* (2015) encontraram 16,31% de Co e 3,40% de cobre em suas amostras.

4.2.4 Potencial hidrogeniônico (pH)

A medição do pH das baterias em água deionizada se baseou nos trabalhos de Bahaloo-Horeh e Mousavi (2016) e Yang *et al.* (2009) que realizaram este procedimento com o objetivo de avaliar a interferência do pó das baterias no pH. Na tabela 5 podem ser visualizados os valores encontrados nesta análise.

Tabela 5 - Valores de pH do pó de bateria diluído em água deionizada após 24 h em agitação a 110 rpm.

Razão sólido/líquido (g/L)	pH após 24 h
0 (Água deionizada)	7,0
10	10,2
20	10,2
30	10,3
40	10,5
50	10,5

Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

Pode-se perceber que a adição do pó de baterias na água proporciona um aumento considerável no valor do pH (de 7,0 para 10,0). Segundo Horeh *et al.* (2016b) esse aumento do pH ocorre, pois o lítio é um metal que reage fortemente com a molécula de água (H₂O), deixando o pH do meio alcalino. Também foi observado que a variação na concentração de pó de bateria utilizada (10 g/L a 50 g/L) não proporcionou uma mudança no aumento do pH. Logo, a razão sólido/líquido pode não influenciar significativamente no aumento do valor de pH. Horeh *et al.* (2016b) encontraram o pH próximo de 9,0 para a sua amostra de pó de bateria. Yang *et al.* (2019) encontraram valores pH acima de 9,9 para as amostras analisadas.

4.3 Ensaio preliminar de biolixiviação com *P. oxalicum* e dextrose como fonte de carbono

Nos ensaios preliminares de biolixiviação utilizando *P. oxalicum* foram investigadas a influência da fonte de carbono utilizada e a influência da concentração de pó de bateria na recuperação dos metais. As fontes de carbono empregadas foram a dextrose e o permeado do soro de leite (PSL) com 70% de lactose. Mênezes (2018) avaliou a faixa de concentração de açúcar de 10g/L a 100 g/L como substrato para o crescimento do *P. oxalicum*, observando que quanto maior a concentração de açúcar inicial, maior era o crescimento microbiano. Mênezes fixou a concluiu que a concentração de açúcar de 100 g/L era a melhor condição para realizar os ensaios de biolixiviação variando a razão sólido/líquido de bateria.

Na Tabela6 podem ser encontrados os valores de pH da bateria diluída em água deionizada após 24h e dos ensaios preliminares de biolixiviação com a presença de pó de bateria nos seguintes tempos: 0 h, 18 h e 4 d.

Tabela 6 - Valores de pH da bateria (diferentes concentrações) diluída em água deionizada após 24 h de agitação a 110 rpm e em meio com dextrose (100g/L) após agitação (110 rpm) por 18 h e 4 d.

Razão sólido/líquido(g/L)	água deionizada + bateria t = 24 h	meio + bateria t = 0 h	meio + bateria t = 18 h	meio + bateria t = 4 d
0	7,0	5,2	5,2	1,9
10	10,2	8,8	8,1	8,3
20	10,2	9,0	8,4	8,5
30	10,3	9,4	8,8	8,6
40	10,5	9,7	8,9	8,8
50	10,5	9,8	9,2	8,8

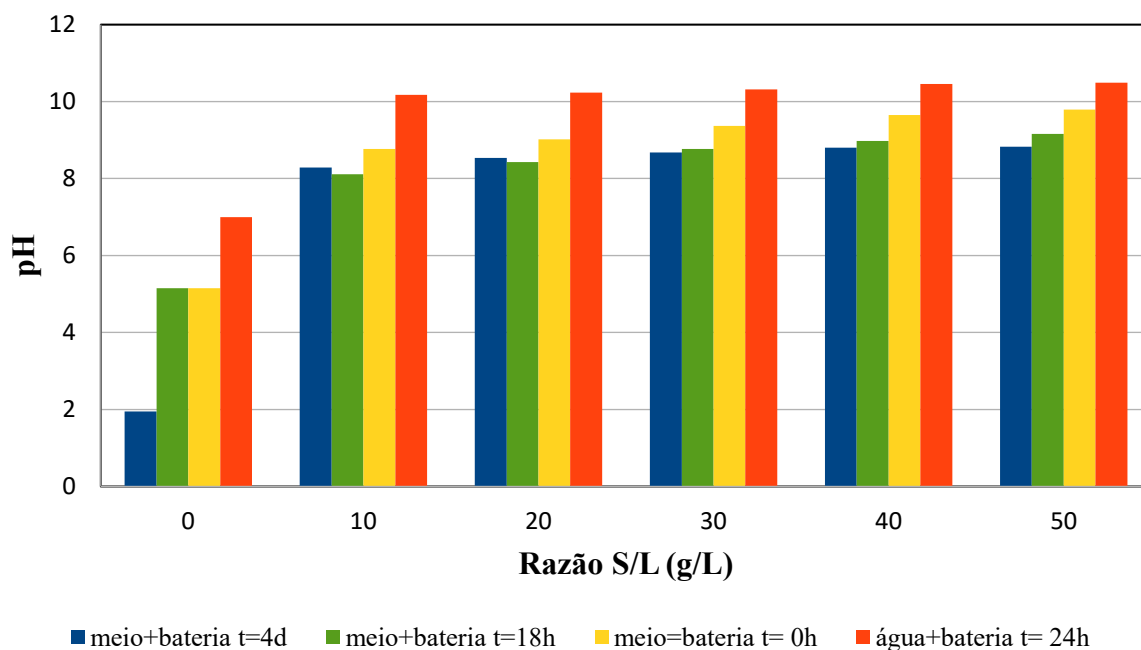
Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

No meio sem adição de bateria (razão sólido/líquido = 0) após 18 h de agitação não houve alteração no pH, porém após 4 dias de crescimento microbiano foi obtido um pH bastante ácido (1,9). Por outro lado, ao adicionarmos a bateria, o pH do meio passa do valor de 5,2 para 8,8 para a menor razão sólido/líquido (10 g/L) e de 5,2 para 9,8 na maior concentração (50 g/L). Esses resultados mostram que para os ensaios com razão sólido/líquido de pó de bateria igual a 40g/L e 50g/L o pH após 4 dias de biolixiviação atingiu o mesmo valor de 8,8. Pode-se perceber que o *P. oxalicum* é capaz de produzir um meio rico em ácidos orgânicos, pois apresenta um pH muito baixo, porém a presença de grandes concentrações de bateria impede que esses ácidos sejam produzidos em poucos dias de cultivo desse microrganismo. A partir daí avalia-se que é importante estudar a fermentação em um período maior e analisar quais ácidos são produzidos neste processo.

Segundo Horeh *et al.* (2016b), o pH é uma variável que influencia a produção dos ácidos orgânicos no meio lixiviante. Rasoulnia e Mousavi (2016) estudaram a produção dos ácidos lixiviantes pelo fungo *Aspergillus niger* a partir do pH. Devido à importância dessa variável no estudo da recuperação de metais, o pH do meio foi medido em várias etapas dos ensaios preliminares de biolixiviação.

Na Figura 16, é possível visualizar que para os ensaios com adição de pó de bateria a variação no pH ao final de 4 dias foi pequena em relação à variação observada no ensaio com ausência de bateria.

Figura 16 - Valores de pH do pó de bateria diluído em água deionizada após 24 h de agitação a 110 rpm e em meio com dextrose (100g/L) após agitação (110 rpm) por 18 h e 4 dias versus razão sólido/líquido do pó de bateria.



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

Na Tabela 7, podemos encontrar os valores de consumo de açúcar, de concentração celular e de recuperação do lítio e do cobre na biolixiviação com *P. oxalicum* para cada razão sólido/líquido empregada.

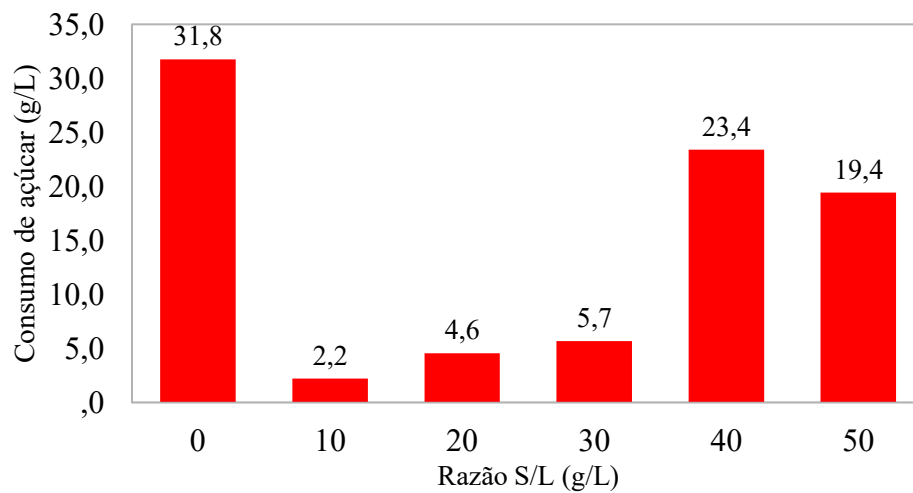
Tabela7 - Valores de Consumo de açúcar, concentração celular e recuperação dos metais Li e Cu após 4 dias biolixiviação do *P. oxalicum* em meio rico em dextrose na presença da amostra do pó de baterias (diferentes razões sólido/líquido).

Razão sólido/líquido (g/L)	Consumo de açúcar (g/L)	Conc. celular(g/L)	Li (%)	Cu (%)
0	31,8	12,2	-	-
10	2,2	5,0	30,7	62,5
20	4,6	2,9	18,4	46,8
30	5,7	5,2	13,4	38,3
40	23,4	7,4	10,6	27,7
50	19,4	10,6	8,7	30,6

Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

A concentração de açúcar no início do ensaio era de 100g/L. Ao final de 4 dias o consumo de açúcar encontrado no ensaio sem pó de bateria foi o mais alto (31,8g/L. Já nos ensaios com pó de bateria o consumo de açúcar mais alto foi encontrado para a razão sólido/líquido igual a 40g/L e o mais baixo para a razão sólido/líquido igual a 10g/L, indicando que houve um consumo de açúcar maior para uma razão sólido/líquido maior e um consumo de açúcar menor para a menor razão sólido/líquido utilizada. A Figura 17 ilustra a diferença dos valores de consumo de açúcar no ensaio.

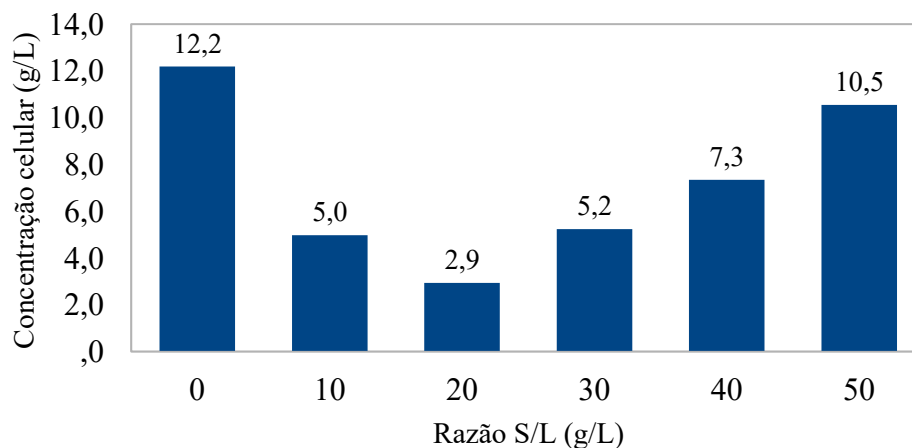
Figura 17 - Valores do consumo de açúcar (g/L) versus razão sólido/líquido (g/L) da amostra do pó de bateria após 4 dias de biolixiviação do *P. oxalicum*.



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

Em relação ao crescimento celular após 4 dias de biolixiviação em presença do *P. oxalicum*, na Figura 18 podem ser observadas as variações entre as concentrações celulares dos ensaios com pó de bateria e o ensaio sem pó de bateria.

Figura 18 - Valores da concentração celular (g/L) do *P. oxalicum* versus razão sólido/líquido (g/L) da amostra do pó de bateria após 4 dias de biolixiviação.



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

A concentração celular no início da biolixiviação foi de 10^5 cél/mL, medida por contagem em Câmara de Neubauer. Ao final dos 4 dias de experimento, essa concentração alcançou seu nível máximo no ensaio controle (sem adição de bateria), o valor mínimo foi obtido para o ensaio com razão sólido/líquido igual a 20g/L. Para as razões sólido/líquido de 20g/L e 30g/L a concentração foi próxima ao valor de 5 g/L. Os maiores valores de concentração celular para os ensaios contendo bateria em pó foram encontrados nas razões sólido/líquido de 40g/L igual 7,4 g/L e de 50g/L igual a 10,6 g/L.

Apesar da presença da bateria em pó em maiores concentrações (40 g/L e 50 g/L) favorecer o consumo de açúcar e a produção de microrganismos, o teor de recuperação mostrou não seguir o mesmo mecanismo. Pela Tabela 7 observamos que o lítio teve maior percentual de recuperação (30,7%) para a razão sólido/líquido de 10 g/L e seu menor percentual (8,7%) para a razão sólido/líquido de 50 g/L. O Cobre apresentou um percentual de recuperação na razão sólido/líquido de 10 g/L (62,5%) 2 vezes maior do que o obtido na razão sólido/líquido de 50 g/L (30,6%).

Esse fenômeno pode indicar que nos ensaios onde houve o menor consumo de açúcar e a presença de baixos teores de bateria em pó, os ácidos produzidos pelos microrganismos foram utilizados na lixiviação dos metais, enquanto nos ensaios onde houve o maior consumo de açúcar e a presença das concentrações mais altas de bateria, os ácidos produzidos foram utilizados nas reações metabólicas de crescimento dos microrganismos.

4.4 Ensaio preliminar de biolixiviação com *P. oxalicum* e permeado de soro de leite (PSL) como fonte de carbono

O ensaio preliminar de biolixiviação em presença do *P. oxalicum* realizado com PSL como fonte de carbono foi analisado ao final de 4 dias. Esse ensaio foi conduzido com base no trabalho de Mênezes (2018), que concluiu que o uso do PSL como fonte de açúcar para o fungo *P. oxalicum* proporcionou um crescimento celular maior que o observado nos ensaios com a dextrose. Neste ensaio a concentração de açúcar inicial foi fixada em 100 g/L. Na Tabela 8, podem ser visualizados os valores de pH obtidos durante o ensaio para o meio em presença de pó de bateria nas concentrações de (10 g/L a 50 g/L).

Tabela 8 - Valores de pH da bateria (diferentes concentrações) em água deionizada após 24 h de agitação a 110 rpm e em meio com PSL (100 g/L) após agitação (110 rpm) por 24 h e 4 d

Razão sólido/líquido (g/L)	água deionizada + bateria t = 24 h	meio + bateria t = 0	meio + bateria t = 24 h	meio + bateria t = 4 d
0	7,0	5,9	5,9	6,0
10	10,2	6,4	6,5	6,7
20	10,2	6,4	7,3	7,3
30	10,3	6,7	7,6	7,4
40	10,5	6,7	8,3	8,3
50	10,5	7,0	8,8	8,6

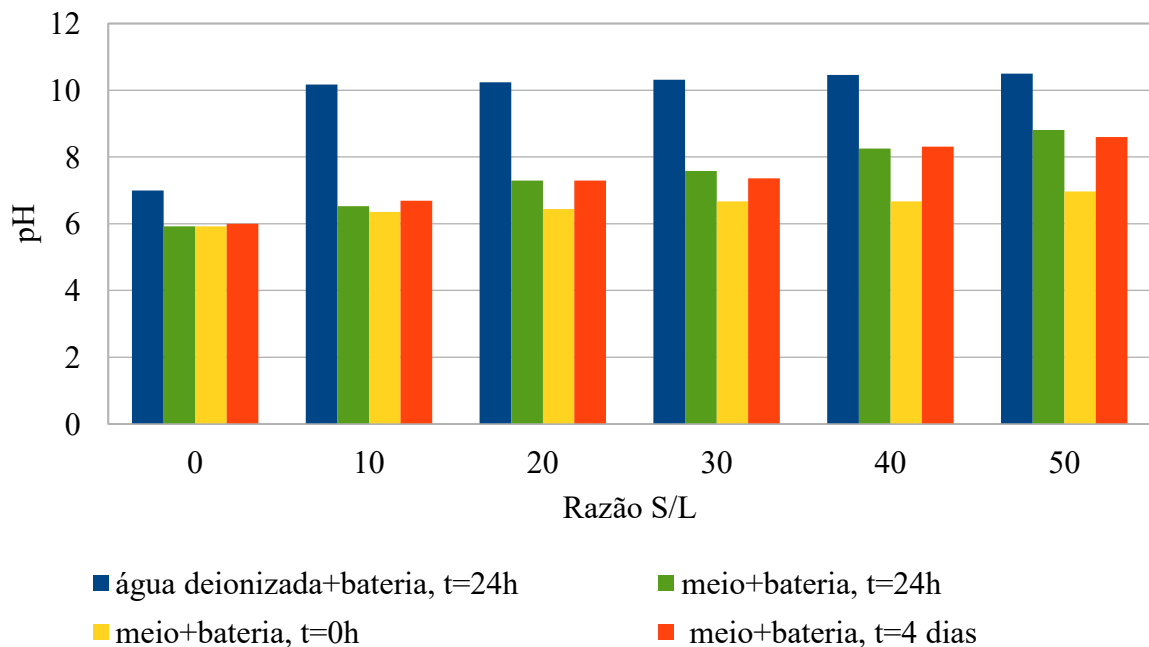
Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

Na tabela 8 pode-se observar que o ensaio de controle (razão sólido/líquido = 0) não apresentou uma variação no pH ao longo dos 4 dias de ensaio. No tempo inicial, ao adicionar o pó de bateria no meio de PSL com presença do fungo, o pH sofreu um aumento para 6,5 para a razão sólido/líquido igual a 10 g/L e para 7,0 para a razão sólido/líquido igual a 50 g/L e alcançou o valor igual a 6,7 nas razões sólido/líquido iguais a 30 g/L e 40 g/L. No tempo igual a 24 h, o pH apresentou um aumento maior para as concentrações mais altas de pó de bateria, sendo 8,3 para a razão sólido/líquido de 40 g/L e 8,8 para a razão sólido/líquido de 50 g/L. Enquanto que para a menor concentração de pó de bateria o pH não apresentou uma variação tão alta (de 6,35 para 6,53). Ao final de 4 dias de biolixiviação, o pH do ensaio com razão sólido/líquido de 10 g/L também apresentou uma variação considerável, enquanto os valores de pH das razões sólido/líquido iguais a 20 g/L e 30 g/L foram aproximados em 7,3 e 7,4,

respectivamente. Os valores de pH que sofreram os maiores aumentos foram os obtidos nas razões sólido/líquido iguais a 40 g/L e 50 g/L.

Na Figura 19, é possível visualizar uma maior variação nos valores de pH da bateria dissolvida em água após 24 h de agitação e dos ensaios de biolixiviação com *P. oxalicum* em presença de bateria em pó, após 4 dias de processo. Enquanto as variações do pH observadas entre o tempo inicial de 0 h e 4 d para os ensaios de biolixiviação foram menores.

Figura 19 - Valores de pH do pó de bateria diluído em água deionizada após 24 h de agitação a 110 rpm e em meio com PSL (100 g/L) após agitação (110 rpm) por 24 h e 4 d versus razão sólido/líquido do pó de bateria.



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

Com a Tabela9 podemos observar os valores de consumo de açúcar e recuperação dos metais cobalto e cobre após 4 dias de biolixiviação do *P. oxalicum* em presença da bateria em pó. A concentração de lactose inicial era de 100 g/L. Os resultados obtidos mostram que o consumo de açúcar, após 4 dias, foi mais alto nos ensaios com razão sólido/líquido de 40 g/L e 50 g/L. Enquanto nas razões sólido/líquido mais baixas (10 g/L, 20 g/L e 30 g/L) os consumos de açúcar obtidos foram mais baixos.

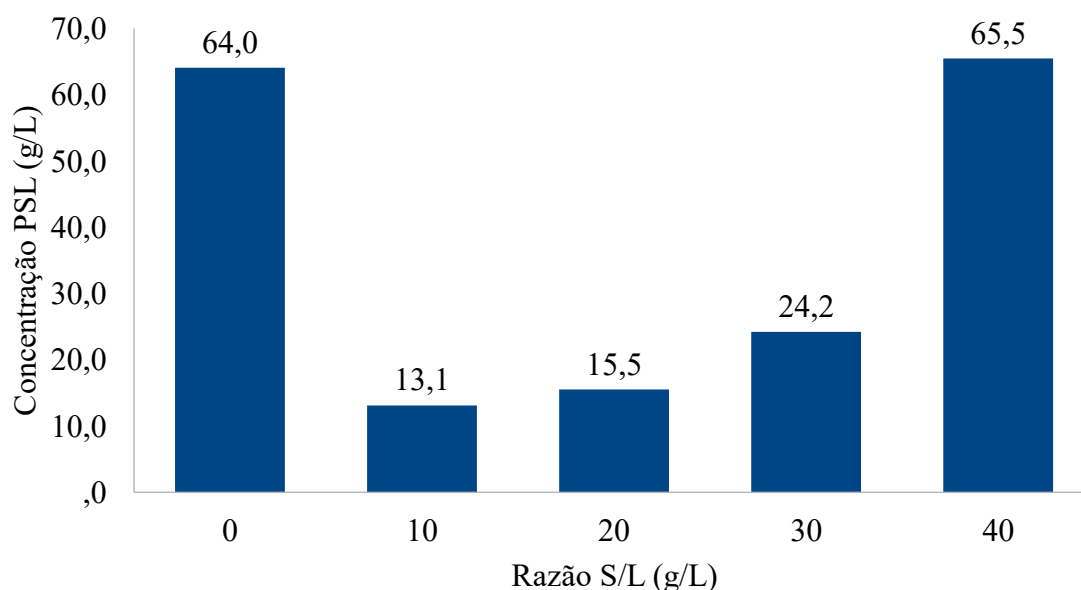
Tabela 9 - Valores de concentração de açúcar e recuperação dos metais Li e Cu após 4 dias biolixiviação do *P. oxalicum* em meio rico em PSL na presença da amostra do pó de bateria (diferentes razões sólido/líquido).

Razão sólido/líquido (g/L)	Consumo de açúcar (g/L)	pH	Co (%)	Cu (%)
0	64,0	6,0	-	-
10	13,1	6,7	4,3	18,7
20	15,5	7,3	2,9	79,4
30	24,2	7,4	0,5	17,9
40	65,5	8,3	1,2	-
50	81,0	8,6	0,2	-

Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

Na Figura 20, podemos observar o consumo de açúcar ao final dos 4 dias de biolixiviação em cada concentração de bateria em pó empregada.

Figura 20 - Valores do consumo de açúcar (g/L) versus razão sólido/líquido (g/L) da amostra do pó de bateria após 4 dias de biolixiviação do *P. oxalicum*.



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

Os valores de recuperação (%) dos metais Co e Cu após 4 dias de biolixiviação com PSL encontrados foram muito diferentes em relação aos ensaios de biolixiviação com dextrose. Para o metal cobalto o maior percentual de recuperação foi de 79,4% para a razão sólido/líquido de 20 g/L de pó de bateria. Para o cobre os percentuais obtidos foram muito baixos, sendo iguais a 4,3% para a razão sólido/líquido de 10 g/L e a 0,2% para a razão sólido/líquido de 50 g/L.

Apesar do trabalho de Mênezes (2018) apresentar melhores resultados para o emprego do PSL na biolixiviação com *P. oxalicum* neste trabalho o resultado não foi como o esperado. Possivelmente devido à dificuldade de análise do produto da biolixiviação, pois o crescimento do fungo ocorreu de maneira a formar grandes aglomerados que impossibilitaram a obtenção de uma amostra uniforme, o que não ocorreu nos ensaios com fonte de açúcar dextrose já que este era o açúcar empregado na manutenção do microrganismo.

Sabe-se que a viabilidade do processo depende não só do seu custo de implementação como também de operação, logo é crucial a utilização de insumos mais baratos. Salari *et al.* (2019) apontam que o custo do meio de fermentação do fungo na biolixiviação com fungo chega a 30% do custo total. O uso do PSL, como aproveitamento de insumos resultantes de outros processos, representa uma alternativa viável para a biolixiviação industrial (ARSHADI *et al.*, 2019). Portanto, pode-se sugerir que o PSL seja empregado na manutenção do microrganismo antes do seu cultivo para a biolixiviação e avaliar novamente a eficiência da biolixiviação com *P. oxalicum*, utilizando o PSL.

4.5 Ensaio preliminar de lixiviação por ultrassom

Foram realizados 4 ensaios de lixiviação, em duplicata, com o consórcio microbiano anaeróbio, utilizando agitação por ultrassom. Cada ensaio utilizou uma condição de temperatura, tempo e razão sólido/líquido diferente. O objetivo desses ensaios foi estudar a lixiviação nos valores máximos e mínimos de temperatura (80°C e 60 °C), tempo (180min e 60 min) e razão sólido/líquido (30 g/L e 10 g/L). Na Tabela10, podem ser visualizadas as concentrações obtidas após a lixiviação em diferentes condições.

Tabela 9 - Percentual de recuperação dos metais Cu, Co e Li na lixiviação com consórcio microbiano por ultrassom, variando a temperatura, o tempo e a razão sólido/líquido.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (m)	Razão sólido/líquido (g/L)	Cu (%)	Co (%)
1	80	60	10	33,9	33,5
2	60	180	10	27,7	30,0
3	80	60	30	85,1	30,0
4	60	180	30	70,7	26,4

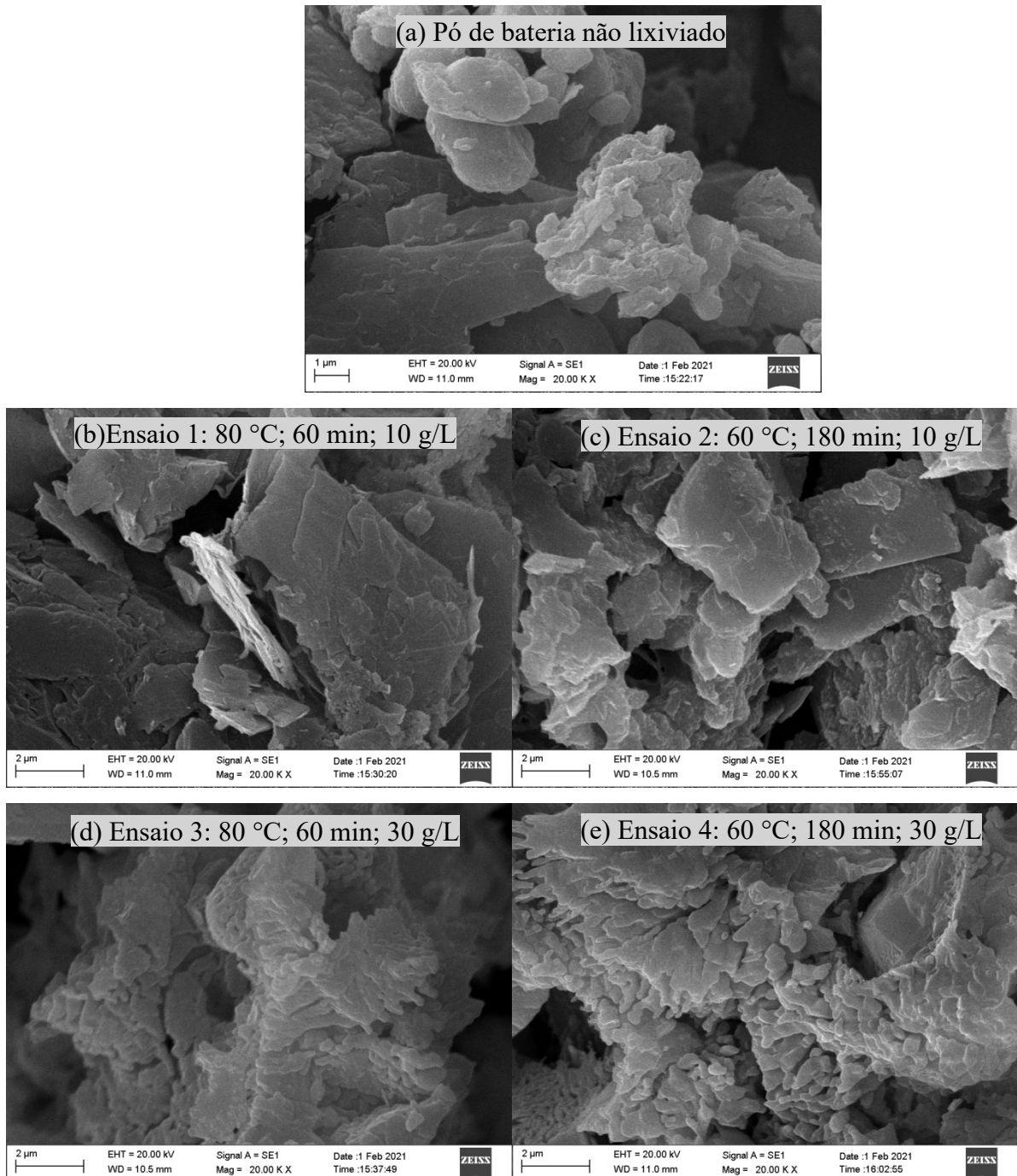
Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

A recuperação do metal cobre apresentou o maior percentual (85,1%) para o ensaio 3 (80°C, 60 min e 30 g/L) que representa o menor tempo de lixiviação, a maior temperatura e a

maior razão sólido/líquido. Enquanto seu menor percentual foi obtido no ensaio 2 com menor temperatura, maior tempo e menor razão sólido/líquido. Para o cobalto o maior percentual de recuperação (33,5%) foi alcançado no ensaio 1, maior temperatura, menor tempo e menor razão sólido/líquido. Nesse caso, o fator determinante nessa recuperação é a temperatura, o aumento da temperatura em 20°C favoreceu a recuperação. É possível perceber também que para uma mesma razão sólido líquido na menor temperatura 60°C o aumento de tempo não melhora a recuperação.

Urias (2017) investigou a lixiviação com a mistura de H₂SO₄, efluente e a lactose proveniente do permeado do soro do leite, e obteve os resultados de recuperação de 83,52 % para o Co e de 85,94 % para o Li. Jiang *et al.* (2018) conduziram a lixiviação de Co e Li por ultrassom com agitação mecânica, H₂SO₄ 2M como lixiviante e H₂O₂ 5% como agente redutor, temperatura de 30 °C, tempo de 30 min, razão sólido/líquido de 100g/L e potência de 360W, alcançando a recuperação de 91,65% para o Co e 92,7% para o Li. Segundo os autores a lixiviação com ultrassom foi mais rápida do que a lixiviação convencional, devido à difusão do sonificador. Com a finalidade de avaliar a morfologia do pó de bateria após a lixiviação por ultrassom, as microfotografias foram obtidas e podem ser visualizadas na figura 21.

Figura 21 - Microfotografia do pó de bateria:(a) Não lixiviado; Após lixiviação por ultrassom: (b) Ensaio 1: 80 °C; 60 min; 10 g/L; (c) Ensaio 2: 60 °C; 180 min; 10 g/L; (d) Ensaio 3: 80 °C; 60 min; 30 g/L; (e) Ensaio 4: 60 °C; 180 min; 30 g/L.



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

É possível observar que a morfologia das amostras dos ensaios 1 e 2 são semelhantes entre si, enquanto as amostras dos ensaios 3 e 4 também apresentam características similares, porém comparadas 1 e 2 com 3 e 4 mostram-se completamente diferentes. As amostras dos ensaios 1 e 2 mostraram formato irregular similar ao encontrado em microfotografias de

minerais naturais (SAAD *et al.*, 2019), já as amostras dos ensaios 3 e 4 mostram-se muito diferentes da amostra não lixiviada com uma característica de material aglomerado com bordas mais arredondadas. É possível que a formação de uma amostra mais aglomerada seja proveniente da ação dos ácidos lixiviantes nessas amostras.

Segundo Chen *et al.* (2019), pela análise de MEV, seu material lixiviado formou partículas aglomeradas com forma de prismas relativamente regulares, possivelmente indicada a formação de novos compostos após a lixiviação, enquanto o material não lixiviado apresentava partículas dispersas com forma irregular. Rasoulnia *et al.* (2016) encontraram nas microfotografias uma superfície lisa para sua amostra original e uma superfície enrugada e abrasiva para a amostra lixiviada com partículas menores e alguns orifícios. Horeh *et al.* (2016) encontraram uma superfície lisa para a amostra sem processamento e após a biolixiviação uma superfície rugosa e com alguns orifícios. Segundo Qu *et al.* (2013), as alterações na morfologia das amostras são provenientes da ação dos metabólitos e ácidos excretados pelos microrganismos, causando uma lenta erosão e a solubilização dos metais.

Diante do exposto, pode-se inferir que a lixiviação com ultrassom, empregando um meio efluente e seus ácidos orgânicos com auxílio do H_2SO_4 , é viável para a extração de cobre a $80^\circ C$, 60m e 30g/L, porém para o cobalto as condições de operação precisam ser otimizadas. Ademais, a análise de MEV auxilia na identificação da lixiviação no material.

4.6 Ensaio de biolixiviação com *P. oxalicum* sem adaptação

O ensaio de biolixiviação do *P. oxalicum* foi realizado com 100 g/L de lactose proveniente do PSL como fonte de carbono. O processo foi realizado sem controle de temperatura e sob agitação de 130 rpm. A razão sólido/líquido de pó de bateria utilizada foi de 20 g/L. As análises químicas foram realizadas ao longo dos 13 dias de experimento e os valores de consumo de açúcar, concentração celular, pH e recuperação de Li, Cu e Co podem ser visualizados na Tabela 11.

No dia da biolixiviação, ocorreu a inoculação do fungo no meio rico em PSL, concentração celular inicial foi igual a $1,98 \times 10^5$ células/mL. O pH inicial foi igual a 5,1, após 3 dias de cultivo o pH alcançou o valor de 4,7 e foi adicionado o pó de bateria (razão sólido/líquido = 20 g/L) no sistema.

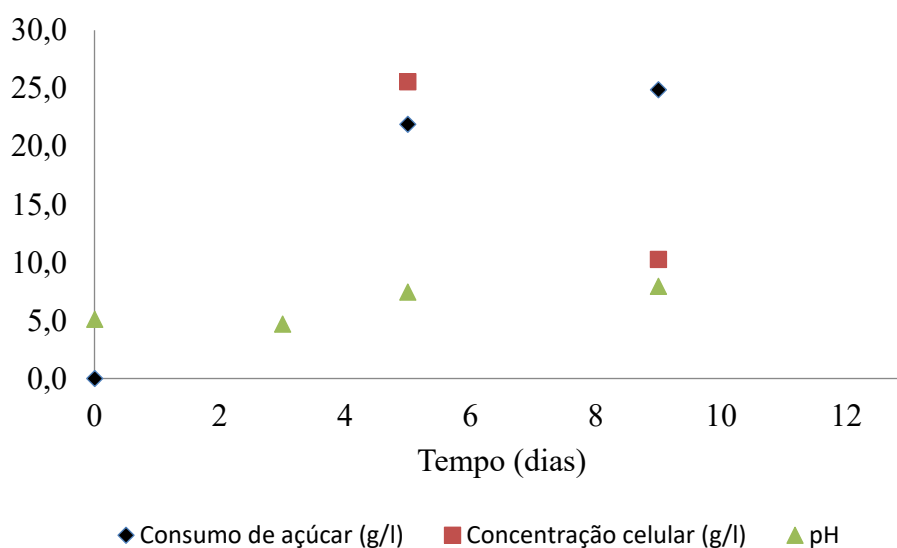
Tabela 11 - Valores de concentração de açúcar, concentração celular e recuperação dos metais Li e Cu e Co durante 43 dias de biolixiviação do *P. oxalicum* em meio rico em PSL na presença da amostra do pó de baterias (20 g/L).

Tempo (dias)	Consumo de açúcar (g/L)	Concentração celular (g/L)	pH	Li (%)	Cu (%)	Co (%)
0	0	1,98e5 cél/mL*	5,1	-	-	-
5	21,9	25,6	7,5	39,1	11,8	22,6
9	24,9	10,3	8,0	43,3	30,4	-
13	24,9	13,4	6,6	52,2	47,7	98,1

Fonte: Elaboração própria da autora (2021). Nota: Concentração celular em cél/mL.

A consumo de açúcar no ensaio após 5 dias de biolixiviação foi de 21,9 g/L. No sexto e no décimo terceiro dia de biolixiviação, o consumo de açúcar permaneceu igual a 24,9 g/L. Na Figura 22, foi ilustrado o comportamento da concentração de açúcar no meio em relação ao tempo.

Figura 22 - Valores de consumo de açúcar (g/L), de concentração celular (g/L) e pH da biolixiviação do *P. oxalicum* em meio rico em PSL (100 g/L) na presença da amostra do pó de baterias (20 g/L) versus tempo (dias).



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

O comportamento do crescimento celular do *P. oxalicum* pode ser observado na Figura 22. Pode-se verificar que a concentração celular era 25,6 g/L no quinto dia de biolixiviação,

após 4 dias houve uma queda brusca, onde a concentração celular atingiu seu menor valor (10,3 g/L). No 13º dia de processo o crescimento celular atingiu 13,4g/L.

A variação do pH durante a biolixiviação pode ser encontrada na Figura 23. O pH do meio acrescido de bateria (a partir do dia 3) passou do seu menor valor 4,7 para 7,4 após dois dias de biolixiviação. O maior valor de pH foi alcançado no 9º dia (8,0) e foi seguido de uma queda no último dia (6,6).

A recuperação dos metais lítio, cobre e cobalto foram obtidas conforme o avanço dos dias da biolixiviação. O maior percentual de recuperação do lítio (52,2%) foi obtido no 13º dia de biolixiviação, enquanto o menor percentual (39,1%) foi obtido no quinto dia. A recuperação do cobre apresentou um comportamento de crescimento proporcional ao tempo de biolixiviação, alcançando seu valor mínimo (11,76%) no quinto dia e seu valor máximo (47,7%) no 13º dia. Para o cobalto o valor mínimo (22,6%) foi apresentado no 5º dia biolixiviação e no 13º dia de biolixiviação a recuperação do cobalto alcançou o valor de 98,1%.

Os valores de recuperação dos metais encontrados neste experimento são inferiores aos encontrados por Menezes (2018) que também utilizou o fungo *P. oxalicum* na biolixiviação. Com base na relação entre o pH do meio e a produção de ácidos orgânico pelo fungo, é importante realizar uma etapa de aclimatação desse microrganismo ao meio e assim permitir que a produção dos ácidos lixiviantes seja maximizada. Além disso, estudar a biolixiviação em um maior período pode fornecer maiores valores de metais recuperados.

4.7 Ensaio de biolixiviação com consórcio microbiano sem adaptação

O ensaio de biolixiviação com consórcio microbiano anaeróbico ocorreu durante 27 dias. Foi utilizado o PSL como fonte de carbono e a concentração inicial foi de 20g/L e ajustada para 100g/L após o terceiro dia de experimento. O pó de bateria foi adicionado ao sistema a partir do terceiro dia de biolixiviação com a razão sólido/líquido igual a 35g/L. O experimento foi realizado em frascos de penicilina de 50 mL, o volume útil do frasco foi de 37,5mL e foram utilizadas seringas para a captação dos gases liberados no meio anaeróbico.

No ensaio de biolixiviação com consórcio microbiano foram avaliados os valores de concentração de açúcar, concentração de células, de pH e de concentração dos metais Li, Co e Cu lixiviados, durante os 27 dias. Os valores podem ser encontrados na Tabela 12.

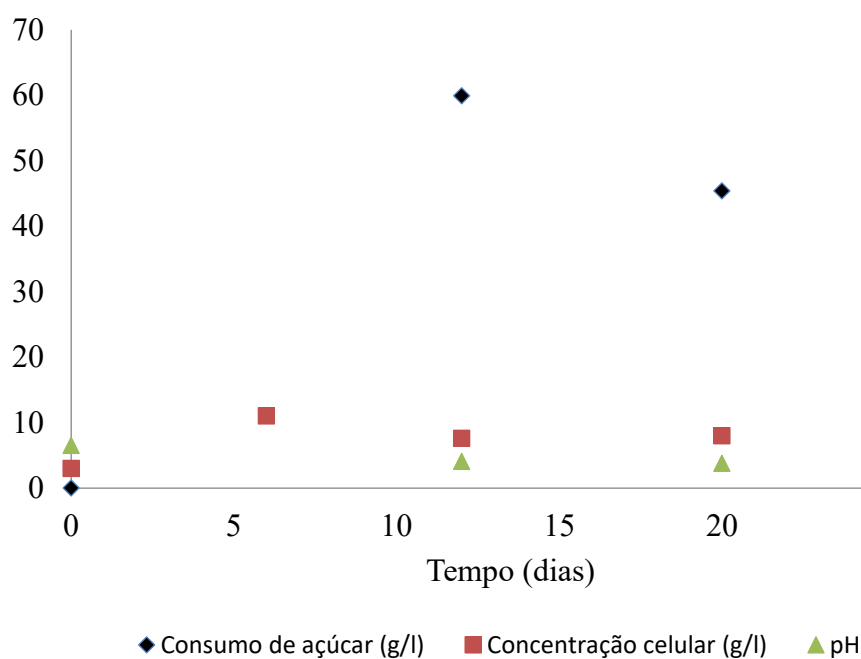
Tabela 10 - Valores de concentração de açúcar, concentração celular, pH e recuperação dos metais Li e Cu e Co durante 27 dias de biolixiviação do consórcio microbiano em meio rico em PSL na presença da amostra do pó de baterias (35g/L)

Tempo (dias)	Consumo de açúcar (g/L)	Concentração celular (g/L)	pH	Li	Cu
0	0,0	3,0	6,5	-	-
12	59,9	7,6	4,1		76,8
20	45,4	8,0	3,8	49,1	35,2
27	42,8	9,1	4,0	77,6	57,4

Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

No primeiro dia de biolixiviação com consórcio microbiano a concentração de açúcar era de 20 g/L. No terceiro dia de biolixiviação foi realizado o ajuste da concentração de açúcar para 100 g/L a partir da adição de PSL em pó ao meio. No 12º dia o consumo de açúcar foi de 59,9 g/L e a partir do 20º dia o consumo caiu para 54,57 g/L e 57,26 g/L no último dia de biolixiviação. Na Figura 23, podem ser observados o comportamento da concentração celular, consumo de açúcar e pH na biolixiviação.

Figura 23 - Valores de consumo de açúcar (g/L), concentração celular (g/L) e pH da biolixiviação do consórcio microbiano em meio rico em PSL na presença da amostra do pó de baterias (35 g/L) versus tempo (dias).



Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

A concentração celular inicial utilizada na biolixiviação foi igual a 3 g/L. A partir do sexto dia de ensaio, a concentração teve um aumento e atingiu o seu valor máximo igual a 11,0g/L. No 12º dia de processo, a concentração celular começou a demonstrar uma queda de 11,0g/L para 7,6 g/L. Porém no 20º dia a concentração aumentou para 8,0 g/L e no último dia apresentou o valor de 9,1 g/L.

No processo de biolixiviação, o pH inicial foi ajustado para o valor de 6,5. No terceiro dia de ensaio o pH teve uma queda para 3,0. A partir do 12º dia o pH teve um aumento para 4,1. No 20º dia o pH apresentou uma leve diminuição para 3,8 e no último dia o valor era igual a 4,0.

Quanto aos metais recuperados na biolixiviação, foram obtidos os percentuais de 77,6% para o lítio e 57,4% para o cobre ao final de 27 dias de processo. A maior recuperação para o metal cobre ocorreu no tempo de 12 dias alcançando o percentual de 76,8%. A diminuição do percentual de recuperação para o cobre ao final do processo pode ser referente à utilização deste metal na lixiviação do metal lítio. Tendo em vista que o consórcio microbiano é mantido em meio rico em PSL, pode-se considerar a adaptação desse microrganismo à fonte de carbono utilizada como um dos fatores para sua melhor recuperação do metal Li.

Desse modo, foi importante estudar a biolixiviação com o consórcio microbiano através da adaptação desse microrganismo à toxicidade das baterias de íons de lítio com a finalidade de obter uma biolixiviação mais eficaz.

4.8 Ensaio de adaptação seriada do *P. oxalicum*

Esse ensaio retornou os valores de concentração de açúcar, concentração de células que cresceram, de pH e concentração dos metais Li, Co e Cu lixiviados, durante cada semana em que a adaptação é avaliada. Os valores podem ser encontrados na Tabela 13.

Na adaptação com o fungo, cada semana é tratada como um novo experimento. Ao contrário do ensaio anterior que foram executados em 27 dias corridos, aproximadamente. Na primeira semana da adaptação seriada, inoculamos o fungo, esperamos o pH abaixar, adicionamos a bateria e depois de alguns dias de adaptação, a lixiviação foi avaliada. O fungo da primeira semana foi inoculado em novos frascos estéreis para então começar a segunda semana. Assim o fungo cultivado na segunda semana foi utilizado para começar a terceira semana e assim por diante. Portanto, na adaptação seriada, a continuidade dependia da fase anterior do processo.

Tabela 11 – Valores de pH, concentração celular e concentração de açúcar na adaptação seriada com *P. oxalicum* em presença do pó de bateria (5 g/L, 10 g/L e 15 g/L)

Tempo (dias)	R _{S/L} (g/L)	pH	C celular (g/L)	C açúcar (g/L)
0	5	5,1	1,98E+05 *	100,0
2	5	4,8	-	-
7	5	5,9	14,3	64,3
0	10	5,1	1,4	100,0
3	10	4,7	2,9	64,5
8	10	5,3	4,3	33,6
0	15	5,8	0,4	100,0
7	15	4,6	3,7	71,1
14	15	4,4	6,8	79,5

Fonte: Elaboração própria da autora (2021). Nota: Concentração em células/mL.

Na primeira semana de adaptação a razão sólido/líquido utilizada foi de 5 g/L, o pH inicial foi de 5,14, a concentração de açúcar foi de 100 g/L e a concentração celular de $1,98 \times 10^5$ células/mL. Na primeira semana o pH iniciou em 5,1, após 2 dias o valor de pH medido apresentou uma diminuição para 4,8 e no sétimo dia houve uma elevação do pH para 5,9.

Na segunda semana do processo adaptativo a razão sólido/líquido de bateria foi aumentada para 10 g/L e o pH iniciou novamente em 5,1. No terceiro dia houve uma queda no pH para 4,7 e no oitavo dia houve um aumento para 5,3. Na terceira semana a razão sólido/líquido de bateria foi aumentada para 10 g/L, o pH iniciou no valor de 5,8, após sete dias o pH sofreu uma queda para 4,64 e por fim, aos 14 dias para 4,4.

A concentração celular do *P. oxalicum* no processo adaptativo sofreu grandes variações. Na primeira semana, após sete dias de cultivo, a concentração de células alcançou o valor de 14,2 g/L com a presença da razão sólido/líquido de 5 g/L no meio. Com o aumento da razão sólido/líquido para 10 g/L na segunda semana, a concentração inicial foi 10% da concentração final da semana anterior (1,4g/L) e cresceu até o oitavo dia de adaptação para o valor de 4,3 g/L. Na última semana, com a razão sólido/líquido igual a 15 g/L, a concentração celular passou de 0,4 g/L no primeiro dia de adaptação para o valor de 6,8 g/L no 14º dia.

A cada novo estágio da adaptação a concentração de açúcar foi iniciada no valor de 100 g/L. Na primeira semana, com a razão sólido/líquido de bateria igual a 5 g/L, a concentração de açúcar alcançou o valor de 64,3 g/L no sétimo dia. Na segunda semana, com a razão sólido/líquido igual a 10 g/L, houve uma queda da concentração de açúcar de 100 g/L do primeiro dia para 64,5 g/L no terceiro dia e para 33,6 g/L no oitavo dia. Na terceira semana,

com a razão sólido/líquido igual a 15 g/L, a concentração inicial igual a 100 g/L passou para 71,1 g/L no sétimo dia e aumentou para 79,5 g/L no 14º dia.

Os valores de recuperação dos metais lítio, cobre e cobalto na adaptação seriada do *P. oxalicum* podem ser vistos na Tabela 14. Podemos observar que no final da primeira semana de adaptação, a recuperação alcançou o valor de 51,6% para o Li, de 37,6% para o cobre e de 19,4% para o Co. Já no final da terceira semana de adaptação, a recuperação alcançou o valor de 63,3% para o Li, de 8,9% para o cobre e de 54,3% para o Co.

Tabela 12 - Resumo dos valores de pH, concentração celular, concentração de açúcar e recuperação dos metais Li, Co e Cu (%) na adaptação seriada com *P. oxalicum* em presença do pó de bateria (5 g/L e 15 g/L).

Tempo (dias)	R _{S/L} (g/L)	pH	C celular (g/L)	C lactose (g/L)	Li (%)	Cu (%)	Co (%)
7	5	5,9	14,3	64,3	51,6	37,6	19,4
14	15	4,4	6,8	79,5	63,3	8,9	54,3

Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

A partir dos dados de recuperação dos metais obtidos na adaptação, foi possível observar que as recuperações dos metais lítio e cobalto foram beneficiadas com esse processo, enquanto a recuperação do cobre foi diminuída. Esse fenômeno pode ter ocorrido devido ao cobre ser um agente facilitador da biolixiviação. Portanto, o emprego da amostra de bateria contendo o cátodo e o ânodo na biolixiviação pode ser mais eficaz em relação à biolixiviação apenas do cátodo. O estudo de adaptação deste fungo mostrou bons resultados para os metais lítio e cobalto, porém é provável que resultados mais eficazes poderão ser obtidos através de um processo de adição do pó de bateria mais lento e um estudo investigativo da ação do cobre nessa biolixiviação.

4.9 Ensaio de adaptação seriada do consórcio

O ensaio de adaptação seriada realizado no consórcio microbiano anaeróbico retornou os valores de concentração de açúcar, concentração de células que cresceram, de pH e concentração dos metais Li, Co e Cu lixiviados, durante cada semana em que a adaptação foi avaliada. Os valores das análises podem ser encontrados na Tabela 15.

A adaptação do consórcio microbiano ocorreu em duas semanas, com fins didáticos, foi adotada como nomenclatura a palavra estágio para cada etapa de duas semanas em que foi realizada a adaptação.

Tabela 13 - Valores de pH, concentração celular e concentração de açúcar na adaptação seriada com consórcio microbiano em presença do pó de bateria (5 g/L, 10 g/L).

Tempo (dias)	Razão sólido/líquido(g/L)	pH	Concentração celular (g/L)	Consumo de açúcar (g/L)
0	5	6,5	3,0	0
3	5	2,9	5,2	11,7
13	5	3,3	7,0	15,8
0	10	5,8	0,7	0
14	10	3,2	3,7	6,9

Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

No primeiro estágio a razão sólido/líquido utilizada era 5 g/L. O consórcio microbiano foi inoculado com a concentração inicial de 3 g/L no meio rico em PSL com concentração de açúcar igual a 20 g/L.

O pH no primeiro estágio diminuiu de 6,5 no primeiro dia para 2,9 no terceiro dia e aumentou para 3,3 no 13º dia. Já no segundo estágio o pH diminuiu de 5,8 no primeiro dia para 3,2 no 14º dia.

No primeiro estágio, a concentração celular aumentou de 3,0 g/L no primeiro dia para 5,2g/L no terceiro dia e para 7,0 g/L no 13º dia. No segundo estágio a concentração celular aumentou de 0,7 g/L no primeiro dia para 3,7g/L no 14º dia.

Seguindo o comportamento do crescimento celular, o teor de açúcar diminuiu com o tempo em ambos primeiro e segundo estágios. A concentração de açúcar diminuiu de 20,0 g/L no primeiro dia para 4,2 g/L no 13º dia, no primeiro estágio. Já no segundo estágio apresentou uma queda de 20,0 g/L do primeiro dia para 13,1g/L no 14º dia.

Na Tabela 16 podemos observar o percentual de recuperação do metal Li no último dia de cada estágio do processo adaptativo. A recuperação do Li sofreu uma queda de 98,0% no 13º dia do primeiro estágio para 96,1% no 14º dia no segundo estágio.

Tabela 14 - Resumo dos valores de pH, concentração celular, concentração de açúcar e recuperação dos metais Li, Co e Cu (%) na adaptação seriada com consórcio microbiano em presença do pó de bateria (5 g/L e 10 g/L).

Tempo (dias)	R _{S/L} (g/L)	pH	C celular (g/L)	C açúcar (g/L)	Li (%)	Cu (%)
13	5	3,3	7,0	15,8	98,0	
14	10	3,2	3,7	6,9	96,1	4,2

Fonte: Elaboração própria da autora (2021).

A recuperação do metal lítio no processo adaptativo com o consórcio microbiano mostrou-se bastante favorável. É importante observar que o pH final nesse processo apresentou um valor baixo, o que indica a produção de ácidos orgânicos na presença do pó de bateria. Estes resultados confirmam que o emprego do consórcio microbiano na biolixiviação é eficaz para a recuperação de lítio e as melhores condições de operação devem ser investigadas em trabalhos futuros.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho obteve as melhores porcentagens de recuperação de lítio para a biolixiviação com consórcio microbiano e em relação ao Cobalto para a biolixiviação com *P. oxalicum*. A biolixiviação, sem pré-adaptação, do *P. oxalicum* retornou um percentual de recuperação de 73,7% de lítio e 98,1% de cobalto, enquanto para a biolixiviação com consórcio microbiano esta recuperação foi de 77,6% de lítio. No ensaio de adaptação com o *P. oxalicum* a recuperação foi de até 63,3% para o Li e 54,3% para o Co. Na adaptação com o consórcio microbiano o percentual de recuperação do lítio foi de até 98,0%. Os resultados indicam que o estudo desses microrganismos na biolixiviação são promissores. A utilização do consórcio microbiano na biolixiviação representa um ponto positivo em relação ao menor custo de processo, pois esta cultura não necessita dos processos de esterilização que são caros. Já o *P. oxalicum* demonstrou ter um potencial em relação à adaptação aos metais tóxicos das baterias, o que pode contribuir para o emprego de uma maior razão sólido/líquido nos processos de biolixiviação.

Com relação à lixiviação sob sonicação, nos intervalos de tempo (1 h a 5h) e de temperatura (60 °C e 80 °C), não foram satisfatórios para o cobalto, mas mostraram-se eficientes para a recuperação do cobre. Percebeu-se que a temperatura foi o fator mais influente nessa lixiviação, mostrando que tempos consideravelmente superiores devem ser testados para a temperatura de 80°C.

Sugestões para trabalhos futuros:

Biolixiviação:

✓ Aumentar o tempo entre a inoculação do fungo no meio rico em PSL e a adição de bateria na biolixiviação com *P. oxalicum*. Essa sugestão se faz necessária tendo em vista que o fungo sofre uma brusca alteração de ambiente e fonte de carbono quando é transferido do seu meio de cultivo sólido, rico em dextrose, para o meio de biolixiviação líquido, rico em PSL.

✓ Ampliar o estudo do cultivo do fungo *P. oxalicum* em meio rico em PSL.

✓ Realizar os estudos de produção do meio lixiviante pelo fungo *P. oxalicum* e pelo consórcio microbiano, analisando fatores como pH, adição de açúcar e produção de ácidos orgânicos.

✓ A partir dos meios lixiviantes produzidos por ambas as culturas, testar a lixiviação com estes meios (1) produzido pelo fungo (rico em ácido cítrico), (2), produzido pelo consórcio microbiano (rico em ácidos láctico, butírico, acético e propiônico) e (3) pela mistura de ambos.

✓ Realizar os ensaios de adaptação do fungo e do consórcio microbiano, utilizando uma taxa de adição de bateria mais lenta. Por exemplo, iniciar o experimento com uma razão sólido/líquido de 1g/L e aumentar a concentração de bateria em 2g/L a cada nova etapa.

✓ Fazer o repique do fungo adaptado em meio sólido livre de bateria e do consórcio adaptado em meio sem bateria com o objetivo de obter uma grande quantidade do microrganismo mais tolerante.

✓ Utilizar os microrganismos já adaptados em ensaios de biolixiviação.

Sistema híbrido

✓ Ampliar o tempo de sonicação nos testes de lixiviação

✓ Avaliar o efeito do ultrassom também na biolixiviação

✓ Estudar o sistema em duas etapas, lixiviação seguida da biolixiviação, a partir das melhores condições pré-definidas em cada processo.

REFERÊNCIAS

- AMIRI, F., MOUSAVI, S. M., YAGHMAEI, S., *et al.* "Bioleaching kinetics of a spent refinery catalyst using *Aspergillus niger* at optimal conditions", **Biochemical Engineering Journal**, v. 67, p. 208–217, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2012.06.011>
- AMIRI, F., MOUSAVI, S. M., YAGHMAEI, S. "Enhancement of bioleaching of a spent Ni/Mo hydroprocessing catalyst by *Penicillium simplicissimum*", **Separation and Purification Technology**, v. 80, n. 3, p. 566–576, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.012>
- BAHALOO-HOREH, N., MOUSAVI, S. M. "Enhanced recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries through optimization of organic acids produced by *Aspergillus niger*", **Waste Management**, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.034>
- BAHALOO-HOREH, N., MOUSAVI, S. M., BANIASADI, M. "Use of adapted metal tolerant *Aspergillus niger* to enhance bioleaching efficiency of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries", **Journal of Cleaner Production**, v. 197, p. 1546–1557, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.299>
- BRASIL, Lei Nº 7.802, de 11 de Julho de 1989. Brasília, DF, Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/17802.htm
- BRASIL, Lei nº 12.305 de 02 de agosto de 2010. Brasília, DF, Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm
- BRASIL, Decreto nº 7.404, de 23 de dezembro de 2010. Brasília, DF, Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/decreto/d7404.htm
- BRASIL, Decreto nº 9.177, de 23 de outubro de 2017 Brasília, DF, Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2017/decreto/d9177.htm
- BRASIL, Decreto nº 10.240, de 12 de fevereiro de 2020, Brasília, DF, Disponível em: <https://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/2020/decreto-10240-12-fevereiro-2020-789763-publicacaooriginal-160002-pe.html>
- BRASIL. Senado. Resíduo eletrônico cresce e preocupa. 2010. **Revista Em Discussão**. Disponível em: <https://www.senado.gov.br/noticias/Jornal/emdiscussao/revista-em-discussao-edicao-junho-2010/noticias/residuo-eletronico-cresce-e-preocupa.aspx>.
- CHAGNES, A., POSPIECH, B. "A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries", **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, n. 7, p. 1191–1199, 2013. <https://doi.org/10.1002/jctb.4053>
- CHEN, X., CHEN, Y., ZHOU, T., *et al.* "Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries", **Waste Management**, v. 38, p. 349–356, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.023>.
- CHEN, X., FAN, B., XU, L., *et al.* "An atom-economic process for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries", **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 3562–3570, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.10.132>.
- CHEN, X., KANG, D., CAO, L., *et al.* "Separation and recovery of valuable metals from spent

lithium ion batteries: Simultaneous recovery of Li and Co in a single step", **Separation and Purification Technology**, v. 210, n. March 2018, p. 690–697, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.072>

DEWULF, J., VAN DER VORST, G., DENTURCK, K., *et al.* "Recycling rechargeable lithium ion batteries: Critical analysis of natural resource savings", **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, n. 4, p. 229–234, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2009.08.004>

DEMAJOROVIC, Jacques; AUGUSTO, Eryka Eugênia Fernandes; SOUZA, Maria Tereza Saraiva de. Logística Reversa de REEE em Países em Desenvolvimento: Desafios e Perspectivas para o Modelo Brasileiro. **Ambiente & Sociedade**, São Paulo, v. XIX, n. 2 , p. 119-138, abr.-jun. 2016 <https://www.scielo.br/j/asoc/a/hsym9V35CCXBNfn4sbNmctD/?format=pdf&lang=pt>,

DIEKMANN, J., HANISCH, C., FROBÖSE, L., *et al.* "Ecological Recycling of Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles with Focus on Mechanical Processes", **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 1, p. A6184–A6191, 2017. <https://doi.org/10.1149/2.0271701jes>

DOLKER, T., PANT, D. "Chemical-biological hybrid systems for the metal recovery from waste lithium ion battery", **Journal of Environmental Management**, v. 248, n. May 2018, p. 109270, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109270>.

DUTTA, D., KUMARI, A., PANDA, R., *et al.* "Close loop separation process for the recovery of Co, Cu, Mn, Fe and Li from spent lithium-ion batteries", **Separation and Purification Technology**, v. 200, n. February, p. 327–334, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.022>.

ETACHERI, V., MAROM, R., ELAZARI, R., *et al.* "Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review", **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 9, p. 3243–3262, 2011. <https://doi.org/10.1039/c1ee01598b>

FARAJI, F., GOLMOHAMMADZADEH, R., RASHCHI, F., *et al.* "Fungal bioleaching of WPCBs using *Aspergillus niger*: Observation, optimization and kinetics", **Journal of Environmental Management**, v. 217, p. 775–787, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.043>

GAO, W., LIU, C., CAO, H., *et al.* "Comprehensive evaluation on effective leaching of critical metals from spent lithium-ion batteries", **Waste Management**, v. 75, n. 2018, p. 477–485, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.023>.

GARCIA, E. M., SANTOS, J. S., PEREIRA, E. C., *et al.* "Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique", **Journal of Power Sources**, v. 185, n. 1, p. 549–553, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.011>

GOLMOHAMMADZADEH, R., FARAJI, F., RASHCHI, F. **Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review.** **Resources, Conservation and Recycling.** [S.l.], Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.024>., 2018

GOLMOHAMMADZADEH, R., RASHCHI, F., VAHIDI, E. "Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids : Process optimization and kinetic aspects", **Waste Management**, v. 64, p. 244–254, 2017.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.037>.

GRATZ, E., SA, Q., APELIAN, D., *et al.* "A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries", **Journal of Power Sources**, v. 262, p. 255–262, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.126>.

GU, F., GUO, J., YAO, X., *et al.* "An investigation of the current status of recycling spent lithium-ion batteries from consumer electronics in China", **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 765–780, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.181>

GUZOLU, J. S., GHARABAGHI, M., MOBIN, M., *et al.* "Extraction of Li and Co from Li-ion Batteries by Chemical Methods", **Journal of The Institution of Engineers (India): Series D**, v. 98, n. 1, p. 43–48, 2017. <https://doi.org/10.1007/s40033-016-0114-z>

HE, L. P., SUN, S. Y., MU, Y. Y., *et al.* "Recovery of Lithium, Nickel, Cobalt, and Manganese from Spent Lithium-Ion Batteries Using l -Tartaric Acid as a Leachant", **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 1, p. 714–721, 2017. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02056>

HOREH, N. B., MOUSAVI, S. M., SHOJAOSADATI, S. A. "Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus niger*", **Journal of Power Sources**, v. 320, p. 257–266, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.104>.

HOSSEINI NASAB, M., NOAPARAST, M., ABDOLLAHI, H., *et al.* "Indirect bioleaching of Co and Ni from iron rich laterite ore, using metabolic carboxylic acids generated by *P. putida*, *P. koreensis*, *P. bilaji* and *A. niger*", **Hydrometallurgy**, v. 193, n. March, p. 105309, 2020. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105309. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105309>.

HUANG, B., PAN, Z., SU, X., *et al.* "Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives", **Journal of Power Sources**, v. 399, n. August, p. 274–286, 2018. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.07.116. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.116>.

IŞILDAR, A., VAN HULLEBUSCH, E. D., LENZ, M., *et al.* "Biotechnological strategies for the recovery of valuable and critical raw materials from waste electrical and electronic equipment (WEEE) – A review", **Journal of Hazardous Materials**, v. 362, n. January 2018, p. 467–481, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.050>

JADHAV, U. U., HOCHENG, H. "A review of recovery of metals from industrial waste", **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 54, n. 2, p. 159–167, 2012.

JOULIÉ, M., BILLY, E., LAUCOURNET, R., *et al.* "Current collectors as reducing agent to dissolve active materials of positive electrodes from Li-ion battery wastes", **Hydrometallurgy**, v. 169, p. 426–432, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.02.010>

KIM, M., SEO, J., CHOI, Y., *et al.* "Bioleaching of spent Zn – Mn or Ni – Cd batteries by *Aspergillus* species", **WASTE MANAGEMENT**, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.001>.

LI, J., YANG, X., YIN, Z. "Recovery of manganese from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries and synthesis of lithium ion-sieve", **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6407–6413, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.044>.

LI, L., BIAN, Y., ZHANG, X., *et al.* "Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching", **Waste Management**, v. 71, p. 362–371, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.028>

LI, L., DUNN, J. B., ZHANG, X. X., *et al.* "Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment", **Journal of Power Sources**, v. 233, p. 180–189, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.089>

LU, M., ZHANG, H., WANG, B., *et al.* "The re-synthesis of LiCoO₂ from spent lithium ion batteries separated by vacuum-assisted heat-treating method", **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 6, p. 8201–8209, 2013.

LV, W., WANG, Z., CAO, H., *et al.* "A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries", **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 2, p. 1504–1521, 2018. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03811>

MENÊZES, Luis Henrique dos Reis. **AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE LIXIVIAÇÃO E BIOLIXIVIAÇÃO PARA A RECUPERAÇÃO DE COBALTO E LÍTIO DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO**. 2018. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

MESHARAM, P., PANDEY, B. D., MANKHAND, T. R. "Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review", **Hydrometallurgy**, v. 150, p. 192–208, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.012>.

MESHARAM, P., PANDEY, B. D., MANKHAND, T. R. "Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium ion batteries: Leaching and kinetic aspects", **Waste Management**, v. 45, p. 306–313, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.027>.

MILLER, G. L. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 426–428, 1959. <https://doi.org/10.1021/ac60147a030>

MISHRA, D., KIM, D. J., RALPH, D. E., *et al.* "Bioleaching of vanadium rich spent refinery catalysts using sulfur oxidizing lithotrophs", **Hydrometallurgy**, v. 88, n. 1–4, p. 202–209, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.05.007>

MISHRA, Debaraj, KIM, D. J., RALPH, D. E., *et al.* "Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*", **Waste Management**, v. 28, n. 2, p. 333–338, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.01.010>

MISHRA, Debaraj, RHEE, Y. H. **Microbial leaching of metals from solid industrial wastes**. **Journal of Microbiology**. [S.l.: s.n.], 2014 <https://doi.org/10.1007/s12275-014-3532-3>

MUDDANNA, M. H., BARAL, S. S. "A comparative study of the extraction of metals from the spent fluid catalytic cracking catalyst using chemical leaching and bioleaching by *Aspergillus niger*", **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103335, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103335>.

NAYAKA, G. P., PAI, K. V., SANTHOSH, G., *et al.* "Hydrometallurgy Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co", **Hydrometallurgy**, v. 161, p. 54–57, 2016a. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.026>.

NAYAKA, G. P., PAI, K. V., SANTHOSH, G., *et al.* "Journal of Environmental Chemical Engineering Recovery of cobalt as cobalt oxalate from spent lithium ion batteries by using glycine as leaching agent", **Biochemical Pharmacology**, v. 4, n. 2, p. 2378–2383, 2016b. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.016>.

ORDOÑEZ, J., GAGO, E. J., GIRARD, A. "Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 195–205, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.363>.

Paraná já tem 20 setores organizados para a logística reversa. BEM PARANÁ, 2018. Disponível em:

<https://www.bemparana.com.br/noticia/parana-ja-tem-20-setores-organizados-para-a-logistica-reversa#.YNZjHOhKjIU>. Acesso em 25.06.2021.

PANT, D., JOSHI, D., UPRETI, M. K., *et al.* "Chemical and biological extraction of metals present in E waste: A hybrid technology", **Waste Management**, v. 32, n. 5, p. 979–990, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2011.12.002>.

QU, Y., LI, H., TIAN, W., *et al.* "Leaching of valuable metals from red mud via batch and continuous processes by using fungi", **Minerals Engineering**, v. 81, p. 1–4, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.07.022>

RASOULNIA, P., MOUSAVI, S. M. "Maximization of organic acids production by *Aspergillus niger* in a bubble column bioreactor for V and Ni recovery enhancement from power plant residual ash in spent-medium bioleaching experiments", **Bioresource Technology**, v. 216, p. 729–736, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.114>.

ROTHERMEL, A. S., EVERTZ, M., KASNASCHEETW, J., *et al.* "Title : Graphite recycling from Spent Lithium Ion Batteries Graphite Recycling from Spent Lithium Ion Batteries", **ChemSusChem**, 2016, v. 9, n, 24, p. 3473 - 3484. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601062>

SALARI, M., SOWTI KHIABANI, M., REZAEI MOKARRAM, R., *et al.* "Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from bacterial cellulose produced in sugar beet molasses and cheese whey media", **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 122, p. 280–288, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.136>

SANTHIYA, D., TING, Y. P. "Bioleaching of spent refinery processing catalyst using *Aspergillus niger* with high-yield oxalic acid", **Journal of Biotechnology**, v. 116, n. 2, p. 171–184, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2004.10.011>

SANTHIYA, D., TING, Y. P. "Use of adapted *Aspergillus niger* in the bioleaching of spent refinery processing catalyst", **Journal of Biotechnology**, v. 121, n. 1, p. 62–74, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2005.07.002>

SCHLUEP, M. *et al.* Reciclagem e recursos do resíduo eletrônico. Inovação sustentável e transferência de estudos tecnológicos do setor industrial. **Programa de Meio Ambiente das Nações Unidas e da Universidade das Nações Unidas**, 2009.

SLOOP, S., CRANDON, L., ALLEN, M., *et al.* "A direct recycling case study from a lithium-ion battery recall", **Sustainable Materials and Technologies**, v. 25, p. e00152, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00152>.

SWAIN, B. "Recovery and recycling of lithium: A review", **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 388–403, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031>.

TESFAYE, F., LINDBERG, D., HAMUYUNI, J., *et al.* "Improving urban mining practices for optimal recovery of resources from e-waste", **Minerals Engineering**, v. 111, n. April, p. 209–221, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2017.06.018>.

URIAS, Patrícia Moisés. **PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE COBALTO E DE LÍTIO DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO**. 2017. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

VALIX, M., LOON, L. O. "Adaptive tolerance behaviour of fungi in heavy metals", **Minerals Engineering**, v. 16, n. 3, p. 193–198, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00004-9](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00004-9)

WANG, D., WEN, H., CHEN, H., *et al.* "Chemical evolution of LiCoO₂ and NaHSO₄·H₂O mixtures with different mixing ratios during roasting process", **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 32, n. 4, p. 674–677, 2016. <https://doi.org/10.1007/s40242-016-5490-2>

WANG, Q., YANG, J., WANG, Q., *et al.* "Effects of water-washing pretreatment on bioleaching of heavy metals from municipal solid waste incinerator fly ash", **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 812–818, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.125>

WANGER, T. C. "The Lithium future-resources, recycling, and the environment", **Conservation Letters**, v. 4, n. 3, p. 202–206, 2011. <https://doi.org/10.1111/j.1755-263X.2011.00166.x>

WU, H. Y., TING, Y. P. "Metal extraction from municipal solid waste (MSW) incinerator fly ash - Chemical leaching and fungal bioleaching", **Enzyme and Microbial Technology**, v. 38, n. 6, p. 839–847, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.08.012>

XIN, B., LI, T., LI, X., *et al.* "Reductive dissolution of manganese from manganese dioxide ore by autotrophic mixed culture under aerobic conditions", **Journal of Cleaner Production**, v. 92, p. 54–64, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.060>.

XIN, Y., GUO, X., CHEN, S., *et al.* "Bioleaching of valuable metals Li, Co, Ni and Mn from spent electric vehicle Li-ion batteries for the purpose of recovery", **Journal of Cleaner Production**, v. 116, p. 249–258, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.001>.

XU, J., THOMAS, H. R., FRANCIS, R. W., *et al.* "A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries", **Journal of Power Sources**, v. 177, n. 2, p. 512–527, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.074>

XU, T. J., RAMANATHAN, T., TING, Y. P. "Bioleaching of incineration fly ash by *Aspergillus niger* - Precipitation of metallic salt crystals and morphological alteration of the fungus", **Biotechnology Reports**, v. 3, p. 8–14, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.btre.2014.05.009>.

YAN, S., SUN, C., ZHOU, T., *et al.* "Ultrasonic-assisted leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries using organic additives", **Separation and Purification Technology**, v. 257, n. June 2020, p. 117930, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117930>.

YANG, J., WANG, Q., WANG, Q., *et al.* "Heavy metals extraction from municipal solid waste incineration fly ash using adapted metal tolerant *Aspergillus niger*", **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 254–260, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.026>

YANG, Y., XU, S., HE, Y. "Lithium recycling and cathode material regeneration from acid leach liquor of spent lithium-ion battery via facile co-extraction and co-precipitation processes", **Waste Management**, v. 64, p. 219–227, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.018>.

ZAFAR, Z. I., ASHRAF, M. "Selective leaching kinetics of calcareous phosphate rock in lactic

acid", **Chemical Engineering Journal**, v. 131, n. 1–3, p. 41–48, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.12.002>

ZENG, X., LI, J. "Spent rechargeable lithium batteries in e-waste: Composition and its implications", **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 8, n. 5, p. 792–796, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11783-014-0705-6>

ZENG, X., LI, J., SINGH, N. "Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review", **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 10, p. 1129–1165, 2014. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.763578>

ZHANG, L., GUO, W., PENG, J., *et al.* "Ultrasonics Sonochemistry Comparison of ultrasonic-assisted and regular leaching of germanium from by-product of zinc metallurgy", **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 31, p. 143–149, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.12.006>.

ZHAO, H., WANG, J., GAN, X., *et al.* "Effects of pyrite and bornite on bioleaching of two different types of chalcopyrite in the presence of *Leptospirillum ferriphilum*", **Bioresource Technology**, v. 194, p. 28–35, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.003>.