

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

LIXIVIAÇÃO DOS METAIS LÍTIO E MANGANÊS PRESENTES EM
BATERIAS DO TIPO BOTÃO (LiMn_2O_4)

José Severiano Marchiori de Gouvêa

Uberlândia – MG

2026

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

**LIXIVIAÇÃO DOS METAIS LÍTIO E MANGANÊS PRESENTES EM
BATERIAS DO TIPO BOTÃO (LiMn_2O_4)**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Bruno Vieira

Coorientadora: Profa. Dra. Vicelma Luiz Cardoso

Discente: José Severiano Marchiori de Gouvêa

Uberlândia, 2026

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

G719
2026 Gouvêa, José Severiano Marchiori de, 1972-
LIXIVIAÇÃO DOS METAIS LÍTIO E MANGANÊS PRESENTES EM
BATERIAS DO TIPO BOTÃO (LiMn2O4) [recurso eletrônico] / José
Severiano Marchiori de Gouvêa. - 2026.

Orientador: Rafael Bruno Vieira.

Coorientadora: Vicelma Luiz Cardoso.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2026.425>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Vieira, Rafael Bruno, 1981-, (Orient.). II.
Cardoso, Vicelma Luiz, 1960-, (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

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



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:	Defesa de Mestrado, 4/2026, PPGEQ				
Data:	29 de maio de 2026	Hora de início:	14:00	Hora final:	15:40h
Matrícula do Discente:	12412EQU007				
Nome do Discente:	José Severiano Marchiori de Gouvêa				
Título do Trabalho:	Lixiviação dos metais lítio e manganês presentes em baterias do tipo botão (LiMn ₂ O ₄)				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Bioquímica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Reaproveitamento de resíduos sólidos				
ODS-ONU:	ODS 9 – Indústria, Inovação e Infraestrutura; ODS 11- Cidades e Comunidades Sustentáveis				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Fernando Augusto Pedersen Voll - DEQ/UFPR, Miriam Maria de Resende - PPGEQ/UFU, Vicelma Luiz Cardoso - PPGEQ/UFU, coorientadora, e Rafael Bruno Vieira - PPGEQ/UFU, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos, o presidente da mesa, Prof. Dr. Rafael Bruno Vieira, apresentou à Comissão Examinadora e ao candidato, agradeceu a presença do público e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

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

Aprovado.

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

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 **Rafael Bruno Vieira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/06/2026, às 11:18, 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 **Fernando Augusto Pedersen Voll, Usuário Externo**, em 01/06/2026, às 11:50, 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 01/06/2026, às 15:17, 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 **Vicelma Luiz Cardoso, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/06/2026, às 16:15, 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 **7361974** e o código CRC **1815DAE8**.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre comigo para conseguir alcançar meus objetivos.

Aos meus pais, Celso (in memoriam) e Nívea, e aos meus irmãos, pelo amor, carinho.

À minha esposa Marion e meus filhos Guilherme e Carlos pelo carinho, amor, compreensão e apoio principalmente nos momentos mais difíceis.

Aos meus sogros Carlos e Valdina pelo carinho com que sempre me acolheram e pelo incentivo constante ao longo desta caminhada acadêmica.

Aos meus orientadores, Dr. Rafael Bruno Vieira e Dra. Vicelma Luiz Cardoso, pelas valiosas orientações, pela confiança depositada, pelos conhecimentos compartilhados e pelo apoio constante e incondicional ao longo desta jornada acadêmica.

Aos professores das disciplinas cursadas na pós-graduação, pela dedicação e pelos valiosos conhecimentos compartilhados: Dra. Fabiana Regina Xavier Batista, Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira, Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis, Dra. Miriam Maria de Resende, Dr. Sérgio Mauro da Silva Neiro e Dra. Vicelma Luiz Cardoso.

Aos meus amigos do Laboratório de Pós-Graduação da FEQUI, pela amizade, colaboração e apoio constante durante a realização dos experimentos e ao longo desta pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pelo apoio e oportunidade concedida.

Por fim, a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento dessa pesquisa.

RESUMO

O crescimento do consumo de dispositivos eletrônicos tem intensificado a geração de resíduos de baterias de íons de lítio (LIBs), que contêm metais potencialmente tóxicos, como Li, Co, Ni e Mn, representando riscos ambientais e à saúde humana. Nesse contexto, destaca-se a necessidade de desenvolvimento de rotas de reciclagem mais sustentáveis. Entre os sistemas comerciais, o espinélio LiMn_2O_4 (LMO) apresenta ampla aplicação devido ao baixo custo e à boa estabilidade, sendo o manganês um componente relevante nessas baterias. A hidrometalurgia tem se consolidado como alternativa promissora para a reciclagem de LIBs, especialmente com o uso de ácidos orgânicos, como o ácido málico e o ácido ascórbico, que apresentam menor impacto ambiental. Contudo, a cinética de lixiviação pode ser limitada, sendo comum a utilização de agentes redutores, como o peróxido de hidrogênio, para intensificar o processo. Este trabalho teve como objetivo a recuperação de lítio e manganês a partir de baterias do tipo botão (CR2032), utilizando lixiviação com ácido DL-málico associado a agentes redutores. Testes preliminares com ácidos inorgânicos e orgânicos indicaram que o ácido málico teve resultados de extração de lítio, próxima de 100%, enquanto o manganês apresentou boa eficiência, valores superiores aos obtidos com ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido propiônico e ácido acético. Após os testes preliminares, foi realizado um planejamento composto central para verificar a influência da concentração de ácido málico e da razão sólido/líquido. As maiores eficiências foram obtidas em menores razões sólido-líquido e concentrações intermediárias de ácido. Posteriormente, foram realizados experimentos com ácido málico em combinação com o ácido ascórbico e peróxido de hidrogênio como agentes redutores. Estes experimentos foram realizados ao longo de 10 minutos em temperaturas de 28, 40, 50 e 60°C. Os resultados demonstraram que o ácido málico isolado apresentou baixa eficiência para manganês e alta para lítio. A adição de ácido ascórbico promoveu melhorias moderadas, enquanto o uso de peróxido de hidrogênio resultou em efeito sinérgico expressivo, permitindo atingir eficiências de aproximadamente 95% para Mn e 96% para Li em apenas 10 minutos, mesmo em baixas temperaturas (28°C). A análise cinética revelou que, na ausência de peróxido de hidrogênio, o processo de lixiviação do manganês é controlado predominantemente por reação química, com energia de ativação de $62,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, enquanto o lítio apresenta menor barreira energética ($10,55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). A adição de ácido ascórbico reduz a energia de ativação do Mn, indicando regime misto. Já nos sistemas contendo H_2O_2 , observaram-se baixos valores de energia de ativação, característicos de controle difusional, evidenciando a mudança no mecanismo limitante e a maior facilidade

de dissolução do manganês, associada à redução de Mn(IV) para Mn(II). Dessa forma, os resultados demonstram que o sistema ácido málico–H₂O₂ apresenta elevado potencial como alternativa eficiente e sustentável para a reciclagem de baterias de íons de lítio, permitindo altas eficiências de extração em condições operacionais brandas.

Palavras chave: Reciclagem de baterias, Hidrometalurgia sustentável, Ácido DL-málico e LiMn₂O₄

ABSTRACT

The increasing consumption of electronic devices has intensified the generation of waste from lithium-ion batteries (LIBs), which contain potentially toxic metals such as Li, Co, Ni, and Mn, posing risks to the environment and human health. In this context, the development of more sustainable recycling routes have become essential. Among commercial systems, the spinel LiMn_2O_4 (LMO) has been widely applied due to its low cost and good stability, with manganese being a key component in these batteries. Hydrometallurgy has emerged as a promising alternative for LIB recycling, particularly through the use of organic acids such as malic acid and ascorbic acid, which present a lower environmental impact. However, leaching kinetics may be limited, and the use of reducing agents, such as hydrogen peroxide, is commonly employed to enhance the process. This study aimed to recover lithium and manganese from button-type batteries (CR2032) using leaching with DL-malic acid combined with reducing agents. Preliminary tests with inorganic and organic acids indicated that malic acid achieved lithium extraction efficiencies close to 100%, while manganese showed good extraction efficiency, although still higher than those obtained with sulfuric acid, hydrochloric acid, propionic acid, and acetic acid. Following the preliminary tests, a central composite design was applied to evaluate the influence of malic acid concentration and the solid-to-liquid ratio. The highest efficiencies were obtained at lower solid-to-liquid ratios and intermediate acid concentrations. Subsequently, experiments were conducted using malic acid in combination with ascorbic acid and hydrogen peroxide as reducing agents. These experiments were carried out over 10 minutes at temperatures of 28, 40, 50, and 60 °C. The results demonstrated that malic acid alone showed low efficiency for manganese and high efficiency for lithium. The addition of ascorbic acid promoted moderate improvements, whereas the use of hydrogen peroxide resulted in a expressive synergistic effect, achieving extraction efficiencies of approximately 95% for Mn and 96% for Li in only 10 minutes, even at low temperatures (28 °C). Kinetic analysis revealed that, in the absence of hydrogen peroxide, manganese leaching is predominantly controlled by chemical reaction, with an activation energy of $62.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, while lithium exhibits a lower energy barrier ($10.55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). The addition of ascorbic acid reduces the activation energy of Mn, indicating a mixed control regime. In systems containing H_2O_2 , low activation energy values were observed, characteristic of diffusion-controlled processes, highlighting a shift in the rate-limiting mechanism and enhanced manganese dissolution associated with the reduction of Mn(IV) to Mn(II). Therefore, the results demonstrate that the malic acid– H_2O_2 system

presents high potential as an efficient and sustainable alternative for lithium-ion battery recycling, enabling high extraction efficiencies under mild operating conditions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração da Bateria CR2032 da fabricante Panasonic.	17
Figura 2 – Material separado no Centro de Reciclagem de Resíduo Bloco 5J - UFU	27
Figura 3 – Pré-tratamentos das baterias CR-2032	28
Figura 4 - Componentes da Bateria CR-2032	28
Figura 5 - Equipamentos usados no processamento do núcleo da bateria	29
Figura 6 - Microscópio Eletrônico de Varredura e Metalizador	36
Figura 7 - Espectrofotômetro de Absorção Atômica modelo Shimadzu AA-7000.....	37
Figura 8 - Equipamentos FT-IR e Potencial Zeta.....	37
Figura 9 - Morfologia dos resíduos obtidos pelo Microscópio Eletrônico de Varredura.....	39
Figura 10 - Lixiviação de Mn com Ác. Sulfúrico e Ác. Clorídrico.....	40
Figura 11 - Lixiviação de Mn com os Ácidos Acético (a), Propiônico (b) e Málico (c), com 30 g/L de resíduo, 40°C e 110 RPM.....	41
Figura 12- Lixiviação de Li com os Ácidos Acético (a), Propiônico (b) e Málico (c), com 30 g/L de resíduo, 40°C e 110 RPM.....	43
Figura 13 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados: concentração de ácido málico (A) e razão sólido líquido (B).....	47
Figura 14 - Curva de Contorno para a resposta de eficiência de lixiviação como função da concentração de ácido málico e razão sólido-líquido.....	48
Figura 15 - Lixiviação do Manganês em função do Reagente, Tempo e Temperatura.....	49
Figura 16 - Lixiviação do Lítio em função do Reagente, Tempo e Temperatura	51
Figura 17 - Ajuste linear da equação de Avrami para a lixiviação de Mn e Li utilizando ácido málico e peróxido de hidrogênio.	56
Figura 18 - Ajuste linear da equação de Avrami para a lixiviação de Mn e Li utilizando ácido málico, ácido ascórbico e peróxido de hidrogênio.	57
Figura 19 - Ajuste linear de $\ln k$ em função de $1000/T$ para a lixiviação de Mn e Li. AM: ácido málico; AA: ácido ascórbico; PH: peróxido de hidrogênio.....	59
Figura 20 - Potencial zeta em função do tempo de lixiviação para o lixiviante ácido málico com peróxido de hidrogênio.....	63
Figura 21 - Espectros de FT-IR de (a) o pó sólido não tratado e os resíduos de lixiviação obtidos com ácido málico e peróxido de hidrogênio em diferentes temperaturas, após 10 minutos de lixiviação.....	65

Figura 22 - Efeito da razão sólido/líquido e da concentração de ácido málico na lixiviação de manganês e lítio a 28 °C.....	66
Figura 23 – Cinética em função da temperatura nas extrações de Lítio e Manganês.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores e níveis codificados para a concentração de ácido málico e razão sólido-líquido no Planejamento composto central.....	33
Tabela 2 - Valores reais do Planejamento Composto Central	33
Tabela 3 - Experimentos de lixiviação: Ácido DL-málico associado a agentes redutores.....	34
Tabela 4 - Massas de resíduo moído resultantes do processo de padronização por peneiras granulométricas.	38
Tabela 5 - Resultados de eficiência de lixiviação de Manganês em diferentes condições experimentais de acordo com o Planejamento Composto Central	46
Tabela 6 - Resultados de regressão múltipla para eficiência de lixiviação de manganês, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância, para o PCC.....	46
Tabela 7 - Parâmetros (R^2) do modelo cinético para Mn e Li em várias temperaturas de lixiviação. (R12: $(1-(1-x)^{1/3})$ vs. t. R22: $1-2/3x-(1-x)^{2/3}$ vs. t. R32: $1-2/3x-(1-x)^{2/3}$ vs. t. R42: $\ln[-\ln(1-x)]$ vs. $\ln t$).....	55
Tabela 8 - Ajuste linear da equação de Avrami para a lixiviação de Mn e Li utilizando ácido málico e peróxido de hidrogênio	58
Tabela 9 - Condutividade, potencial zeta e pH em diferentes temperaturas após 10 minutos de operação.....	61

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 OBJETIVOS.....	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO.....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	15
3.1 BATERIAS USADAS DESCARTADAS	15
3.1.1 Especificações da bateria LiMn_2O_4 modelo CR2032.....	16
3.2 PROCESSOS COMUMENTE USADOS NA RECICLAGEM DE BATERIAS	17
3.3 AGENTES LIXIVIANTE E REDUTORES	18
3.3.1 Ácido Málico	20
3.3.2 Ácido Ascórbico	21
3.3.3 Peróxido de Hidrogênio.....	22
3.4 EFEITOS DO PH	23
3.5 CONDUTIVIDADE.....	24
3.6 POTENCIAL ZETA.....	24
3.7 CINÉTICA DE LIXIVIAÇÃO.....	25
3.8 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	26
4 METODOLOGIA.....	27
4.1 COLETA DA BATERIAS USADAS NOS PROCESSOS DE LIXIVIAÇÃO.....	27
4.2 PRÉ-TRATAMENTOS DAS BATERIAS	27
4.3 DESMONTAGENS DAS BATERIAS	28
4.4 PROCESSAMENTO DO NÚCLEO E MEDIÇÃO DO TEOR DE LÍTIO E MANGANÊS.	29
4.4.1 Processamento do núcleo	29
4.4.2 Medição do teor de Li e Mn.	29
4.5 TESTES PRELIMINARES.....	30
4.5.1 Lixiviação com Ácido Sulfúrico e Ácido Clorídrico.....	31
4.5.2 Lixiviação com Ácido Acético, Ácido Propiônico e Ácido DL-Málico	31
4.6 PLANEJAMENTO ROTACIONAL COM ÁCIDO MÁLICO	32
4.7 EXPERIMENTOS DE LIXIVIAÇÃO COM ÁCIDO DL-MÁLICO, ÁCIDO ASCÓRBICO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	33

4.8 MODELAGEM CINÉTICA E DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO.....	34
4.9 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO RESÍDUO (MEV).....	35
4.10 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DO LÍTIO E DO MANGANÊS	36
4.11 AVALIAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS E INTERAÇÕES QUÍMICAS, E DA CARGA ELÉTRICA SUPERFICIAL DAS PARTÍCULAS EM SUSPENÇÃO.....	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 PADRONIZAÇÃO DO RESÍDUO DAS BATERIAS	38
5.2 QUANTIFICAÇÃO DE MANGANÊS E LÍTIO DO RESÍDUO.	38
5.3. MORFOLOGIA DO NÚCLEO DAS BATERIAS	38
5.4 TESTES PRELIMINARES.....	39
5.4.1 Lixiviação com ácido sulfúrico e ácido clorídrico	39
5.4.2 Lixiviação com Ácidos Orgânicos	40
5.4.3 Planejamento composto central	45
5.5. EFEITO DA LIXIVIAÇÃO	48
5.6. MODELAGEM CINÉTICA E DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO....	54
5.6.1 Mecanismos de lixiviação	54
5.6.2 Condutividade e pH.....	60
5.6.3 Potencial Zeta	62
5.6.4 FTIR	64
5.7. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO MÁLICO E DA RAZÃO SÓLIDO/LÍQUIDO NA EFICIÊNCIA DE LIXIVIAÇÃO.....	65
6 CONCLUSÃO.....	70
7. REFERÊNCIA	72

1 INTRODUÇÃO

A rápida expansão de dispositivos eletrônicos móveis e sem fio tem levado ao aumento expressivo do volume de baterias de íons de lítio (LIBs) descartadas, as quais contêm metais perigosos, como Li, Co, Ni, Cd, Mn e Zn, além de carbonatos orgânicos utilizados como eletrólitos. O descarte inadequado desses resíduos representa riscos significativos ao meio ambiente e à saúde humana, reforçando a urgência no desenvolvimento de tecnologias de reciclagem eficientes e sustentáveis (ETUDE et al., 2024).

Atualmente, as baterias de LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, LiFePO_4 e LiNiO_2 são os tipos mais comuns de baterias de ion-lítio (LIBs). Dentre estas baterias, três tipos principais de materiais catódicos foram comercializados, incluindo óxido de metal de transição de lítio em camadas LiTMO_2 (TM = Co, Ni, Mn), espinélio LiMn_2O_4 e fosfato de ferro e lítio com estrutura olivina LiFePO_4 (MA et al., 2024).

As baterias que utilizam o espinélio cúbico LiMn_2O_4 como material catódico são consideradas LIBs promissoras devido às suas características tais como boa estabilidade térmica, matérias-primas baratas e um processo de preparação simples. O manganês é, portanto, um componente crítico nas químicas modernas de cátodos; em baterias LMO, ele representa aproximadamente 61% da massa do cátodo e também é um constituinte chave das amplamente utilizadas baterias NMC (ZHOU et al., 2024).

As LIBs são compostas principalmente por cátodo, separador, eletrólito e ânodo, sendo que o cátodo limita a densidade energética e determina o custo final da bateria (MA et al., 2024). As estratégias convencionais de reciclagem baseiam-se principalmente em rotas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas. Embora a pirometalurgia esteja bem estabelecida industrialmente, o processamento hidrometalúrgico tem ganhado destaque devido ao menor consumo de energia, maior versatilidade operacional e redução das emissões atmosféricas. No âmbito da hidrometalurgia, o uso de ácidos minerais inorgânicos vem sendo gradualmente questionado pela busca de sistemas de lixiviação mais verdes e menos perigosos (ZHOU et al., 2021).

Nesse cenário, ácidos orgânicos, tais como cítrico, málico, ascórbico, oxálico e tartárico vêm sendo investigados como agentes de lixiviação ambientalmente mais sustentáveis. A sua biodegradabilidade, aliada à elevada capacidade de complexação de íons

metálicos e à ausência de emissões gasosas tóxicas, torna esses compostos alternativas promissoras aos ácidos minerais convencionais. Ademais, determinados ácidos orgânicos ou seus derivados podem desempenhar simultaneamente o papel de agentes lixiviantes e redutores, sobretudo quando associados a redutores auxiliares, como peróxido de hidrogênio, sulfito de sódio, glicose ou ácido ascórbico. No entanto, apesar dessas vantagens ambientais e operacionais, muitos processos baseados em ácidos orgânicos ainda apresentam cinéticas de lixiviação lentas e tempos de processamento prolongados, fatores que podem limitar sua viabilidade econômica em escala industrial (PAGLIARO & MENEGUZZO, 2022).

Entre os ácidos orgânicos avaliados, os ácidos málico e ascórbico destacam-se como alternativas particularmente promissoras para o desenvolvimento de sistemas de lixiviação ambientalmente mais sustentáveis. O ácido L-málico apresenta alta capacidade de complexação de íons metálicos, associada à baixa toxicidade, o que possibilita uma lixiviação eficiente mesmo sob condições operacionais brandas. O peróxido de hidrogênio, comumente empregado em conjunto com ácidos orgânicos, atua como agente oxidante auxiliar, promovendo a intensificação da dissolução metálica sem a formação de subprodutos poluentes, uma vez que sua decomposição resulta apenas em água e oxigênio. Por sua vez, o ácido ascórbico apresenta vantagens adicionais ao atuar como agente redutor biodegradável, combinando elevada capacidade quelante com a liberação de prótons, enquanto promove simultaneamente a redução dos íons metálicos. Embora seja amplamente investigado na recuperação de cobalto e lítio a partir de baterias baseadas em LiCoO_2 , a aplicação do ácido ascórbico de forma isolada para a extração de manganês foi pouco explorada na literatura (GOLMOHAMMADZADEH et al., 2018).

A dependência da temperatura nos sistemas de lixiviação está intimamente associada às energias de ativação das reações, que determinam se a dissolução é controlada predominantemente por reações de superfície ou por difusão. Embora numerosos estudos tenham investigado as energias de ativação para a lixiviação de LiCoO_2 utilizando ácidos orgânicos, pesquisas voltadas a baterias descartadas à base de LMO são escassas (SUN et al., 2017).

Diante do amplo uso de cátodos ricos em manganês e da carência de avaliações cinéticas detalhadas para a lixiviação de LMO com reagentes verdes, investigações adicionais são essenciais para apoiar o desenvolvimento de rotas de reciclagem eficientes e de baixo impacto ambiental. Este estudo aborda essa lacuna ao examinar o comportamento de

lixiviação e as energias de ativação associadas à recuperação de Mn utilizando ácidos orgânicos e agentes redutores ambientalmente compatíveis.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa tem como objetivo principal avaliar e otimizar a extração dos metais lítio (Li) e manganês (Mn) a partir de baterias descartadas do tipo botão (modelo CR2032), constituídas por LiMn_2O_4 .

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Verificar a eficiência de lixiviação de ácidos inorgânicos (HCl e H_2SO_4) e orgânicos (ácido propiônico, ácido acético e ácido málico);
- Determinar a razão sólido/líquido ótima por meio de planejamento experimental do tipo composto central, utilizando o agente lixiviante mais eficiente;
- Investigar a cinética de lixiviação empregando ácido málico em combinação com diferentes agentes redutores;
- Determinar a energia de ativação do processo de lixiviação, visando elucidar o mecanismo cinético envolvido.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 BATERIAS USADAS DESCARTADAS

A demanda por baterias de fosfato de ferro-lítio (LFP) tem aumentado significativamente em decorrência da rápida expansão da indústria de energias renováveis e de armazenamento eletroquímico. Contudo, a vida útil operacional dessas baterias é relativamente limitada, variando tipicamente entre 5 e 8 anos, e projeta-se que o volume de baterias LFP descartadas na China ultrapasse 400 kt até 2025 (GONG et al., 2022). Diante desse cenário, o desenvolvimento de tecnologias eficientes para a recuperação de lítio e ferro a partir de baterias LFP em fim de vida apresenta elevado valor econômico e estratégico, além de contribuir para a mitigação da escassez de recursos minerais. Ademais, as baterias descartadas contêm eletrólitos, agentes condutores e outros compostos potencialmente tóxicos, que podem causar impactos adversos significativos à saúde humana e ao meio ambiente (KANG et al., 2013). Dessa forma, a reciclagem de baterias LFP não apenas viabiliza a recuperação de materiais de valor, mas também reduz os riscos de contaminação ambiental, em consonância com os princípios da economia circular verde e do desenvolvimento sustentável (AZIMI & ZADEH, 2026).

A projeção da McKinsey Battery Insights (2022) indica que a cadeia de baterias de íon-lítio deve crescer mais de 30% ao ano até 2030, atingindo um mercado de 4,7 TWh e valor superior a US\$ 400 bilhões, consolidando o setor como pilar da descarbonização global. Para assegurar sua sustentabilidade e credibilidade, a indústria busca migrar de um modelo linear para uma economia circular, priorizando a reciclagem e a redução de até 90% nas emissões de fabricação por kWh até 2030. Essa transição é fundamental não apenas para suprir a demanda por materiais, mas também para mitigar impactos ambientais nos limites planetários, estimando-se que a eletrificação do transporte rodoviário possa evitar a emissão de 70 GtCO₂e até 2050 (FLEISCHMANN et al., 2023).

A redução da vida útil de produtos eletrônicos, especialmente de dispositivos portáteis como smartphones e computadores portáteis, tem sido impulsionada pela rápida evolução tecnológica e pela constante introdução de novos modelos. Esse cenário tem levado ao aumento expressivo na geração de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos, incluindo baterias de íons de lítio (LIBs) descartadas (QUINTO et al., 2025). O manejo e o descarte inadequados dessas baterias representam riscos ambientais significativos, em razão da

presença de componentes potencialmente perigosos, como metais pesados e eletrólitos. Por outro lado, as LIBs contêm elementos de elevado valor econômico e estratégico, como lítio e cobalto, o que torna sua recuperação e reciclagem não apenas ambientalmente necessária, mas também economicamente e tecnologicamente relevante (AZIMI & CHAN, 2024).

As baterias de íon-lítio compreendem diferentes sistemas eletroquímicos, dentre os quais se destacam o óxido de lítio-cobalto, o óxido de lítio-manganês, o fosfato de ferro-lítio, o óxido de lítio-níquel-manganês-cobalto e o óxido de lítio-níquel-cobalto-alumínio. No eletrodo negativo, o grafite e seus derivados permanecem como os materiais mais amplamente empregados. A formulação química dessas baterias é fortemente dependente de minerais estratégicos, como lítio, cobalto, manganês, níquel e alumínio no cátodo, bem como de materiais à base de carbono e silício no ânodo, os quais são essenciais para os processos de armazenamento e liberação de energia no interior da célula eletroquímica (GOLDMAN et al., 2019). Ademais, propriedades como a cinética eletroquímica, a condutividade iônica e a estabilidade estrutural desses componentes estão diretamente relacionadas ao desempenho global das baterias de íon-lítio (ABUBAKER et al., 2024).

Os avanços nos materiais de cátodo têm sido fundamentais para o desenvolvimento de baterias de íon-lítio mais seguras, eficientes e sustentáveis, destinadas a aplicações como veículos elétricos e sistemas estacionários de armazenamento de energia. Entre as diversas químicas de cátodo, os espinélios de lítio-manganês (Li-Mn-O), em especial o LiMn_2O_4 , têm recebido destaque devido ao seu baixo custo, menor impacto ambiental e favorável estabilidade térmica. No entanto, limitações associadas à perda de capacidade e à degradação estrutural durante ciclos prolongados restringem seu desempenho em longo prazo, contribuindo, em última instância, para a geração de baterias em fim de vida útil. Nesse contexto, a crescente utilização de cátodos ricos em manganês ressalta a importância do desenvolvimento de estratégias eficientes para a reciclagem e recuperação de Mn, promovendo a conservação de recursos e os princípios da gestão sustentável e circular de baterias (KOECH et al., 2024).

3.1.1 Especificações da bateria LiMn_2O_4 modelo CR2032

A bateria tipo moeda CR2032 (Figura 1) é uma célula primária baseada no sistema eletroquímico LiMnO_2 , apresentando tensão nominal de 3,0 V, capacidade típica na faixa de 220 a 225 mAh e dimensões padronizadas de aproximadamente 20 mm de diâmetro por 3,2

mm de espessura. Esse tipo de bateria é projetado para oferecer elevada densidade de energia, característica que, aliada à baixa taxa de autodescarga, possibilita uma vida útil prolongada, frequentemente superior a 10 anos em condições adequadas de armazenamento. Do ponto de vista operacional, a CR2032 apresenta ampla faixa de temperatura de funcionamento, podendo operar em condições que variam, tipicamente, de baixas temperaturas até valores elevados, dependendo do fabricante e das especificações do eletrólito e dos materiais empregados. Essas características conferem alta confiabilidade e estabilidade ao dispositivo, tornando-o amplamente aplicável em diferentes contextos tecnológicos (CORPORATION, 2023; INC, 2021; MANUFACTURING, 2022).

Figura 1 - Ilustração da Bateria CR2032 da fabricante Panasonic.



Fonte: Panasonic, 2023. Imagem ilustrada das partes da bateria CR2032: (1) Polo negativo; (2) Ânodo (lítio); (3) Separador; (4) Junta; (5) Polo positivo (cápsula); (6) Cátodo (dióxido de manganês).

3.2 PROCESSOS COMUMENTE USADOS NA RECICLAGEM DE BATERIAS

Estudos recentes sobre a reciclagem de baterias de fosfato de ferro-lítio têm se concentrado principalmente em três rotas tecnológicas: regeneração direta, pirometalurgia e hidrometalurgia (ZHOU et al., 2024). A regeneração direta tem sido amplamente investigada por sua capacidade de preservar a estrutura cristalina e as propriedades eletroquímicas originais dos materiais catódicos, ao mesmo tempo em que reduz o consumo de reagentes químicos e a geração de efluentes líquidos. Contudo, a literatura aponta que essa abordagem requer elevado controle de parâmetros operacionais, uma vez que pequenas variações podem comprometer o desempenho eletroquímico dos eletrodos regenerados (HE et al., 2024).

A rota pirometalúrgica, por sua vez, baseia-se em processos de fundição em altas temperaturas para a conversão dos componentes metálicos das baterias em ligas, possibilitando a recuperação de ferro e outros metais. Entretanto, diversos autores destacam limitações associadas a essa técnica, como elevado consumo energético, condições

operacionais severas, emissões de gases de efeito estufa e eficiência limitada na recuperação de lítio (AHIRWAR & TRIPATHI, 2021).

Em contraste, a hidrometalurgia tem recebido atenção crescente devido à operação em condições mais brandas de temperatura e energia, além de permitir maior seletividade química e recuperação mais eficiente de metais de interesse, como Fe e Li (CHEN et al., 2017). Ainda assim, a maioria dos estudos hidrometalúrgicos reporta o uso de agentes lixiviantes inorgânicos fortes, incluindo HCl, H₃PO₄ e H₂SO₄ (LI et al., 2017), os quais estão associados a problemas de corrosão de equipamentos e à geração de grandes volumes de efluentes ácidos. Tais fatores representam desafios relevantes para a viabilidade ambiental e econômica desses processos, conforme discutido na literatura recente (BARIK et al., 2017).

Atualmente, a recuperação de metais de valor a partir de baterias de íons de lítio (LIBs) usadas pode ser classificada, de modo geral, em processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos (MENG et al., 2017). Em comparação com as rotas hidrometalúrgicas, os processos pirometalúrgicos tendem a ser mais rápidos; contudo, apresentam limitações relevantes, como a menor pureza dos materiais recuperados, o elevado consumo energético e a necessidade de altos investimentos de capital (FURLANETTO et al., 2025).

Os processos pirometalúrgicos são amplamente aplicados em escala industrial para a recuperação de metais de interesse, apresentando elevada produtividade e eficiência; entretanto, são associados a elevado consumo energético e à emissão de gases potencialmente nocivos ao meio ambiente (JOULIÉ et al., 2014). Por sua vez, os processos hidrometalúrgicos baseiam-se na dissolução dos metais em meios ácidos ou alcalinos e são considerados ambientalmente mais favoráveis (BIRLOAGA et al., 2014). De modo geral, essas rotas incluem etapas de separação mecânica para a desmontagem das baterias, seguidas pela lixiviação dos materiais dos eletrodos em soluções ácidas concentradas (BERTUOL et al., 2015).

3.3 AGENTES LIXIVIANTE E REDUTORES

Diversos agentes redutores têm sido avaliados com o objetivo de intensificar a dissolução dos metais durante a etapa de lixiviação em meio de ácido sulfúrico. Entre os reagentes investigados, o metabissulfito de sódio apresentou o desempenho mais eficiente. A adição de agentes redutores durante a lixiviação de baterias em fim de vida visa favorecer a

redução de determinados elementos presentes na matriz do material ativo, os quais apresentam maior solubilidade quando se encontram em estados de oxidação mais baixos. Nesse contexto, a literatura reporta amplamente o uso de ácidos em combinação com peróxido de hidrogênio, empregado como agente redutor auxiliar, a fim de melhorar a eficiência do processo de extração metálica (VIECELI et al., 2018).

Nos últimos anos, tem-se verificado um interesse crescente no emprego de ácidos orgânicos para a lixiviação de metais provenientes de baterias de íon-lítio em fim de vida, como alternativa aos agentes lixiviantes inorgânicos tradicionalmente utilizados. Ácidos orgânicos, tais como succínico, cítrico, ascórbico, málico e oxálico, têm sido amplamente investigados em razão de sua elevada eficiência de extração, biodegradabilidade e menor impacto ambiental (GEROLD et al., 2022).

Todavia, os metais de transição presentes nos materiais catódicos, incluindo níquel, cobalto e manganês, encontram-se predominantemente em estados de oxidação elevados, apresentando elevada estabilidade termodinâmica em meio aquoso, o que dificulta sua dissolução direta (LIU et al., 2025). Nesse contexto, a adição de agentes redutores torna-se um fator determinante para viabilizar a lixiviação desses metais, uma vez que promove sua conversão para estados de oxidação mais baixos e mais solúveis (DAVIS & DEMOPOULOS, 2023). Para esse propósito, redutores inorgânicos, como NaHSO_3 , H_2O_2 e HCl , bem como redutores orgânicos, a exemplo do ácido ascórbico e da D-glicose, são frequentemente incorporados aos sistemas lixiviantes, visando intensificar a cinética de dissolução e aumentar a eficiência global do processo (VIECELI et al., 2018).

Ácidos orgânicos, tais como os ácidos málico e oxálico, têm se destacado como agentes lixiviantes alternativos devido à sua elevada biodegradabilidade e à ausência de liberação de gases tóxicos durante o processo de lixiviação, em comparação com ácidos inorgânicos convencionais, contribuindo assim para a mitigação da poluição ambiental. Nesse contexto, estudos demonstram que ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como o ácido acético e o ácido cítrico, são capazes de promover a extração eficiente de metais de interesse, incluindo lítio, cobalto e níquel, apresentando simultaneamente baixa toxicidade. Essas características reduzem a formação de névoa ácida, minimizam a corrosão de equipamentos e atenuam os impactos ambientais adversos associados aos processos hidrometalúrgicos tradicionais (MUSARIRI et al., 2019).

Ademais, a lixiviação com ácidos orgânicos pode reduzir significativamente a liberação de metais pesados e outras substâncias perigosas, prevenindo a contaminação do solo e dos recursos hídricos. Esses ácidos geralmente possuem elevada capacidade quelante, permitindo a dissolução e a separação eficiente dos metais e, conseqüentemente, o aumento das taxas de recuperação metálica (GEROLD et al., 2022).

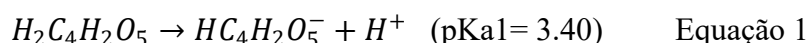
No contexto da metalurgia extrativa aplicada à reciclagem de baterias de íon-lítio, o agente redutor é definido como o reagente responsável por converter metais de transição (como o Cobalto e o Manganês) de estados de oxidação elevados e insolúveis (Co^{3+} , Mn^{4+}) para estados de menor valência (Co^{2+} , Mn^{2+}), que são facilmente solubilizados em meio ácido (ZENG et al., 2014). Em processos de lixiviação ácida, a adição de redutores — como o peróxido de hidrogênio ou carboidratos — é tecnicamente crítica, pois reduz a energia de ativação necessária para a quebra da estrutura cristalina do catodo, aumentando drasticamente a eficiência de recuperação dos metais estratégicos (XIN et al., 2016). Portanto, o agente redutor não atua apenas como doador de elétrons, mas também como um modulador da solubilidade das espécies metálicas, desempenhando papel fundamental na viabilização econômica do processo hidrometalúrgico.

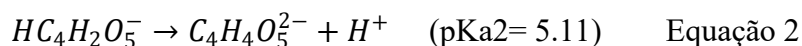
3.3.1 Ácido Málico

O ácido DL-málico, em particular, apresenta excelentes propriedades de complexação associadas à baixa toxicidade, possibilitando a lixiviação eficaz de metais em temperaturas mais baixas e com menor impacto ambiental (OLIVEIRA et al., 2019). O peróxido de hidrogênio, por sua vez, atua como um oxidante eficiente, promovendo a dissolução e a lixiviação dos metais, sendo que seus produtos de decomposição - água e oxigênio - não geram poluição secundária. Dessa forma, a combinação de peróxido de hidrogênio e ácido málico demonstra elevado potencial e benefícios relevantes para a reciclagem hidrometalúrgica de baterias de lítio ferro fosfato (MAZZINI et al., 2025).

O ácido málico contém dois grupos carboxila em uma molécula, e sua reação de dissociação pode ser expressa da seguinte forma (GOLMOHAMMADZADEH et al., 2018).

Ácido Málico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$)





O ácido málico perde um próton formando o íon hidrogenomalato e o pKa de 3,40 significa que esta dissociação ocorre com certa facilidade e no pH de 3,40 metade da espécie está como hidrogenomalato, a outra metade como H₂Mal (equação 1). A equação 2 representa a segunda remoção de próton formando o íon malato²⁻ (Mal²⁻), esta segunda remoção é dificultada pois a molécula já possui carga negativa resultante da primeira reação por este motivo o kPa da segunda é maior.

A presença de múltiplos grupos funcionais confere aos ácidos orgânicos elevada versatilidade química, para a síntese de uma ampla variedade de produtos. Em função dessa multifuncionalidade, esses compostos são amplamente empregados como intermediários na fabricação de insumos e materiais destinados a diferentes setores industriais, incluindo as indústrias alimentícia e de rações, agrícola, farmacêutica, de química fina e de polímeros biodegradáveis (MONDALA, 2015).

O ácido málico, um ácido dicarboxílico de quatro átomos de carbono (C4), ocorre predominantemente em frutas — com destaque para as maçãs — bem como em organismos animais e vegetais, sendo reconhecido por sua capacidade de inibir o crescimento de leveduras e de determinadas bactérias. Esse composto apresenta dois isômeros ópticos, L e D, dos quais o isômero L corresponde à forma naturalmente presente em frutas e gerada por sistemas biológicos (GOLMOHAMMADZADEH et al., 2018).

Misturas racêmicas (DL) de ácido málico, classificadas como geralmente reconhecidas como seguras (GRAS), são empregadas predominantemente como aditivos nas indústrias de alimentos, bebidas e confeitos, onde atuam como agentes acidulantes responsáveis pela conferência de sabor ácido e azedo. Além dessas aplicações alimentícias, o ácido málico também é utilizado em usos não alimentares, incluindo processos de limpeza e acabamento de metais, tratamento e acabamento têxtil, revestimentos químicos e formulações farmacêuticas (MONDALA, 2015).

3.3.2 Ácido Ascórbico

O ácido ascórbico é um composto orgânico de ocorrência natural que apresenta comportamento ácido do tipo carboxílico vinílico, além de atuar como um agente redutor de moderada intensidade. Em estudo hidrometalúrgico aplicado à lixiviação de resíduos de

baterias, o ácido ascórbico foi empregado como agente lixiviante, apresentando elevada eficiência na extração de metais. Sob condições otimizadas — concentração de ácido ascórbico de $1,25 \text{ mol L}^{-1}$, temperatura de $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$, tempo de lixiviação de 20 min e razão sólido-líquido de 25 g L^{-1} — foram alcançadas eficiências de lixiviação de até 94,8% para cobalto e 98,5% para lítio (LI et al., 2012)

Ácido Ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) é um ácido fraco diprótico com dois equilíbrios:



A diferença de pK_{a} entre as equações 3 e 4 indica que na equação 3 ocorre a primeira ionização onde o ácido ascórbico perde o primeiro próton (desprotonação) em meio levemente ácido e a equação 4 indica a desprotonação que só ocorre em meio fortemente básico, já que a remoção do segundo próton é dificultada pela carga negativa existente.

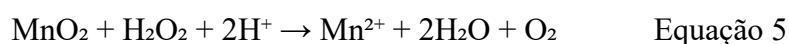
O ácido ascórbico (ácido 2,3-enodiol-L-gulônico), amplamente conhecido como vitamina C, atua como um importante antioxidante no metabolismo humano. Esse ácido orgânico apresenta elevada afinidade por oxigênio molecular e, em função de seu elevado potencial redutor, é reconhecido como um agente redutor eficaz em sistemas biológicos e químicos (MONDALA, 2015).

3.3.3 Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um composto químico amplamente empregado em diversos setores industriais e ambientais, em virtude de sua elevada reatividade e expressivos poder oxidante quando comparado a outros agentes oxidantes convencionais. Destaca-se ainda por seu caráter ambientalmente compatível, uma vez que sua decomposição resulta exclusivamente na formação de água e oxigênio, não gerando subprodutos poluentes. Adicionalmente, o H_2O_2 atua como precursor do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (PERA-TITUS et al., 2004), uma das espécies oxidantes mais reativas, desempenhando papel central em Processos de Oxidação Avançada, amplamente utilizados na degradação de compostos orgânicos recalcitrantes (MAZZINI et al., 2025).

A combinação de peróxido de hidrogênio e ácido DL-málico demonstrou efeito sinérgico na lixiviação do fosfato de ferro-lítio, promovendo a extração eficiente de Li, Co, Ni e Mn. As condições de lixiviação foram otimizadas por meio da abordagem de controle de variáveis, considerando-se a concentração de ácido DL-málico, o tempo de lixiviação, a razão líquido-sólido, a temperatura de reação e a dosagem de peróxido de hidrogênio (SUN et al., 2017).

A lixiviação de manganês a partir de materiais catódicos do tipo espinela, como o LiMn_2O_4 , em meio contendo ácido málico e peróxido de hidrogênio, ocorre por um mecanismo sinérgico envolvendo etapas ácido-redutoras e de complexação. Inicialmente, o ácido málico fornece prótons (H^+) que promovem a desestabilização da estrutura cristalina e a liberação de íons Li^+ , os quais são prontamente solubilizados devido à sua elevada mobilidade em solução aquosa. Entretanto, o manganês encontra-se predominantemente nos estados de oxidação Mn^{3+} e Mn^{4+} , que apresentam baixa solubilidade. Nesse contexto, o peróxido de hidrogênio atua como agente redutor em meio ácido, promovendo a conversão de Mn^{4+} a Mn^{2+} , conforme a reação da equação 5, aumentando significativamente a eficiência de extração (CHEN et al., 2015).



Paralelamente, o ânion malato, proveniente da dissociação do ácido málico, exerce papel fundamental como agente complexante, formando espécies solúveis com Mn^{2+} e evitando sua reprecipitação, o que favorece a estabilidade do sistema e a continuidade do processo de lixiviação (LI et al., 2014). Adicionalmente, a decomposição do H_2O_2 em H_2O e O_2 pode ocorrer de forma competitiva, sendo catalisada por íons metálicos em solução, o que impacta a cinética global do processo. Dessa forma, a eficiência da lixiviação está diretamente relacionada à interação entre acidez do meio, capacidade redutora do peróxido e formação de complexos estáveis, configurando um sistema controlado por mecanismos acoplados de reação química e transporte de massa (ZENG et al., 2014).

3.4 EFEITOS DO PH

Investigou-se o emprego do Na_2EDTA , um agente quelante orgânico de baixa toxicidade e reconhecido caráter ambientalmente benigno, na lixiviação dos metais Co, Ni, Mn, Li, Cu, Al e Fe a partir da massa negra proveniente de baterias NMC usadas. Os

resultados evidenciaram que valores mais baixos de pH inicial da solução de Na₂EDTA promoveram maiores eficiências de extração metálica. Em contraste, o aumento do pH para 7,0 e 10,0 resultou em uma redução significativa na recuperação desses metais, indicando a forte dependência do processo de lixiviação em relação às condições de acidez do meio (KHETWUNCHAI et al., 2025).

3.5 CONDUTIVIDADE

A condutividade elétrica é uma propriedade físico-química que expressa a capacidade de um material ou meio de conduzir corrente elétrica quando submetido a um campo elétrico. Em sistemas de interesse da engenharia química, especialmente soluções eletrolíticas, essa propriedade está associada ao movimento de íons dissolvidos e depende da concentração iônica, da carga, da mobilidade dos íons e da temperatura do sistema (MIZUHATA, 2022).

3.6 POTENCIAL ZETA

O potencial zeta é um parâmetro eletrocinético fundamental que representa o potencial elétrico efetivo na interface entre partículas dispersas e o meio líquido, sendo amplamente empregado na caracterização de sistemas coloidais e dispersões finas. Esse parâmetro é utilizado para avaliar a estabilidade coloidal, as interações eletrostáticas entre partículas e o comportamento dinâmico de sistemas dispersos sob diferentes condições físico-químicas (POCHAPSKI et al., 2021). Na análise de soluções, especialmente aquelas contendo partículas submicrométricas, espécies coloidais ou complexos metálicos, a determinação do potencial zeta fornece informações relevantes acerca do estado de dispersão do sistema, da propensão à agregação ou floculação e das interações químicas e eletrostáticas predominantes no meio (MOHAMMADI-JAM et al., 2022).

A determinação do potencial zeta baseia-se, em geral, na mobilidade eletroforética das espécies carregadas quando submetidas a um campo elétrico externo. Ao aplicar-se um campo elétrico à solução, partículas ou agregados coloidais migram em direção ao eletrodo de sinal oposto. A velocidade desse movimento é medida por técnicas ópticas, como espalhamento de luz a laser ou Phase Analysis Light Scattering, e convertida em potencial zeta por meio de modelos teóricos (MOHAMMADI-JAM et al., 2022).

Em processos de lixiviação, a análise por potencial zeta permite compreender como as condições do meio reacional influenciam as interações entre a superfície do sólido e a solução

lixiviante. Alterações no potencial zeta podem indicar a adsorção de espécies orgânicas, a formação de complexos metálicos ou a neutralização parcial da carga superficial, fatores que impactam diretamente a eficiência do processo de dissolução dos metais (CRUNDWELL, 2016).

3.7 CINÉTICA DE LIXIVIAÇÃO

A termodinâmica e a cinética são dois conhecimentos fundamentais em diferentes campos da ciência e da engenharia e desempenham um papel importante em inúmeras áreas, tais como engenharia química, metalurgia, biotecnologia, processamento de alimentos e engenharia de petróleo (FARAJI et al., 2022).

A cinética pode ser interpretada como uma ferramenta para investigar a velocidade das reações químicas e compreender a forma como os diferentes processos são afetados. Além disso, está associada à rentabilidade e ao projeto de engenharia e tem inúmeras aplicações, tais como a estimativa do tamanho e volume dos materiais de reação, o projeto dos reatores, o controle, a otimização e a ampliação do processo (KIESKAMP et al., 2025).

A compreensão dos mecanismos de lixiviação fundamenta-se nos princípios da termodinâmica e da cinética química. A termodinâmica permite avaliar a viabilidade das reações, analisando aspectos como a direção dos processos, as variações energéticas, os produtos formados e as condições de equilíbrio, sem, contudo, considerar a influência do tempo reacional. Em contraste, a cinética química descreve a evolução temporal das reações, oferecendo uma interpretação mais realista dos fenômenos envolvidos na lixiviação (FARAJI et al., 2022).

A taxa de reação química, que representa o avanço do processo reacional, pode ser expressa em função do grau de conversão do reagente. Estudos cinéticos buscam elucidar os mecanismos de reação por meio da análise da influência de variáveis experimentais — como temperatura, concentração do agente lixiviante, razão sólido-líquido e tempo — sobre a taxa de reação. Essa abordagem é essencial para o controle operacional, a otimização de processos e o dimensionamento de reatores hidrometalúrgicos (SUN et al., 2017).

Considerando que a lixiviação constitui, frequentemente, a etapa inicial dos processos hidrometalúrgicos, a compreensão aprofundada de seus mecanismos torna-se imprescindível. No contexto da reciclagem de baterias, a cinética de lixiviação de metais críticos — como Ni,

Mn, Co e Li — a partir da massa negra representa um fator determinante para a viabilidade e eficiência de processos de reciclagem em escala industrial (SONG et al., 2025).

3.8 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A FTIR é uma técnica analítica amplamente utilizada para a identificação de grupos funcionais e para a avaliação de interações químicas em materiais sólidos, líquidos e gasosos. Quando aplicada à análise de soluções fornece informações sobre a composição química do meio, a presença de espécies orgânicas e inorgânicas e possíveis alterações estruturais decorrentes de reações químicas, como complexação ou degradação molecular (AL-AMIN & BHUIYAN, 2025).

O princípio da técnica baseia-se na absorção seletiva da radiação infravermelha por ligações químicas presentes na amostra. Cada ligação vibra em frequências características, de modo que o espectro obtido representa uma “impressão digital” da substância analisada. No FTIR, a radiação infravermelha atravessa um interferômetro, gerando um interferograma que, após tratamento matemático por transformada de Fourier, é convertido em um espectro de absorbância ou transmitância (GONG et al., 2024).

A espectroscopia FTIR é uma metodologia espectral universal e amplamente utilizada, baseada na vibração e rotação dos átomos. Devido a esse princípio, moléculas com momento dipolar podem ser detectadas por espectroscopia FTIR, pois todas as substâncias são diferentes no tipo, número ou posição dos átomos, o que pode resultar em espectros FTIR distintos (GRIFFITHS et al., 2007). Resumidamente, quando um feixe de luz infravermelha com comprimento de onda contínuo é aplicado às moléculas-alvo, a luz com um determinado número de onda, que proporciona uma diferença de energia entre dois níveis de energia, será absorvida, resultando em um espectro de absorbância. Como as ligações químicas e os grupos funcionais de uma molécula, formados por átomos, estão em um estado de vibração constante, a espectroscopia FTIR é capaz de detectar as estruturas moleculares internas (NING et al., 2020).

4 METODOLOGIA

O desenvolvimento prático deste projeto ocorreu nos laboratórios da Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, Bloco 1K.

4.1 COLETA DA BATERIAS USADAS NOS PROCESSOS DE LIXIVIAÇÃO.

As baterias tipo “botão” modelo CR2032 foram coletadas no Centro de Reciclagem de Resíduos, localizado no Bloco 5J - Lab. Química da Universidade Federal de Uberlândia - Campus Santa Mônica (Figura 2) e na CODEL (Coleta e Descarte de Eletrônicos), localizada na Rua Ituiutaba, 470 – bairro Nossa Sra. Aparecida, Uberlândia – MG.

Figura 2—Material separado no Centro de Reciclagem de Resíduo Bloco 5J - UFU



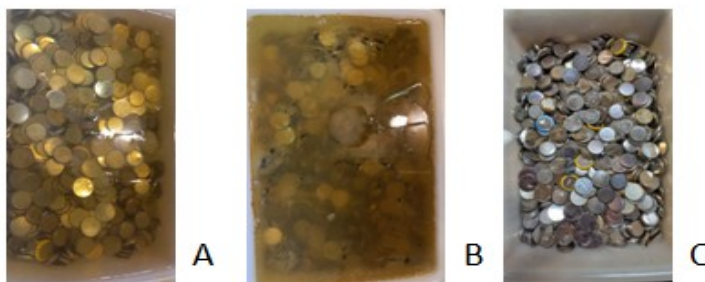
Fonte: Autor

4.2 PRÉ-TRATAMENTOS DAS BATERIAS

Antes do início do processo de abertura das baterias, foram realizados procedimentos prévios com o objetivo de promover a descarga completa de eventuais cargas residuais. Esse tratamento foi conduzido em duas etapas sequenciais. Inicialmente, as baterias foram submetidas à imersão em solução aquosa de NaCl a 10% (m/v) por 10 minutos (Figura 3-A). Em seguida, procedeu-se à imersão em solução de Na₂SO₄ a 10% (m/v) por um período de 24 horas (Figura 3-B).

Após as etapas de descarga, as baterias foram submetidas à secagem em estufa a 40 °C por 48 horas (Figura 3-C), com o objetivo de remover a umidade residual e preparar o material para as etapas subsequentes de processamento.

Figura 3– Pré-tratamentos das baterias CR-2032

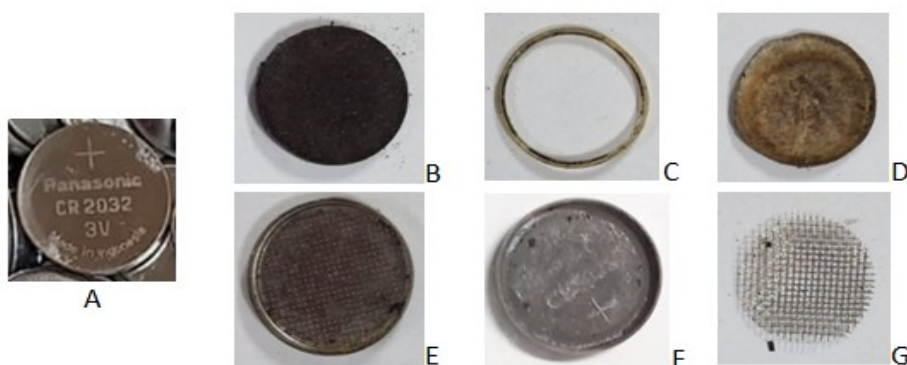


Fonte: Autor. (A) baterias em solução de NaCl à 10%; (B) baterias em solução de Na_2SO_4 à 10% e (C) baterias após processo de secagem.

4.3 DESMONTAGENS DAS BATERIAS

As baterias previamente descarregadas foram abertas em capela de exaustão, utilizando ferramentas manuais, como faca, morsa de bancada e alicate, de modo a garantir a segurança operacional e a integridade dos materiais. Após a desmontagem, os diferentes componentes foram separados, sendo obtidos os núcleos eletroquímicos, considerados o material de interesse desta pesquisa (Figura 4B e Figura 5A).

Figura 4 - Componentes da Bateria CR-2032



Fonte: Autor. (A) Baterias CR 2032; (B) núcleo; (C) Anel de vedação; (D) membrana microporosa; (E) capa de proteção inferior; (F) capa de proteção superior; (G) tela metálica.

Além disso, foram identificados e segregados outros constituintes, incluindo a membrana microporosa (Figura 4D), responsável por evitar o contato direto entre ânodo e cátodo; a tela metálica (Figura 4G), que atua como suporte dos materiais ativos e auxilia na condução elétrica; a carcaça de aço inoxidável (Figuras 4E e 4F), cuja função é proteger os

componentes internos e atuar como condutor elétrico; e o anel de vedação (Figura 4C), responsável por assegurar o isolamento do sistema.

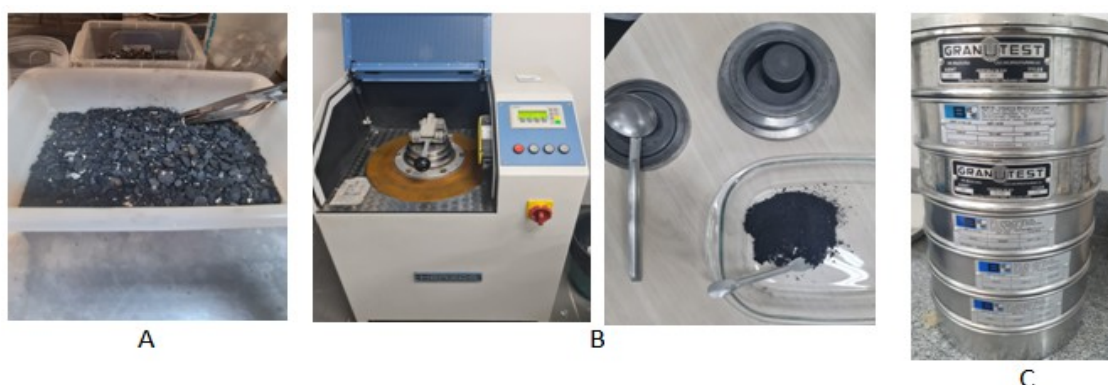
4.4 PROCESSAMENTO DO NÚCLEO E MEDIÇÃO DO TEOR DE LÍTIO E MANGANÊS.

4.4.1 Processamento do núcleo

Para o processamento dos núcleos eletroquímicos, utilizou-se um moinho de disco vibratório da marca Herzog (Figura 5B), localizado no bloco 1Z (Laboratório de Engenharia Química). O material moído foi posteriormente submetido à classificação granulométrica por meio de um conjunto de peneiras da marca Granutest, fabricante BERTEL Indústria Metalúrgica Ltda., com o objetivo de padronizar o resíduo obtido. Foram utilizadas peneiras com aberturas correspondentes às malhas nº 48, 80, 100, 150, 170 e 200 mesh (Figura 5C).

Após a separação granulométrica, as frações obtidas foram acondicionadas em recipientes plásticos devidamente identificados e hermeticamente fechados, visando preservar suas características físico-químicas. As demais frações provenientes da desmontagem — como anel de vedação, tela metálica, membrana microporosa e capas superior e inferior — foram igualmente armazenadas para utilização em experimentos posteriores.

Figura 5 - Equipamentos usados no processamento do núcleo da bateria



Fonte: Autor. (A) Núcleos das baterias CR 2032; (B) Moinho de Disco Vibratório e (C) Peneiras granulométricas (Série Tyler: 200,170, 150, 100, 80 e 48 mesh).

4.4.2 Medição do teor de Li e Mn.

Foi conduzido um experimento de digestão ácida visando à quantificação dos teores de lítio (Li) e manganês (Mn) no resíduo, por meio da dissolução quantitativa dos metais presentes na matriz sólida, garantindo sua completa solubilização para posterior análise

instrumental. Para tal, uma massa de 0,5 g de resíduo previamente pesada foi submetida à digestão química utilizando uma mistura ácida composta por 30 mL de ácido clorídrico diluído em 30 mL de água e 10 mL de ácido nítrico diluído em 10 mL de água. Após a preparação, as soluções foram combinadas e adicionadas à amostra sólida.

O sistema foi submetido a aquecimento em chapa aquecedora até atingir a temperatura de 90 °C, permanecendo nessa condição por 5 minutos. A combinação dos ácidos HCl/HNO₃ atuou de forma sinérgica, promovendo a dissolução simultânea dos metais de interesse. Após o término da digestão, a solução resultante foi filtrada, sendo o filtrado posteriormente encaminhado para análise por espectrometria de absorção atômica (EAA).

A digestão ácida de materiais catódicos do tipo LMO (LiMn₂O₄) utilizando ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO₃) fundamenta-se na ação combinada de protonação, dissolução da estrutura cristalina e reações redox que promovem a solubilização dos metais. O HCl atua predominantemente como agente lixiviante, fornecendo elevada concentração de íons H⁺ capazes de romper a rede do espinélio e favorecer a liberação de Li⁺ e Mn²⁺, além de possibilitar a formação de complexos clorados que aumentam a estabilidade das espécies metálicas em solução. Em contrapartida, o HNO₃ apresenta forte caráter oxidante, podendo influenciar os estados de oxidação do manganês em solução, o que impacta diretamente a cinética e o rendimento do processo. Quando utilizados em conjunto, esses ácidos podem gerar espécies altamente reativas, intensificando a digestão da matriz do material e favorecendo a extração metálica. Assim, a eficiência do processo está diretamente relacionada ao balanço entre acidez do meio, potencial redox e condições operacionais, como temperatura e razão sólido-líquido (CHEN et al., 2020; LI et al., 2014; ZENG et al., 2014; ZHANG et al., 2018).

4.5 TESTES PRELIMINARES

Os testes preliminares foram realizados com o intuito de verificar a lixiviação da baterias de ion-lítio usando ácidos inorgânicos e ácidos orgânicos. Estes experimentos foram conduzidos por um longo período para verificar a máxima capacidade de lixiviação dos ácidos.

4.5.1 Lixiviação com Ácido Sulfúrico e Ácido Clorídrico

A lixiviação do resíduo de bateria com granulometria menor que 75 μm foi conduzida na concentração de 30 g/L, utilizando soluções de ácido sulfúrico e ácido clorídrico nas concentrações de 20 e 40 g/L. Os ensaios foram realizados em erlenmeyers de 125 mL, contendo 70 mL de solução lixiviante, totalizando quatro sistemas experimentais.

O Frasco 1 foi preparado contendo 1,4 g de ácido sulfúrico (H_2SO_4), com volume ajustado para 70 mL com água Milli-Q, ao qual foram adicionados 2,1 g de resíduo sólido. O Frasco 2 foi constituído por 2,8 g de H_2SO_4 , com volume igualmente ajustado para 70 mL com água Milli-Q, contendo 2,1 g de resíduo. O Frasco 3 foi preparado com 1,4 g de ácido clorídrico (HCl), com volume ajustado para 70 mL com água Milli-Q, contendo 2,1 g de resíduo, enquanto o Frasco 4 apresentou 2,8 g de HCl , com volume também ajustado para 70 mL com água Milli-Q, acrescido de 2,1 g de resíduo sólido.

Os experimentos foram conduzidos em agitador orbital (shaker) a 40 °C e 140 RPM. Alíquotas de 2 mL foram coletadas nos tempos de 24, 72, 120 e 168 horas, sendo posteriormente filtradas em filtro de seringa com membrana de 0,22 μm . As amostras filtradas foram armazenadas em frascos devidamente identificados para posterior análise.

4.5.2 Lixiviação com Ácido Acético, Ácido Propiônico e Ácido DL-Málico

A lixiviação do resíduo de bateria com granulometria menor que 75 μm foi realizada na concentração de 30 g/L, utilizando soluções de ácido acético, ácido propiônico e ácido málico nas concentrações de 100, 300 e 500 g/L. Os ensaios foram conduzidos em erlenmeyers de 125 mL, contendo 50 mL de solução lixiviante.

Os Frascos 1, 2 e 3 foram preparados contendo respectivamente 5, 15 e 25g de ácido acético, com volume ajustado para 50 mL com água Milli-Q, aos quais foram adicionados 1,5 g de resíduo sólido em cada frasco. Os Frascos 4, 5 e 6 foram preparados contendo respectivamente 5, 15 e 25g de ácido propiônico, com volume ajustado para 50 mL com água Milli-Q, aos quais foram adicionados 1,5 g de resíduo sólido em cada frasco. Os Frascos 7, 8 e 9 foram preparados contendo respectivamente 5, 15 e 25g de ácido málico, com volume ajustado para 50 mL com água Milli-Q, aos quais foram adicionados 1,5 g de resíduo sólido em cada frasco.

Os sistemas foram mantidos sob agitação em agitador orbital (shaker) a 40 °C e 110 RPM. Alíquotas de 2 mL foram coletadas nos tempos 24, 72 e 120 horas, sendo posteriormente filtradas por meio de filtros de seringa com membrana de 0,22 µm. As amostras filtradas foram acondicionadas em frascos devidamente identificados para posterior análise.

4.6 PLANEJAMENTO ROTACIONAL COM ÁCIDO MÁLICO

Após os testes preliminares foram verificados o efeito do ácido málico em diferentes concentrações e da razão sólido-líquido. Experimentos de lixiviação de resíduo com ácido málico nas concentrações determinada conforme planejamento, realizada em Shaker à 40°C e 110 RPM, por 72 horas. Soluções preparadas em erlenmeyer (125 mL) com 50 mL de solução.

O planejamento experimental foi estruturado por meio de um delineamento composto central rotacional, envolvendo duas variáveis independentes: a concentração de ácido málico e a razão resíduo sólido-líquido (S/L) em 2 níveis com mais 3 replicas no ponto central. Para ambas as variáveis, os níveis foram definidos em cinco amplitudes, compreendendo os pontos fatoriais (± 1), os pontos axiais ($\pm 1,41$) e o ponto central (0). Conforme detalhado na Tabela 1, a concentração de ácido málico variou de 88 a 512 g/L, com o ponto central estabelecido em 300 g/L por apresentar melhor rendimento no teste preliminar. Simultaneamente, a razão sólido-líquido foi explorada na faixa de 8,8 a 51,2 g/L, tendo seu ponto central fixado em 30 g/L. As variáveis independentes foram:

X_1 - Concentração de ácido Málico e X_2 - Razão Sólido-líquido.

As respostas foram eficiência de lixiviação de Manganês (LM) e lixiviação de Lítio (LL).

Os níveis das variáveis estudadas foram colocados na forma codificada (adimensionalizada), de acordo com a Equação 6. As Equações 7 e 8 apresentam as equações gerais para as seguintes variáveis independentes.

$$X_n = \frac{X - X_0}{\frac{X_{+1} - X_{-1}}{2}} \quad \text{Equação 6}$$

$$LM = \frac{X - 300}{150} \quad \text{Equação 7}$$

$$LL = \frac{X-30}{15}$$

Equação 8

Tabela 1 - Valores e níveis codificados para a concentração de ácido málico e razão sólido-líquido no Planejamento composto central

Variáveis	Valores reais e níveis codificados				
	$-\alpha$	-1	0	1	α
Concentração de ácido Málico g/L (A)	88	150	300	450	512
Razão resíduo g/L (B)	8,8	15	30	45	51,2

Fonte: Autor.

Os ensaios conduzidos conforme o planejamento experimental e seus respectivos valores reais de concentração de ácido málico (A) e razão sólido-líquido (B) estão detalhados na Tabela 2. Observa-se que a configuração adotada permitiu explorar as extremidades do domínio experimental por meio dos pontos axiais, variando o ácido entre 87,87 e 512,13 g/L e a carga de sólidos entre 8,79 e 51,21 g/L e o ponto central em triplicata.

Tabela 2 - Valores reais do Planejamento Composto Central

Experimento	A g/Litro	B g/Litro
1	150	15
2	450	15
3	150	45
4	450	45
5	87,87	30
6	512,13	30
7	300	8,79
8	300	51,21
9	300	30
10	300	30
11	300	30

Fonte: Autor.

4.7 EXPERIMENTOS DE LIXIVIAÇÃO COM ÁCIDO DL-MÁLICO, ÁCIDO ASCÓRBICO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Os experimentos de lixiviação foram conduzidos para avaliar a eficiência do ácido DL-málico ($150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), isoladamente e em combinação com peróxido de hidrogênio (4% v/v) e ácido ascórbico (5,3 M), na extração dos metais presentes no resíduo de baterias.

Tabela 3 - Experimentos de lixiviação: Ácido DL-málico associado a agentes redutores

Ensaio	Sistema Lixivante	Temperatura (°C)	Tempo de reação	Observações
E1	Ácido DL-málico	40	3–48 h	Ensaio de longa duração
E2	Ácido DL-málico	28 e 40	10–180 min	Avaliação do efeito da temperatura
E3	DL-málico H ₂ O ₂ (4%); + C ₆ H ₈ O ₆	40	10–90 min	Avaliação de agente redutor
E4	Sistemas individuais e combinados	60	10–120 min	Comparação entre sistemas
E5	DL-málico ± redutores H ₂ O ₂ (4%) e C ₆ H ₈ O ₆	28, 40, 50, 60	2–10 min	Avaliação do efeito da temperatura
E6	DL-málico + H ₂ O ₂ (4%)	28	2–10 min	Ensaio variando a [] Málico e [] de Resíduo
E7	DL-málico + H ₂ O ₂ (4%)	28, 40, 50	5–30 min	Controle granulométrico (170 <mesh< 200)

Fonte: Autor. Experimentos de Lixiviação com variações de temperatura, tempo e reagentes

Os ensaios foram realizados em frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de solução lixivante, com razão sólido/líquido (S/L) de 15 g·L⁻¹, sob agitação orbital a 110 RPM. As temperaturas avaliadas foram 28, 40, 50 e 60 °C. Amostras líquidas (2 mL) foram coletadas nos tempos determinados para cada ensaio e imediatamente filtradas em filtros de seringa com membrana de 0,22 µm e armazenados para posterior análise.

4.8 MODELAGEM CINÉTICA E DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Os modelos cinéticos aplicáveis ao processo de lixiviação foram classificados em quatro categorias principais: (i) controle por reação química na superfície, (ii) controle por difusão através da camada de produto, (iii) controle por difusão através do filme líquido e (iv) modelo cinético de Avrami. A identificação do mecanismo predominante foi realizada por meio do ajuste experimental aos modelos matemáticos amplamente descritos na literatura (ASTUTI et al., 2023; FARAJI et al., 2022; GEORGIU & PAPANGELAKIS, 1998; HOU et al., 2010).

As equações utilizadas para a avaliação cinética estão apresentadas a seguir:

Controle por reação química na superfície:

$$kt = 1 - (1 - x)^{1/3} \quad \text{Equação 9}$$

Controle por difusão através da camada de produto:

$$kt = 1 - 2/3x - (1 - x)^{2/3} \quad \text{Equação 10}$$

Controle por difusão através do filme líquido:

$$kt = 1 - (1 - x)^{2/3} \quad \text{Equação 11}$$

Modelo de Avrami:

$$\ln(-\ln(1-x)) = \ln k + m \ln t \quad \text{Equação 12}$$

em que k representa a constante de velocidade da reação, t o tempo de reação, m uma constante associada ao mecanismo e à ordem do processo, e x a fração de metal reagido.

A energia de ativação aparente (E_a) foi determinada a partir da equação de Arrhenius (Equação 13), que estabelece a relação entre a constante de velocidade da reação e a temperatura:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Equação 13}$$

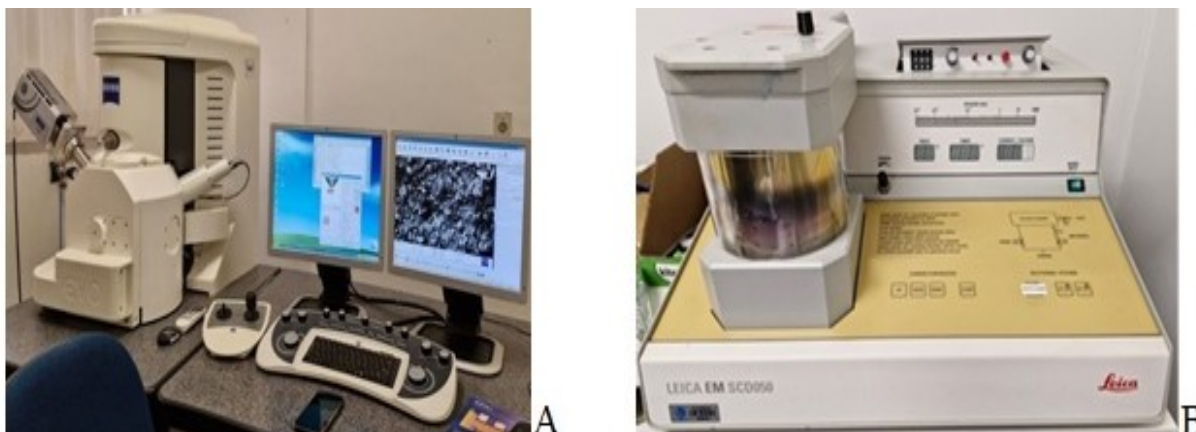
sendo k é a constante de velocidade da reação, A é o fator de frequência, E_a é a energia de ativação aparente, R é a constante universal dos gases ($8,314472 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K).

Os valores de E_a foram obtidos a partir da inclinação da reta no gráfico de $(\ln k)$ em função de $(1/T)$.

4.9 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO RESÍDUO (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura utiliza uma fonte de elétrons para gerar um feixe de elétrons de alta energia que interage com a amostra, causando a emissão de diferentes tipos de sinais, que por sua vez são detectados e convertidos em um sinal eletrônico que é processado por um computador para gerar uma imagem da superfície da amostra.

Figura 6 - Microscópio Eletrônico de Varredura e Metalizador



Fonte: Autor. (A) Microscópio Eletrônico de Varredura; (B) Metalizador SCD050 da Leica.

A morfologia da amostra, objeto deste estudo, foi observada no Microscópio Eletrônico de Varredura da marca ZEISSEVO, modelo MA10 (Figura 6 A), Laboratório Multiusuário (LAMEV) da Faculdade de Engenharia Química da UFU. Para serem analisadas, as amostras passaram por um processo de metalização (Figura 6 B), em que estas são fixadas em uma lâmina de carbono presa por uma fita dupla em tocos de alumínio e revestida por pulverização com ouro.

4.10 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DO LÍTIO E DO MANGANÊS

Foram realizadas análises de todas as amostras filtradas, no Espectrofotômetro de Absorção Atômica (EAA) (Figura 7), obtidas nos experimentos realizados, com o objetivo de precisar as concentrações dos metais Lítio e Manganês resultantes das lixiviações. Foram realizadas diluições necessárias para que as medidas ficassem dentro da curva encontrada pelos padrões.

A porcentagem de lixiviação foi calculada de acordo com a Equação (14):

$$X_B = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad \text{Equação 14}$$

com X_B é a porcentagem de lixiviação, m_1 é a quantidade (EAA) de metal lixiviado e m_2 é a quantidade de metal adicionado.

Figura 7 - Espectrofotômetro de Absorção Atômica modelo Shimadzu AA-7000

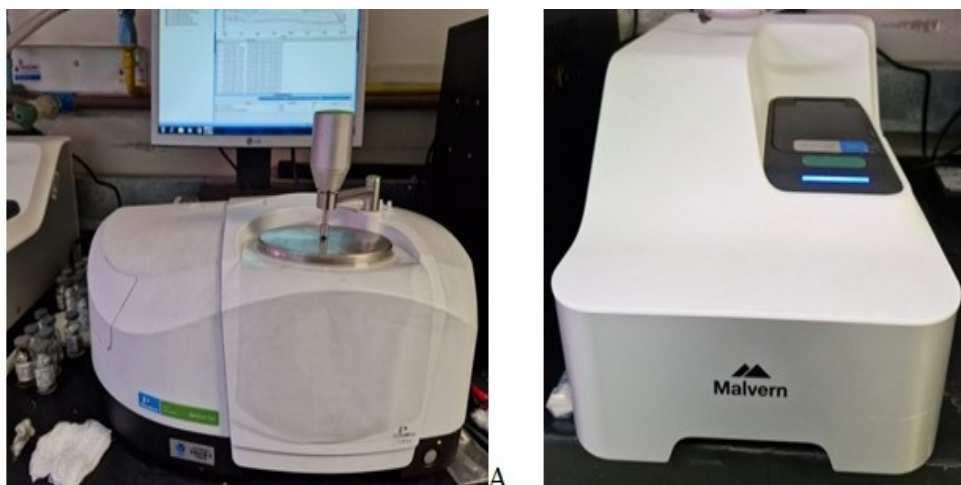


Fonte: Site da Shimadzu Latin America

4.11 AVALIAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS E INTERAÇÕES QUÍMICAS, E DACARGA ELÉTRICA SUPERFICIAL DAS PARTÍCULAS EM SUSPENÇÃO

As amostras foram analisadas nos Equipamentos de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) (Figura 8A), para identificar grupos funcionais e interações químicas, e no equipamento de potencial zeta (Figura 8B), para avaliar a carga elétrica superficial das partículas em suspensão.

Figura 8 - Equipamentos FT-IR e Potencial Zeta



Fonte: Autor. (A) Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) PerkinElmer – Spectrum Two; (B) Medidor de partícula com Potencial Zeta Malvern – Zetasizer LAB

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PADRONIZAÇÃO DO RESÍDUO DAS BATERIAS

Após a realização das etapas de pré-tratamento das baterias — incluindo abertura manual, moagem e padronização granulométrica — foram obtidos os rendimentos das frações em pó, conforme apresentado na Tabela 4. Os demais componentes, tais como as capas, a peneira, a membrana microporosa e o anel de vedação, foram devidamente separados e armazenados para utilização em estudos futuros.

Tabela 4 - Massas de resíduo moído resultantes do processo de padronização por peneiras granulométricas.

Mesh da Peneira	Massa em (g)		
	Total	Peneira	Amostra
P 48 (Amostra > 300 μ m)	547,17	388,65	158,52
P 80 (300 μ m > Amostra > 180 μ m)	432,87	323,14	109,73
P 100 (180 μ m > Amostra > 150 μ m)	411,58	378,28	33,3
P 150 (150 μ m > Amostra > 106 μ m)	409,45	303,02	106,43
P 170 (106 μ m > Amostra > 90 μ m)	391,92	307,37	84,55
P 200 (90 μ m > Amostra > 75 μ m)	361,36	313,48	47,88
Bandeja (75 μ m > Amostra)	407,12	314,94	92,18

Fonte: Tabela de valores– mesh/ dimensão, conforme norma NBR NM-ISO 3310-1: 1997. Adaptada pelo autor.

5.2 QUANTIFICAÇÃO DE MANGANÊS E LÍTIO DO RESÍDUO.

Os resultados da análise por meio do processo de digestão ácida utilizando solução de água régia (ácido clorídrico e ácido nítrico) a 90 °C, foram quantificados teores de 577,6325 g/kg de manganês e 50,3508 g/kg de lítio.

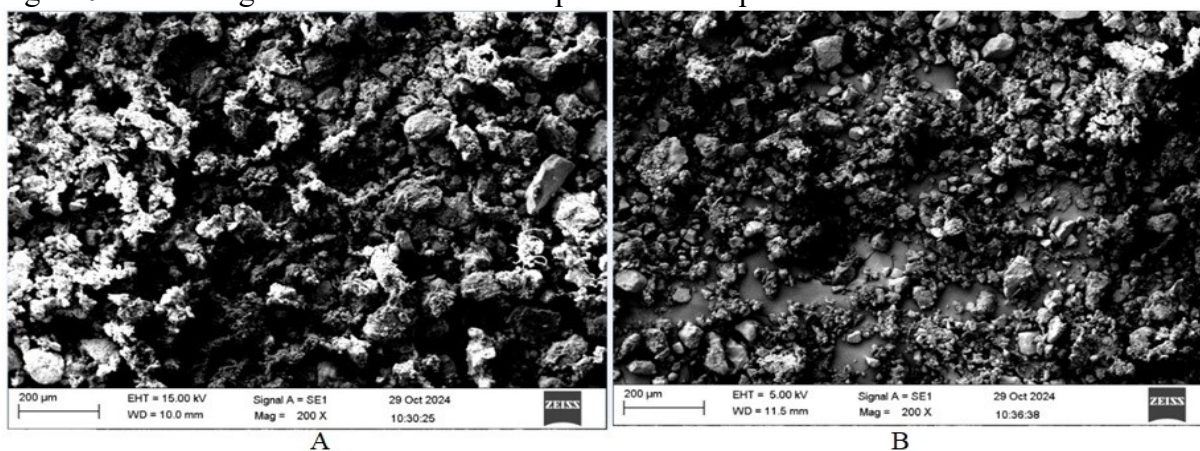
5.3. MORFOLOGIA DO NÚCLEO DAS BATERIAS

Os resultados da análise morfológica por MEV dos resíduos com granulometria entre 75 e 90 μ m (Figura 9A) e inferiores a 75 μ m (Figura 9B) indicam que, embora ambas as amostras apresentem morfologias semelhantes, há diferenças significativas na distribuição do tamanho de partículas. A fração granulométrica correspondente à Figura 9A exibe uma

distribuição mais uniforme, evidenciando maior homogeneidade entre as partículas. Em contraste, a amostra apresentada na Figura 9B revela maior heterogeneidade granulométrica, caracterizada por uma ampla variação no tamanho das partículas inferiores a 75 μm .

A padronização granulométrica das amostras utilizadas nos experimentos é um fator de grande relevância, uma vez que influencia diretamente a acessibilidade das superfícies ricas em metais. Partículas de menor tamanho proporcionam maior área superficial específica, favorecendo o aumento das taxas de lixiviação (ZHENDONG et al., 2025).

Figura 9 - Morfologia dos resíduos obtidos pelo Microscópio Eletrônico de Varredura



Fonte: Autor. (A) Resíduo de granulometria entre 75 e 90 μm ; (B) Resíduo de granulometria menor que 75 μm .

5.4 TESTES PRELIMINARES

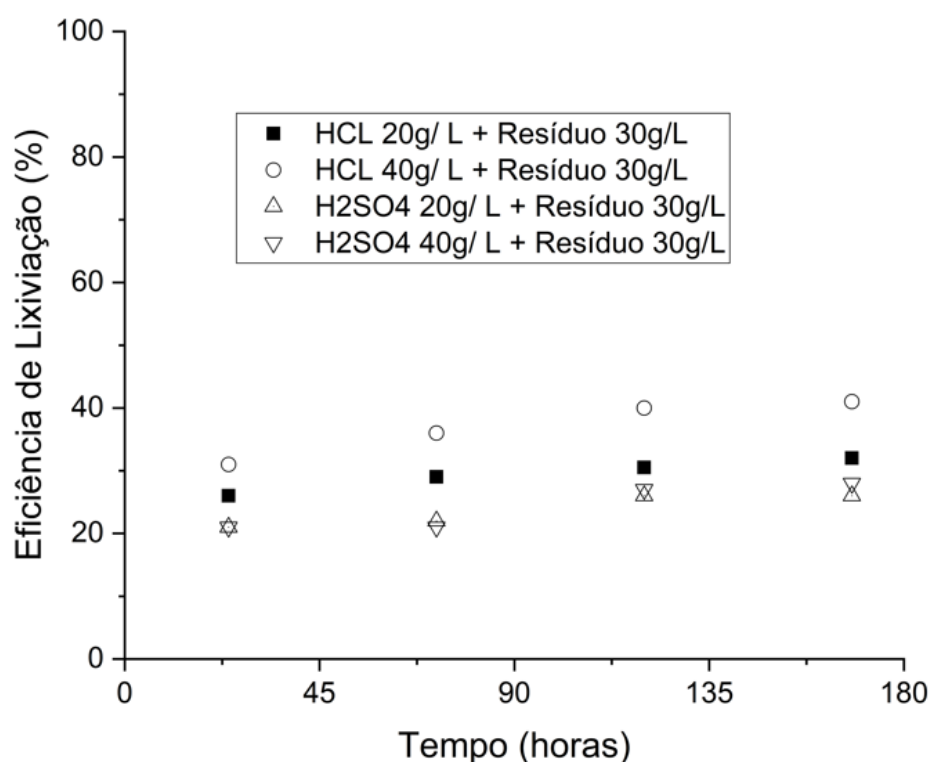
5.4.1 Lixiviação com ácido sulfúrico e ácido clorídrico

Os resultados de lixiviação de Manganês usando ácido clorídrico e ácido sulfúrico estão apresentados na Figura 10. Observa-se que para a razão sólido líquido de 30 g/L, o máximo de eficiência de lixiviação de Manganês alcançada foi de 41% em 168 horas com o ácido clorídrico a 40 g/L. Os valores da eficiência de lixiviação do Lítio foram próximos de 100% no período estudado.

Segundo Jouliéat al., (2014) as condições ótimas de lixiviação envolveram o uso de ácido clorídrico na concentração de 146 g/L, temperatura de 90 °C, tempo de reação de 18 horas e razão sólido/líquido de 5% (m/v), indicando a necessidade de condições operacionais mais severas para maximizar a eficiência do processo, atingindo 100% de extração para os metais Li, Ni, Co e Al. Em contrapartida Zang et al., (2018), propuseram um processo combinado para recuperação de metais de cátodos de óxido de lítio, níquel, cobalto e alumínio

de baterias de íons de lítio, no qual mais de 96% dos metais Ni, Co e Mn foram extraídos sem a adição de agente redutor, utilizando H_2SO_4 em dosagem de 1,15 vezes o valor estequiométrico, a 55 °C, por 2,5 horas e com razão líquido/sólido de 286 g/L. A análise conjunta desses estudos evidencia que, embora diferentes sistemas ácidos possam ser empregados, a eficiência da lixiviação está diretamente associada às condições operacionais adotadas. De modo geral, a literatura aponta que maiores temperaturas e menores razões sólido/líquido favorecem o aumento da eficiência de extração, ainda que isso possa implicar maior consumo energético ou de reagentes, destacando a necessidade de um equilíbrio entre desempenho e viabilidade operacional.

Figura 10 - Lixiviação de Mn com Ác. Sulfúrico e Ác. Clorídrico



Fonte: Autor

5.4.2 Lixiviação com Ácidos Orgânicos

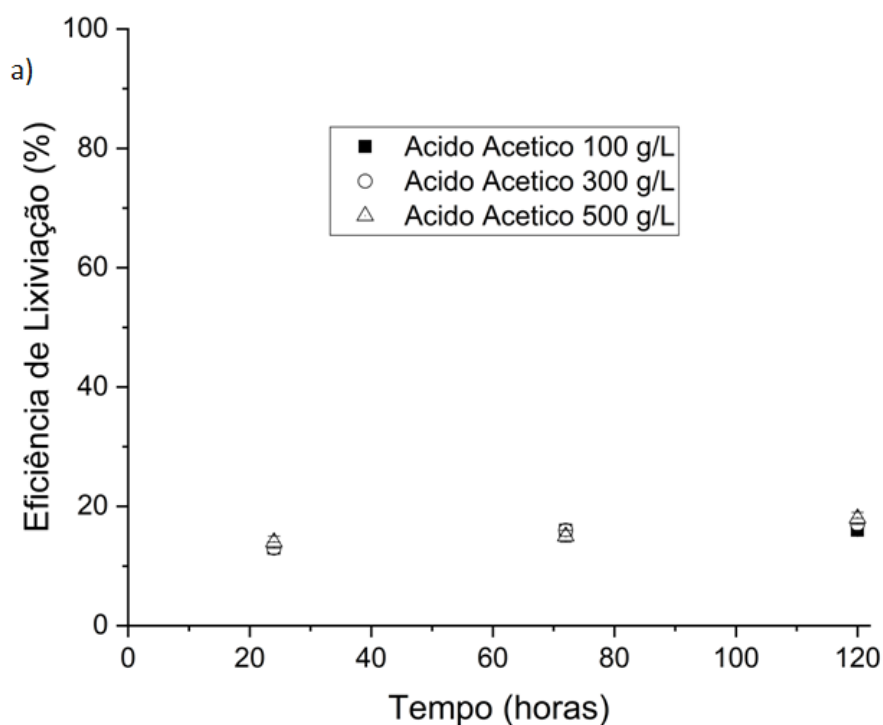
Os resultados de lixiviação de Manganês e Lítio usando ácidos orgânicos estão apresentados nas Figuras 11 e 12. Os ácidos foram analisados nas concentrações de 100, 300 e 500 g/L com 30 g/L de resíduo, 40°C e 110 RPM, ao longo de 120 horas.

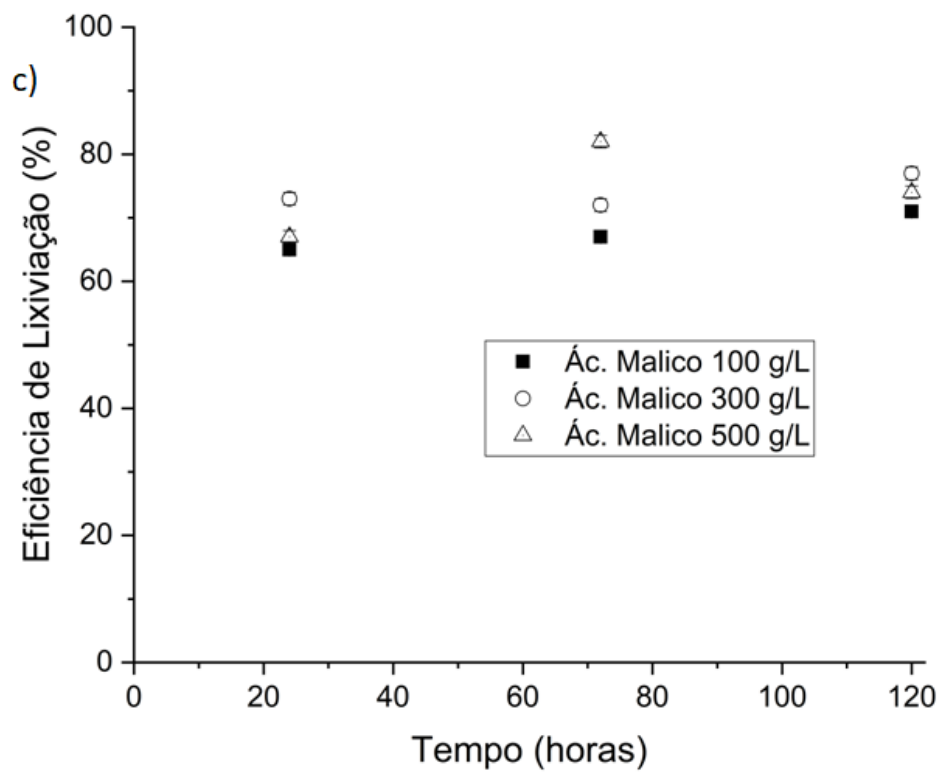
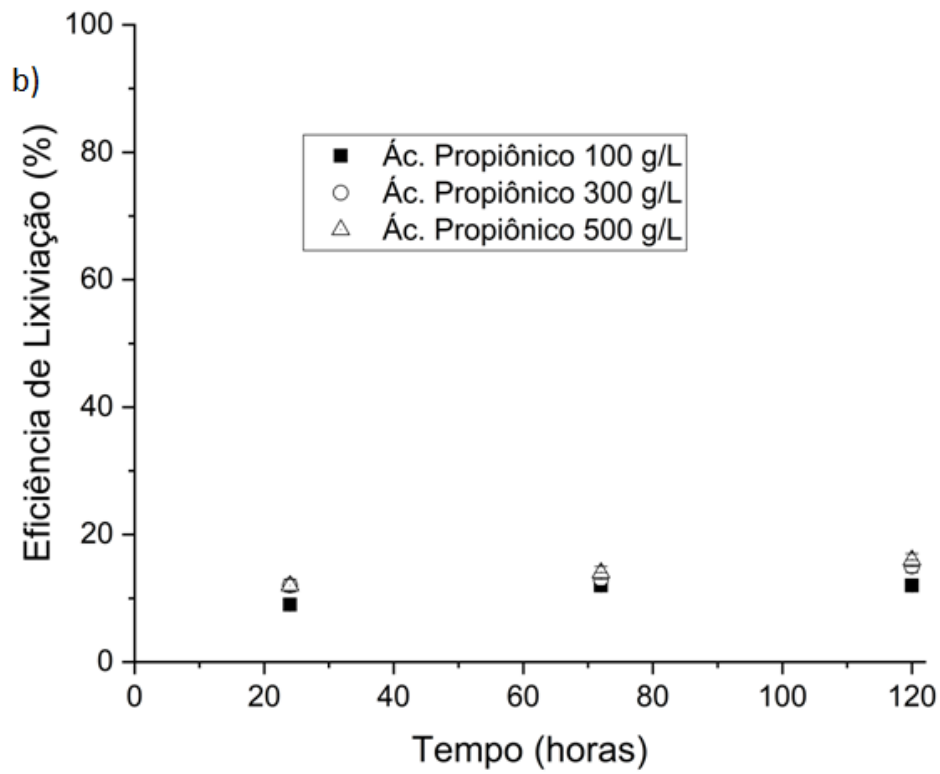
Na Figura 11, verifica-se que o ácido málico proporcionou as maiores eficiências de lixiviação de manganês dentre os ácidos avaliados. Em contraste, os ácidos propiônico e

acético apresentaram desempenhos significativamente inferiores, com eficiências abaixo de 20% ao longo de 120 horas de experimento, evidenciando sua limitada capacidade de extração nas condições empregadas.

Para a concentração de 100 g L^{-1} de ácido málico, a eficiência de lixiviação exibiu um comportamento aproximadamente linear com o tempo, sugerindo um regime controlado possivelmente pela disponibilidade do reagente ou pela cinética de dissolução do sólido. Por outro lado, na concentração de 500 g L^{-1} , a eficiência atingiu um ápice em 72 horas, seguida de redução, o que pode estar associado a fenômenos de saturação do meio ou à reprecipitação de espécies dissolvidas. Já na concentração intermediária de 300 g L^{-1} , verificou-se elevada eficiência inicial em 24 horas, seguida de uma leve diminuição em 72 horas e posterior aumento em 120 horas, caracterizando um comportamento intermediário entre as demais condições, possivelmente relacionado a um equilíbrio dinâmico entre dissolução e reações secundárias no sistema. O comportamento de um ponto de máximo observado na concentração de 500 g/L (Figura 11c) foi observado também por Demarco et al (2019), na eficiência de remoção de Mn.

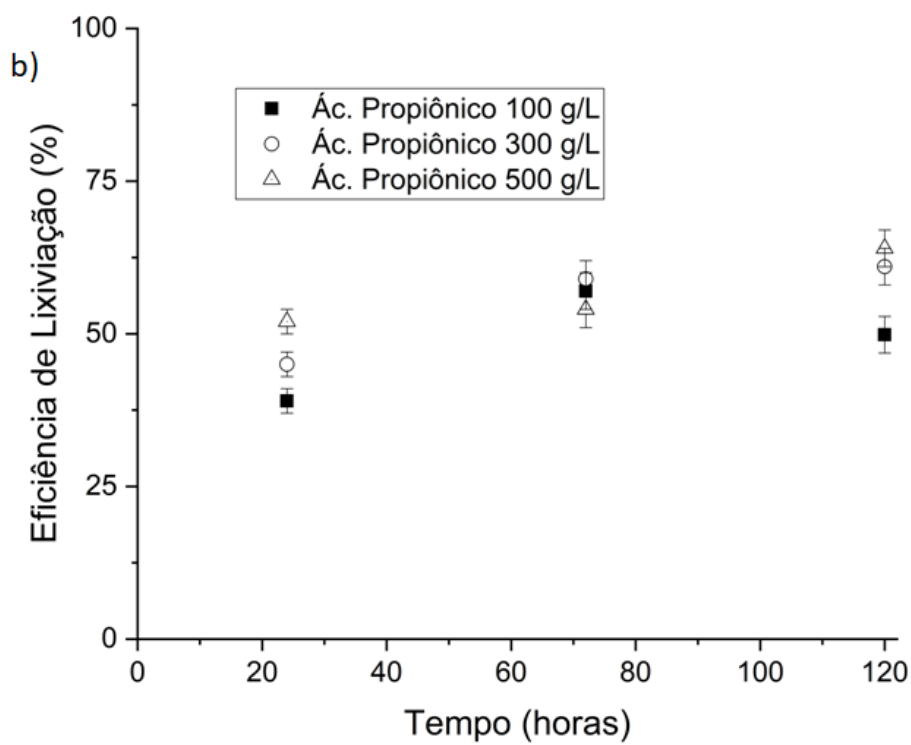
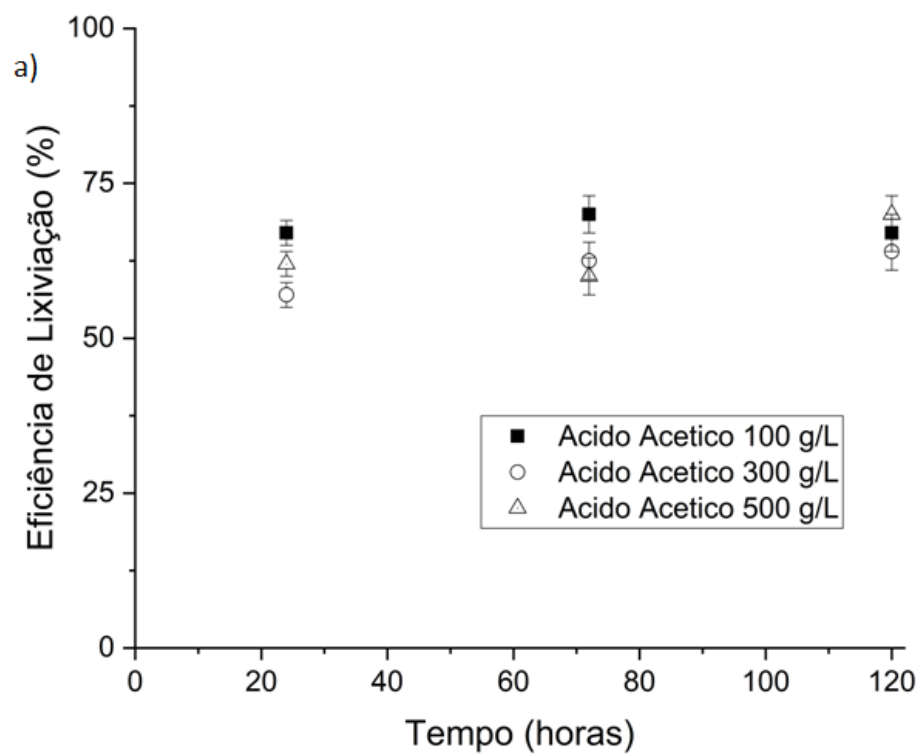
Figura 11 - Lixiviação de Mn com os Ácidos Acético (a), Propiônico (b) e Málico (c), com 30 g/L de resíduo, 40°C e 110 RPM

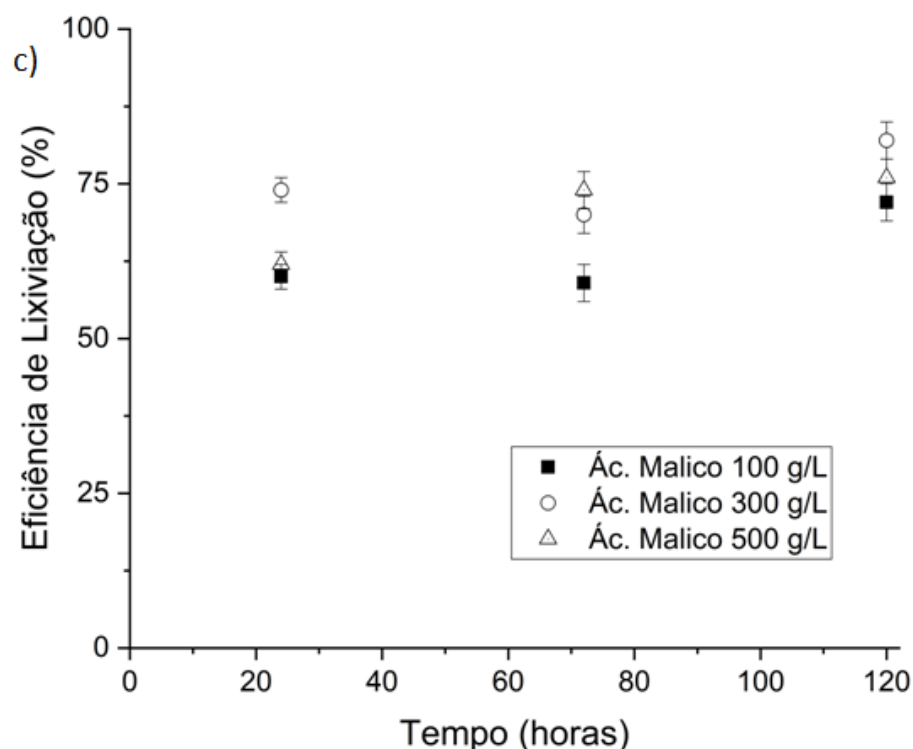




Fonte: Autor

Figura 12- Lixiviação de Li com os Ácidos Acético (a), Propiônico (b) e Málico (c), com 30 g/L de resíduo, 40°C e 110 RPM





Fonte: Autor

O aumento da concentração de ácido málico no sistema de lixiviação de baterias do tipo LiMn_2O_4 promove, inicialmente, maior eficiência de extração de manganês devido à intensificação do ataque ácido (maior disponibilidade de H^+) e à capacidade complexante do ácido orgânico, que estabiliza o Mn^{2+} em solução (CHEN et al., 2015; LIU et al., 2019). Entretanto, em concentrações mais elevadas, verifica-se uma redução na eficiência de extração, atribuída a múltiplos fatores concorrentes. Entre eles, a formação de complexos estáveis Mn–malato em excesso, que podem limitar a atividade química e a difusão das espécies em solução (CHEN et al., 2015); e possíveis limitações difusionais associadas ao aumento da viscosidade do meio e à formação de camadas passivantes na superfície do sólido (LI et al., 2013).

Esse comportamento evidencia a existência de uma concentração ótima do agente lixiviante, característica de sistemas controlados por mecanismos mistos envolvendo reação química de superfície e transporte difusional, conforme amplamente discutido na literatura sobre lixiviação de baterias de íons lítio utilizando ácidos orgânicos e agentes redutores (LIU et al., 2019; ZENG et al., 2014).

Na Figura 12, observa-se que a eficiência de lixiviação do lítio foi superior à do manganês para todos os ácidos estudados, indicando maior facilidade de extração desse

elemento nas condições experimentais adotadas. Esse comportamento pode estar relacionado à maior mobilidade iônica e à menor estabilidade das fases contendo lítio em comparação às de manganês.

Em relação aos ácidos orgânicos empregados, o ácido acético (ácido etanóico) é um composto amplamente conhecido, naturalmente formado pela degradação de diversos materiais orgânicos. Do ponto de vista químico, apresenta apenas um grupo carboxílico e baixo grau de ionização ($pK_{a1} = 4,76$), sendo classificado como um ácido fraco. Essas características limitam sua dissociação em meio aquoso e, conseqüentemente, reduzem sua eficiência em processos de lixiviação, conforme reportado na literatura (GOLMOHAMMADZADEH et al., 2018).

Para o ácido propiônico, observa-se uma lacuna na literatura quanto à sua aplicação em processos de lixiviação de baterias, sendo mais frequente o uso de ácidos orgânicos funcionalizados, como o ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanoico), que apresenta grupos funcionais adicionais capazes de favorecer a complexação metálica. Por outro lado, diversos estudos reportam resultados promissores com o uso de ácido DL-málico, o que corrobora os resultados obtidos neste trabalho.

Diante desse cenário, o ácido málico foi selecionado para os experimentos subsequentes. Considerando o tempo relativamente elevado necessário para alcançar altas eficiências de lixiviação, optou-se pela utilização de agentes redutores, com o objetivo de intensificar a cinética do processo e reduzir o tempo reacional.

5.4.3 Planejamento composto central

Os resultados médios de eficiência de lixiviação de manganês obtidos a partir do Planejamento Composto Central (PCC), apresentados na Tabela 5, evidenciam a influência significativa das variáveis operacionais avaliadas — concentração de ácido málico (X1) e razão sólido-líquido (X2) — sobre o desempenho do processo nas condições Shaker a 40°C e 110 RPM, por 72 horas.

De maneira geral, observa-se que maiores eficiências de lixiviação estão associadas a menores razões sólido-líquido e concentrações intermediárias de ácido. O experimento 7, conduzido com concentração de 300 g/ L e razão sólido-líquido de 8,79 g/ L, apresentou a maior eficiência (92%), indicando que a maior disponibilidade de fase líquida favorece a

transferência de massa e a solubilização do manganês. Em contrapartida, condições com elevada razão sólido-líquido, como no experimento 3 (45 g/ L), resultaram em baixa eficiência (20%), possivelmente devido à limitação difusional, a efeitos de precipitação e a capacidade do lixiviante.

Tabela 5 - Resultados de eficiência de lixiviação de Manganês em diferentes condições experimentais de acordo com o Planejamento Composto Central

Experimento	Concentração de ácido málico (g/L) (A)	Razão sólido-líquido (g/L) (B)	Eficiência de lixiviação de Manganês (%)
1	150	15	91
2	450	15	80
3	150	45	20
4	450	45	74
5	87,87	30	30
6	512,13	30	75,87
7	300	8,79	92
8	300	51,21	64
9	300	30	74,16
10	300	30	77,76
11	300	30	77

Fonte: Autor

A análise estatística por regressão múltipla (Tabela 6) confirma a significância dos termos lineares (X_1 e X_2), quadrático (X_1^2) e de interação (X_1X_2), todos com valores de p inferiores a 0,05, indicando elevada confiabilidade estatística.

Tabela 6 - Resultados de regressão múltipla para eficiência de lixiviação de manganês, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância, para o PCC.

Fatores	Parâmetros	Nível de significância (p)
Constante	77,6406	0,000000
X_1	13,4837	0,001060
X_1^2	-12,0321	0,003608
X_2	-14,5747	0,000704
X_1X_2	16,2500	0,002401
	$R^2=0,95$	

Fonte: Autor

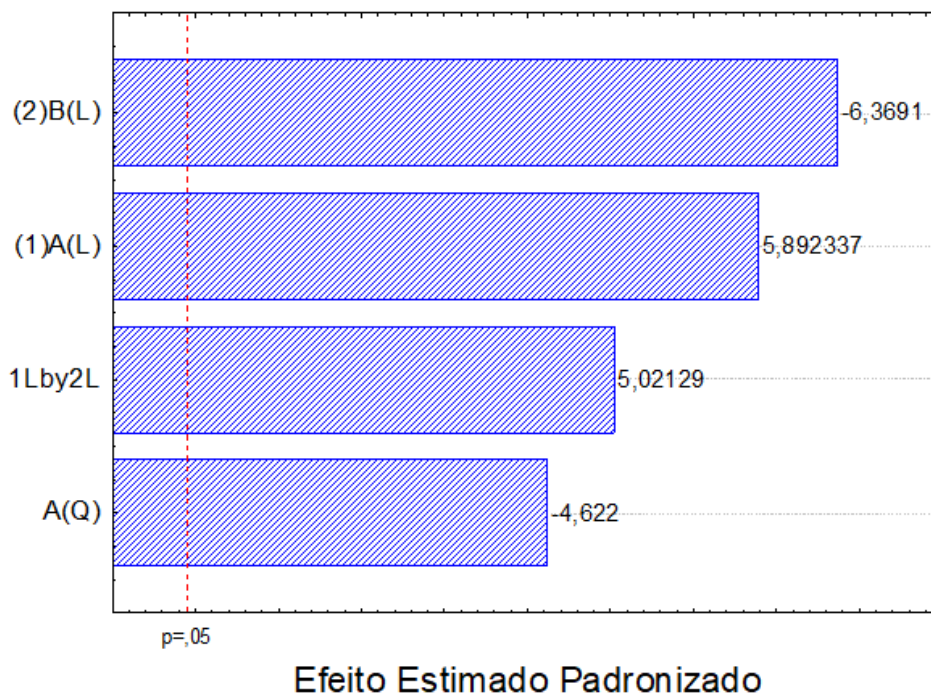
O coeficiente de determinação ($R^2 = 0,95$) demonstra que o modelo ajustado explica 95% da variabilidade dos dados experimentais, sendo, portanto, adequado para descrever o processo de lixiviação de manganês nas condições estudadas.

O efeito positivo do termo linear X_1 indica que o aumento da concentração de ácido málico tende a elevar a eficiência de lixiviação. No entanto, o termo quadrático negativo revela a existência de um ponto ótimo, a partir do qual aumentos adicionais na concentração do ácido não resultam em ganhos proporcionais, podendo até reduzir a eficiência. Esse comportamento pode estar associado à saturação do sistema ou à formação de complexos estáveis que limitam a extração adicional do metal.

Por outro lado, o efeito negativo significativo da razão sólido-líquido reforça que o aumento da quantidade de sólido no sistema prejudica a eficiência do processo, devido à redução da disponibilidade relativa de agente lixiviante e à intensificação de resistências difusionais. Entretanto, o termo de interação positivo sugere que, em condições de maior concentração de ácido, o efeito negativo da razão sólido-líquido pode ser parcialmente compensado, indicando sinergia entre as variáveis.

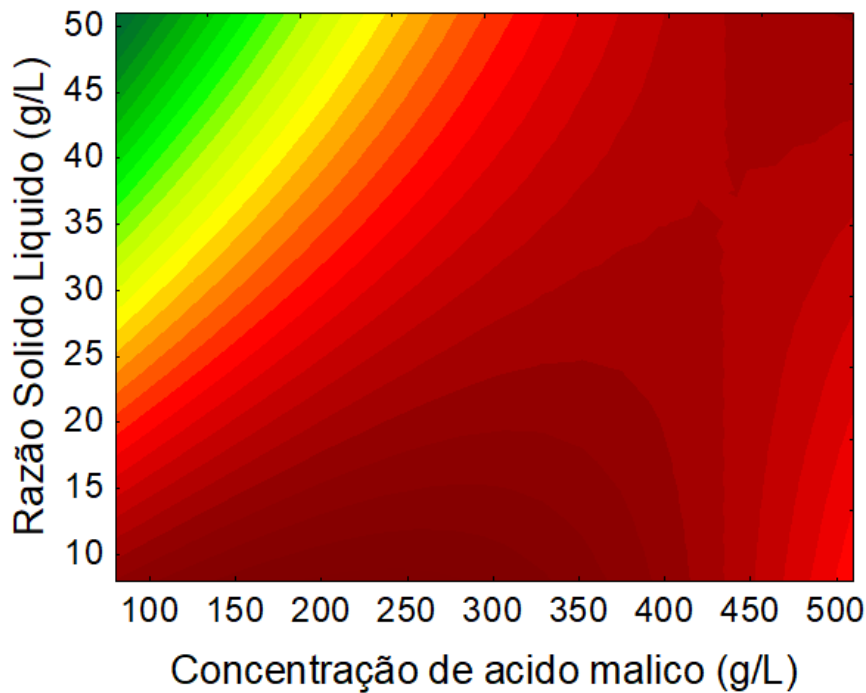
O gráfico de Pareto dos efeitos padronizados, Figura 13, indica que o fator de maior influência sobre a resposta é o Fator B, ou seja, a razão sólido-líquido é o fator que provoca o maior efeito sobre eficiência de lixiviação. Em seguida, temos o fator A (concentração de ácido málico) como o segundo fator de maior influência no processo.

Figura 13 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados: concentração de ácido málico (A) e razão sólido líquido (B)



A curva de contorno apresentada na Figura 14 corrobora esses resultados, evidenciando uma região ótima de operação caracterizada por concentrações intermediárias à elevadas de ácido málico e baixas razões sólido-líquido, nas quais são obtidas as maiores eficiências de lixiviação.

Figura 14 - Curva de Contorno para a resposta de eficiência de lixiviação como função da concentração de ácido málico e razão sólido-líquido.



Fonte: Autor

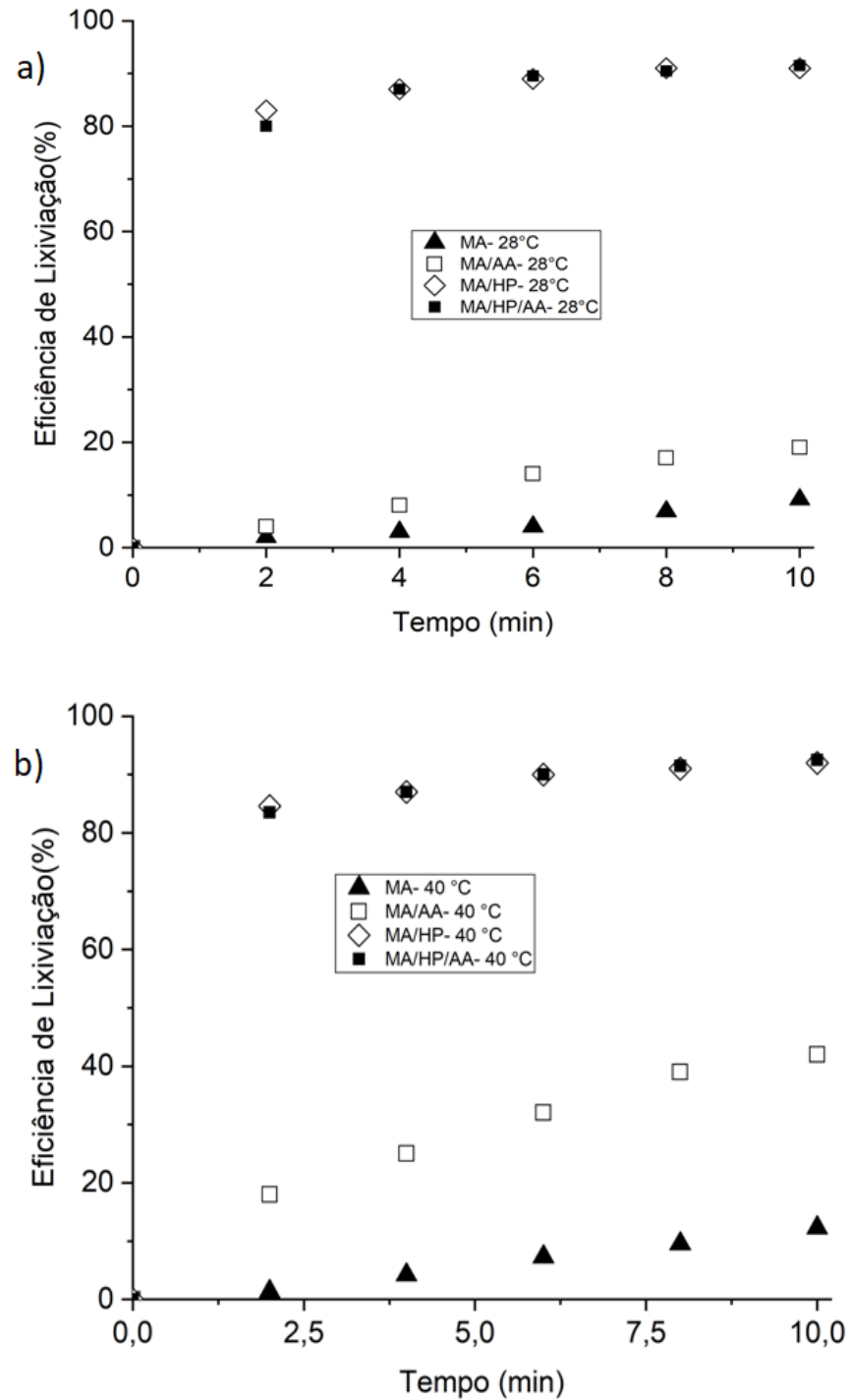
Em conjunto, os resultados indicam que a otimização simultânea da concentração de ácido málico e da razão sólido-líquido é fundamental para maximizar a eficiência de lixiviação de manganês, sendo o modelo obtido uma ferramenta robusta para a predição e ajuste das condições operacionais.

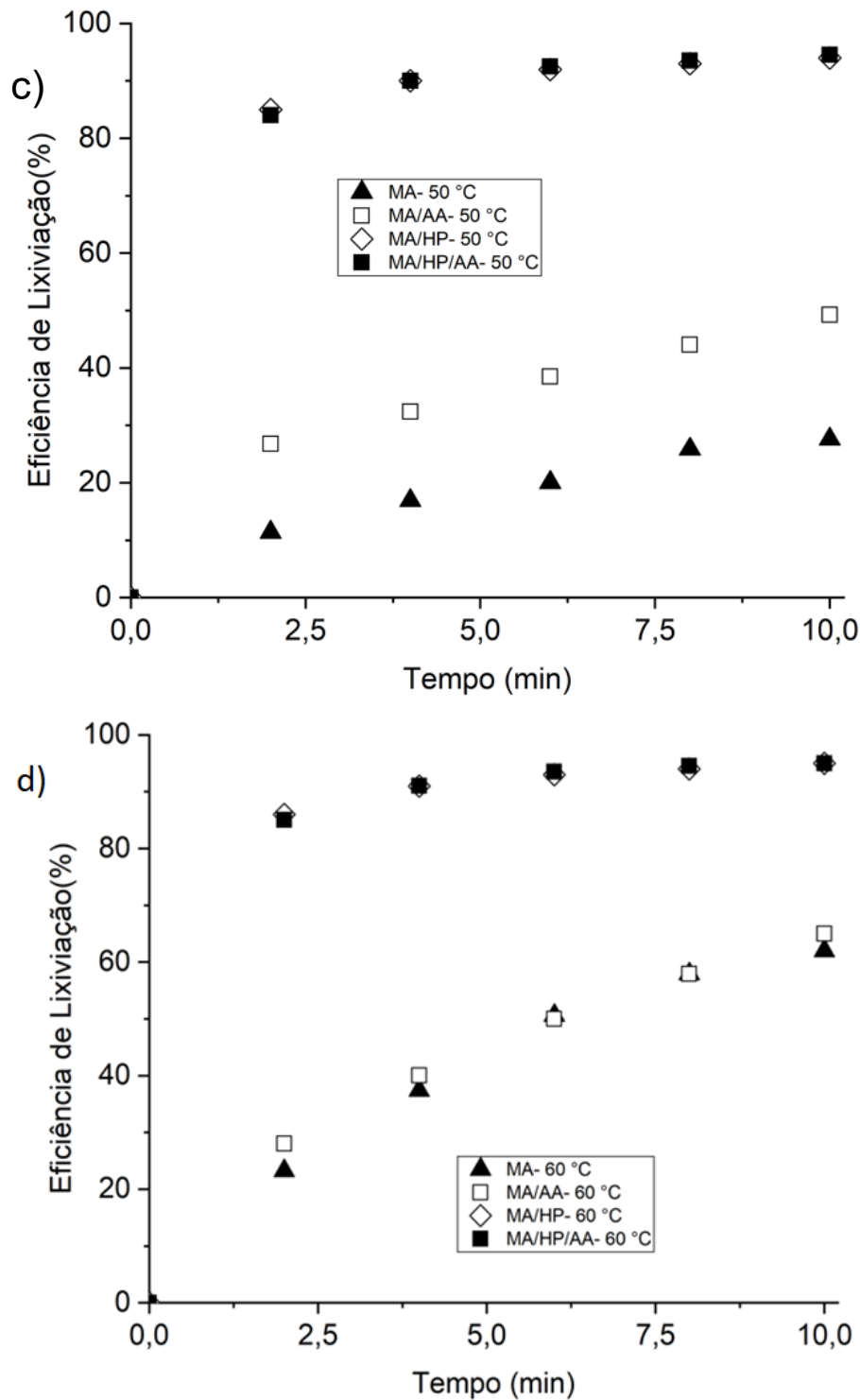
5.5. EFEITO DA LIXIVIAÇÃO

A influência do tempo de reação (0–10 min) no comportamento de lixiviação de manganês e lítio foi avaliada utilizando ácido DL-málico na concentração de 150 g/L, diferentes agentes redutores, razão sólido/líquido de 15 g/L e temperaturas variando entre 28 e 60 °C. Conforme apresentado na Figura 15, o uso exclusivo do ácido málico resultou nas menores eficiências de lixiviação de manganês, embora tenha sido observado um aumento

significativo a 60 °C (Figura 15d). Por outro lado, a extração de lítio (Figura 16) mostrou-se altamente eficiente, atingindo dissolução completa em até 10 minutos a 60 °C (Figura 16d).

Figura 15 - Lixiviação do Manganês em função do Reagente, Tempo e Temperatura

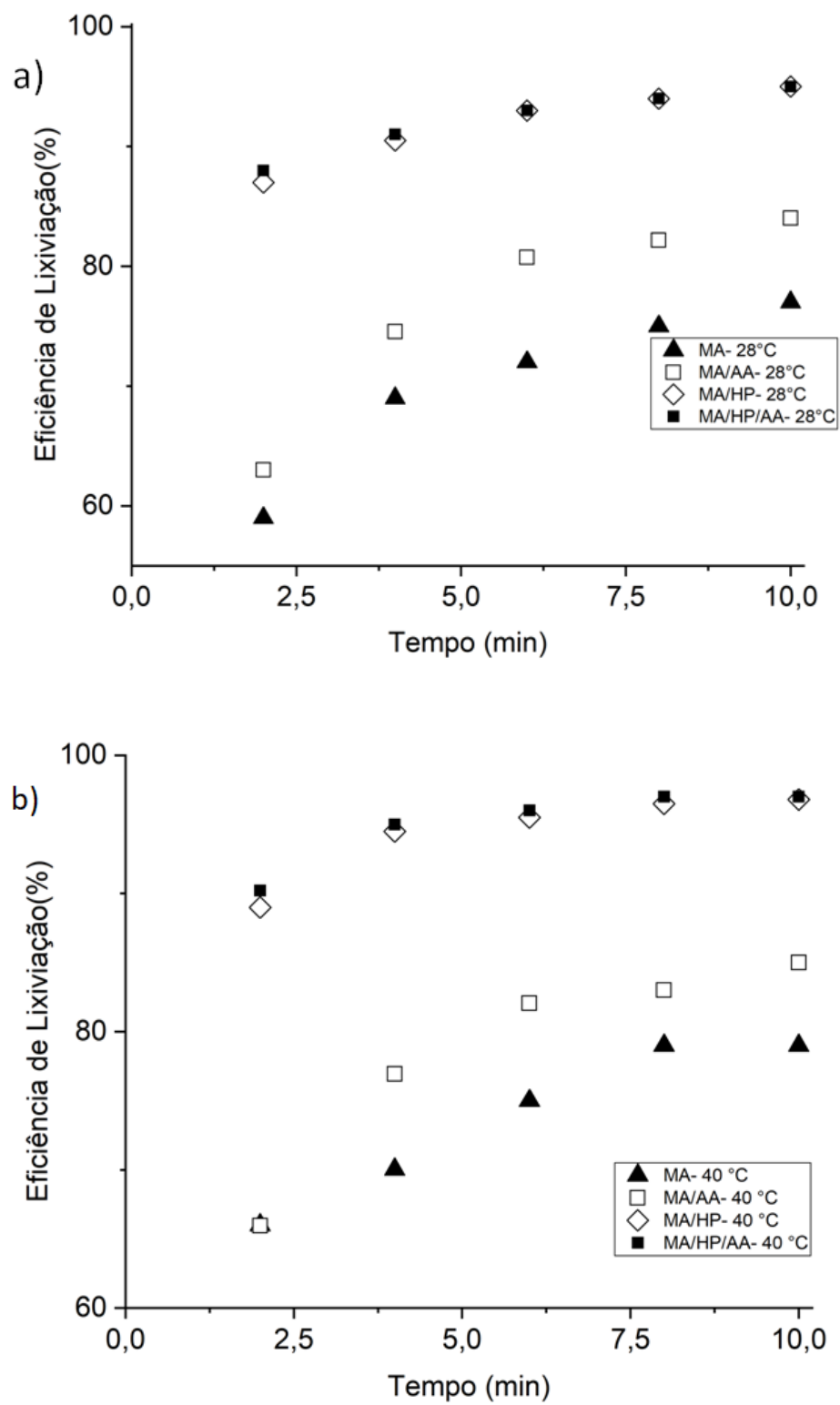


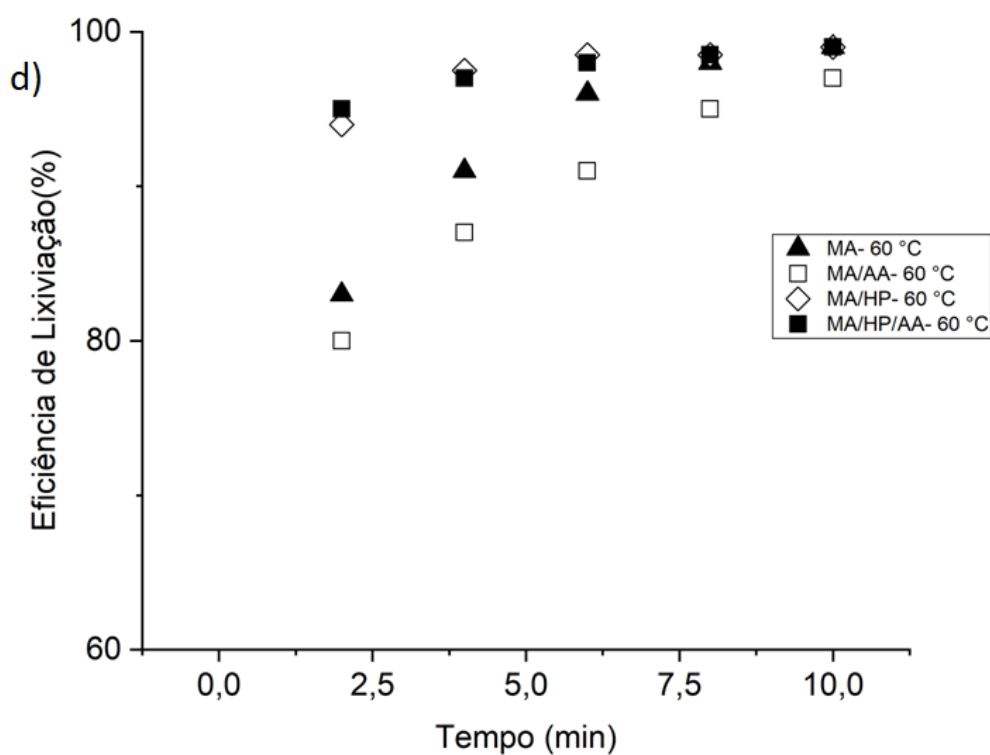
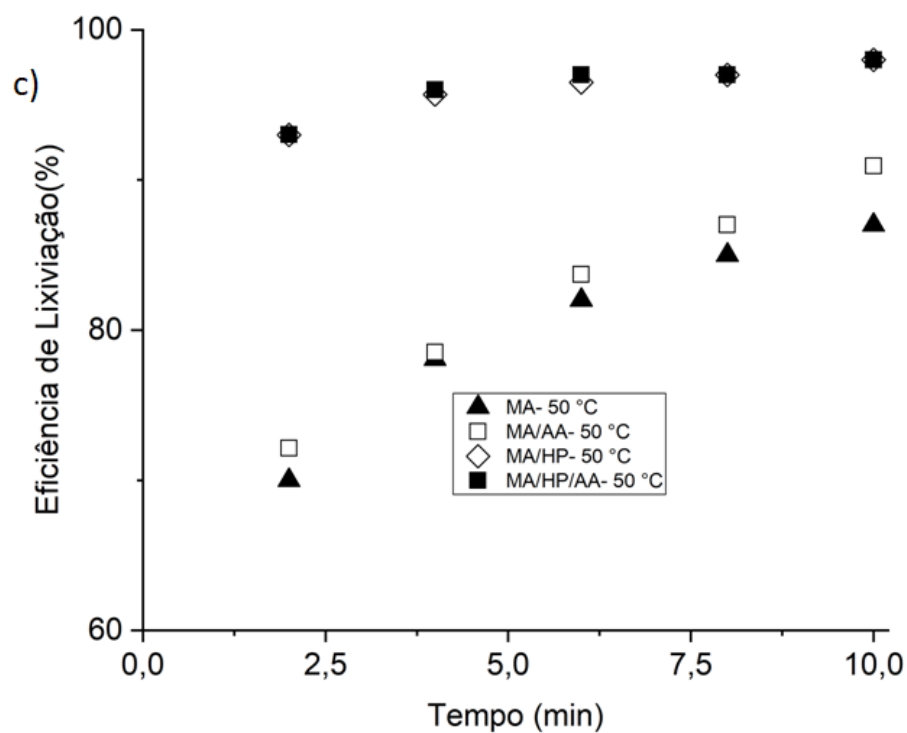


Fonte: Autor. MA ác. málico, MA/AA ác. málico + ác. Ascórbico, MA/HP ác. Málico + peróxido de hidrogênio, MA/AA/HPác. málico + ác. Ascórbico+ peróxido de hidrogênio

Com a introdução do ácido ascórbico (5,3 g/L) como agente redutor, observou-se um aumento na eficiência de lixiviação, especialmente para o manganês a 50 e 60 °C, enquanto não foi detectado ganho significativo para o lítio. Essa melhoria limitada pode ser atribuída ao papel dual do ácido ascórbico como ácido carboxílico vinilógico e redutor brando, capaz de liberar íons H^+ que favorecem a dissolução metálica.

Figura 16 - Lixiviação do Lítio em função do Reagente, Tempo e Temperatura





Fonte: Autor. MA ác. málico, MA/AA ác. málico + ác. Ascórbico, MA/HP ác. Málico + peróxido de hidrogênio, MA/AA/HP ác. málico + ác. Ascórbico+ peróxido de hidrogênio

Em contraste, o uso combinado de peróxido de hidrogênio e ácido L-málico produziu um efeito sinérgico pronunciado, resultando na extração eficiente de Li e Mn a partir do

LiMn_2O_4 . O aumento substancial no desempenho de lixiviação está principalmente associado à ação redutora do H_2O_2 , que acelera a cinética da reação (HE et al., 2017).

Uma das principais vantagens do peróxido de hidrogênio é sua elevada eficácia mesmo em baixas temperaturas, nas quais já foram alcançadas altas eficiências de lixiviação, com aproximadamente 95% de Mn e 96% de Li dissolvidos após 10 minutos. Embora tanto o sistema ácido málico- H_2O_2 quanto à mistura ácido málico – ácido ascórbico – H_2O_2 tenham apresentado altas eficiências, o sistema ácido málico – H_2O_2 é preferível, pois proporciona desempenho comparável com menor custo de reagentes.

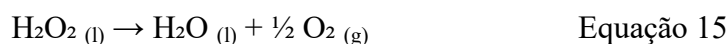
Fan et al., (2025) ao investigarem a recuperação de Li e Mn por lixiviação com H_3PO_4 -ácido cítrico a partir de baterias LiMn_2O_4 usadas, visando à síntese de $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$, relataram que a 60 °C a taxa inicial de lixiviação foi rápida. As eficiências de lixiviação de Li e Mn atingiram 78,8% e 73,5%, respectivamente, nos primeiros 2 minutos, com razão sólido/líquido de 23 g L^{-1} . Ao estender o tempo de reação para 8 minutos, as eficiências de ambos os metais aproximaram-se de 100% e permaneceram estáveis posteriormente.

Sun et al., (2017) utilizando ácido DL-málico, alcançaram eficiências de lixiviação de aproximadamente 98,9% para Li e 96,4% para Mn a partir de baterias $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ usadas, a 80 °C após 30 minutos, com concentração de 1,2 M de ácido DL-málico, 1,5% v/v de H_2O_2 e razão sólido/líquido de 40 g L^{-1} . Ao avaliar o efeito da razão sólido/líquido sob condições idênticas, foram obtidas eficiências de aproximadamente 99% para Li e 96% para Mn em 20 g L^{-1} .

Yang et al.,(2025) utilizando ácido L-málico e peróxido de hidrogênio, alcançaram eficiências de lixiviação de 99,6% para lítio e 99,3% para ferro a partir de baterias LiFePO_4 , a 70 °C após 40 minutos, com 1,0 mol L^{-1} de ácido, 4% v/v de H_2O_2 e razão líquido/sólido de 100 mL g^{-1} .

De acordo com a literatura, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é amplamente empregado como agente redutor em sistemas de lixiviação, especialmente em temperaturas elevadas, nas quais a cinética das reações é favorecida. Entretanto, sua estabilidade térmica é limitada, sendo fortemente dependente da temperatura e da presença de catalisadores. Em condições térmicas mais severas, o H_2O_2 sofre decomposição espontânea, resultando na formação de

água e oxigênio molecular, conforme a Equação 15. Esse processo é intensificado com o aumento da temperatura, o que promove a redução da concentração efetiva do agente redutor no meio reacional, podendo comprometer a eficiência do processo hidrometalúrgico. Estudos cinéticos demonstram que a taxa de decomposição do H_2O_2 aumenta significativamente com a elevação da temperatura, evidenciando sua baixa estabilidade térmica e a necessidade de controle rigoroso das condições operacionais (YAZICI& DEVECI, 2010).



Assim, o uso da mistura ácido málico- H_2O_2 a 28 °C pode ser considerado uma condição ótima, pois permite alcançar eficiências de remoção superiores a 90% sem a demanda energética adicional associada ao aquecimento.

5.6. MODELAGEM CINÉTICA E DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

5.6.1 Mecanismos de lixiviação

A identificação da etapa controladora da velocidade da reação é essencial para a compreensão abrangente do mecanismo de lixiviação. No caso de baterias de íons de lítio (LIBs), trata-se de um processo heterogêneo, no qual a cinética global pode ser governada tanto pela reação química na superfície das partículas quanto por etapas difusionais, como a difusão através da camada de produto formada durante o processo (SUN et al., 2017).

Para elucidar a etapa determinante da velocidade, foi conduzido um estudo cinético sob condições ótimas, em temperaturas variando de 28, 40, 50 e 60 °C e tempos de lixiviação entre 0 e 10 minutos. Conforme apresentado na Tabela 7, na etapa inicial da reação (0–10 min), os dados cinéticos referentes à remoção de manganês foram adequadamente descritos pelo modelo controlado por reação química (Equação 2) quando se utilizou ácido málico, bem como no sistema combinado ácido málico–ácido ascórbico. Esse comportamento é evidenciado pelos elevados coeficientes de determinação (R^2), indicando boa concordância entre o modelo e os dados experimentais. Por outro lado, nos sistemas contendo peróxido de hidrogênio, o modelo de Avrami (Equação 12) apresentou os melhores ajustes, conforme demonstrado pelos maiores valores de R^2 em comparação aos demais modelos avaliados. Esse resultado sugere uma mudança no mecanismo de lixiviação, possivelmente associada à atuação do H_2O_2 como agente redutor, promovendo alterações na estrutura do material e na formação da camada de produto.

A análise do expoente cinético (m) obtido a partir do modelo de Avrami fornece informações adicionais sobre o mecanismo controlador. Valores de m inferiores a 0,5, observados para Li e Mn (Figuras 17 e 18 e Tabela 8), indicam que o processo é predominantemente controlado por difusão através da camada de produto. Esse resultado sugere que, embora a etapa inicial possa envolver reação química superficial, o avanço da lixiviação passa a ser limitado pela resistência difusional, especialmente nos sistemas contendo agentes oxidantes/ redutores (FARAJI et al., 2022; LI et al., 2010).

Tabela 7 - Parâmetros (R^2) do modelo cinético para Mn e Li em várias temperaturas de lixiviação. (R12: $(1-(1-x))^{1/3}$ vs. t. R22: $1-2/3x-(1-x)^{2/3}$ vs. t. R32: $1-2/3x-(1-x)^{2/3}$ vs. t. R42: $\ln[-\ln(1-x)]$ vs. $\ln t$)

Mn					Li			
AM					AM			
T (K)	R_1^2	R_2^2	R_3^2	R_4^2	R_1^2	R_2^2	R_3^2	R_4^2
301	0,98	0,83	0,98	0,91	0,88	0,93	0,86	0,98
313	0,99	0,89	0,99	0,98	0,87	0,91	0,85	0,95
323	0,97	0,99	0,96	0,98	0,88	0,93	0,86	1,00
333	0,98	0,98	0,97	0,99	0,92	0,95	0,87	0,98
AM/AA					AM/AA			
T (K)	R_1^2	R_2^2	R_3^2	R_4^2	R_1^2	R_2^2	R_3^2	R_4^2
301	0,99	0,95	0,99	0,98	0,89	0,94	0,87	0,97
313	0,98	0,99	0,97	0,99	0,88	0,93	0,86	0,96
323	0,95	1,00	0,94	0,97	0,90	0,95	0,87	0,96
333	0,98	0,99	0,97	0,97	0,91	0,95	0,87	0,95
AM/PH					AM/PH			
T (K)	R_1^2	R_2^2	R_3^2	R_4^2	R_1^2	R_2^2	R_3^2	R_4^2
301	0,84	0,87	0,82	0,98	0,85	0,87	0,82	0,99
313	0,84	0,86	0,82	0,97	0,85	0,87	0,82	0,95
323	0,85	0,87	0,82	0,99	0,83	0,85	0,81	0,96
333	0,85	0,88	0,82	0,99	0,84	0,85	0,81	0,95
AM/PH/AA					AM/PH/AA			
T (K)	R_1^2	R_2^2	R_3^2	R_4^2	R_1^2	R_2^2	R_3^2	R_4^2
301	0,85	0,89	0,83	0,97	0,84	0,86	0,81	0,99
313	0,85	0,88	0,82	0,99	0,84	0,86	0,81	0,95
323	0,86	0,89	0,83	0,99	0,83	0,84	0,80	0,95
333	0,86	0,88	0,83	0,98	0,84	0,84	0,80	0,99

Fonte: Autor. AM: ácido málico; AA: ácido ascórbico; PH: peróxido de hidrogênio.

Figura 17 - Ajuste linear da equação de Avrami para a lixiviação de Mn e Li utilizando ácido málico e peróxido de hidrogênio.

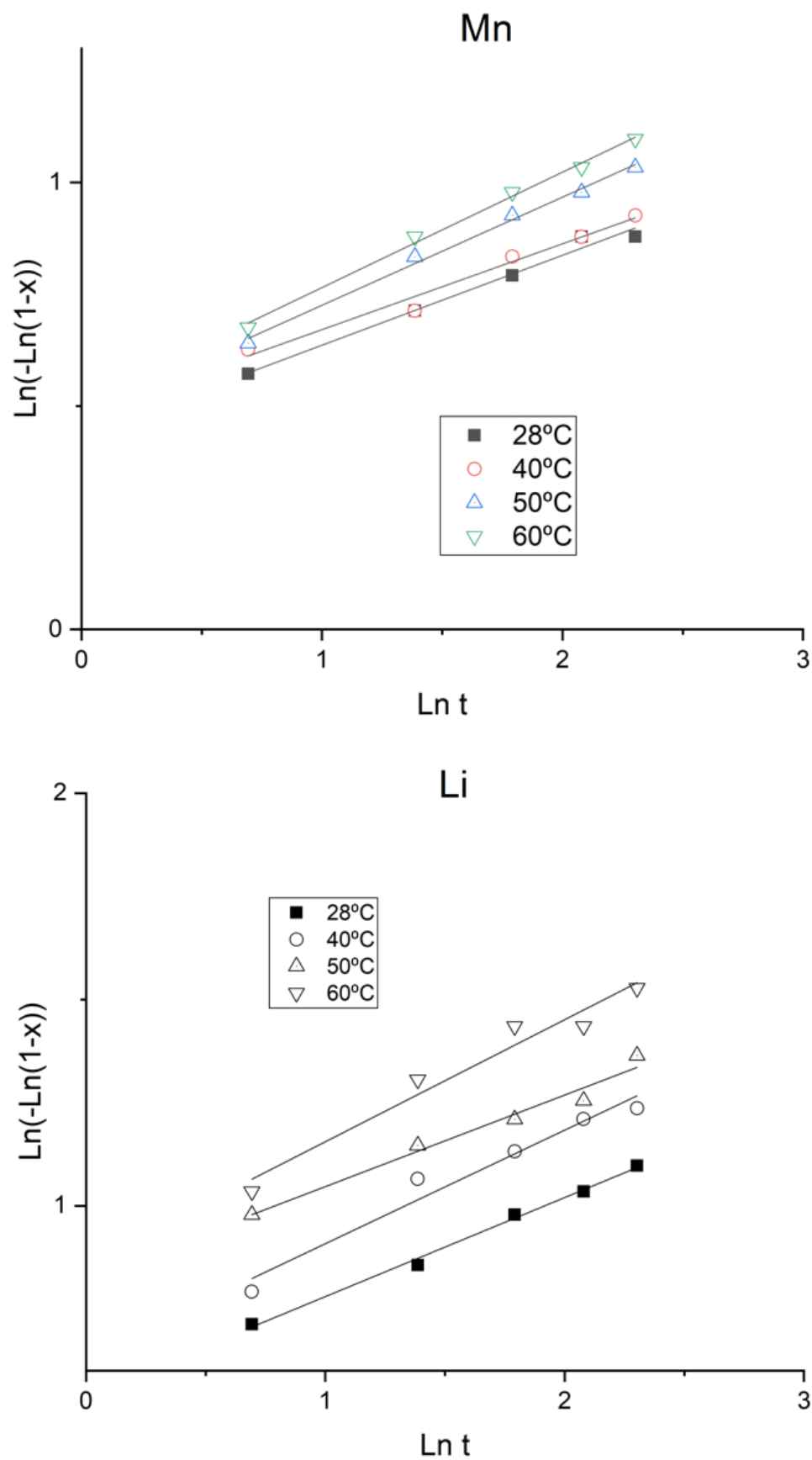
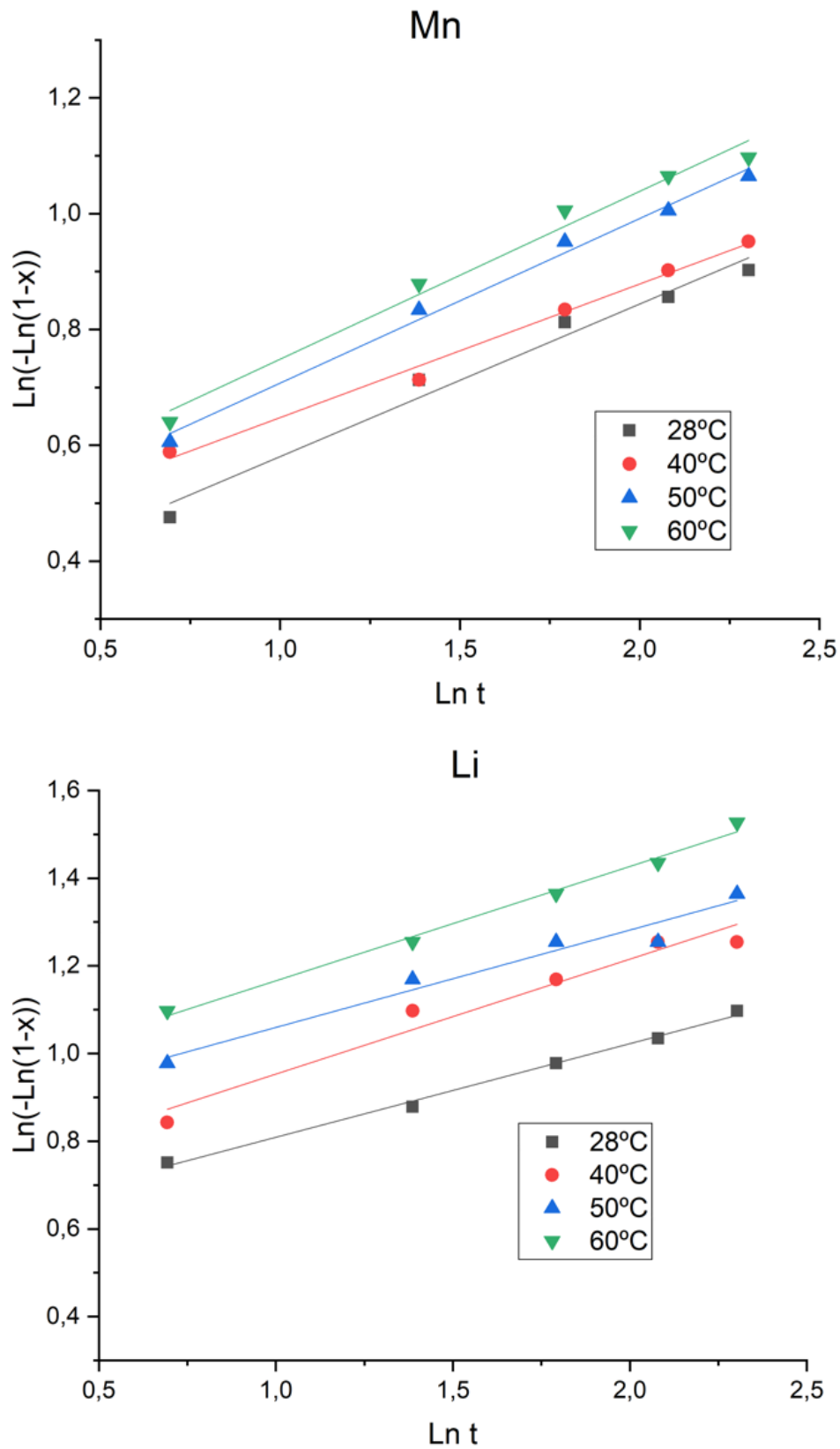


Figura 18 - Ajuste linear da equação de Avrami para a lixiviação de Mn e Li utilizando ácido málico, ácido ascórbico e peróxido de hidrogênio.



Fonte: Autor

A influência da temperatura na cinética do processo foi avaliada por meio da relação entre as constantes de velocidade (k) e o inverso da temperatura ($1000/T$). Os gráficos de $\ln k$ em função de $1000/T$ apresentaram comportamento linear para todos os sistemas estudados (Fig. 18), indicando conformidade com a equação de Arrhenius e permitindo a determinação das energias de ativação aparentes (E_a).

Para o sistema contendo apenas ácido málico, foram obtidos valores de E_a de 10,55 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o Li e 62,7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o Mn. A elevada energia de ativação observada para o manganês sugere que, nesse caso, o processo é controlado predominantemente por reação química na superfície. Quando o ácido málico foi combinado com ácido ascórbico, houve redução significativa da energia de ativação do Mn (37,9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), indicando uma transição para um regime cinético misto.

Tabela 8 - Ajuste linear da equação de Avrami para a lixiviação de Mn e Li utilizando ácido málico e peróxido de hidrogênio

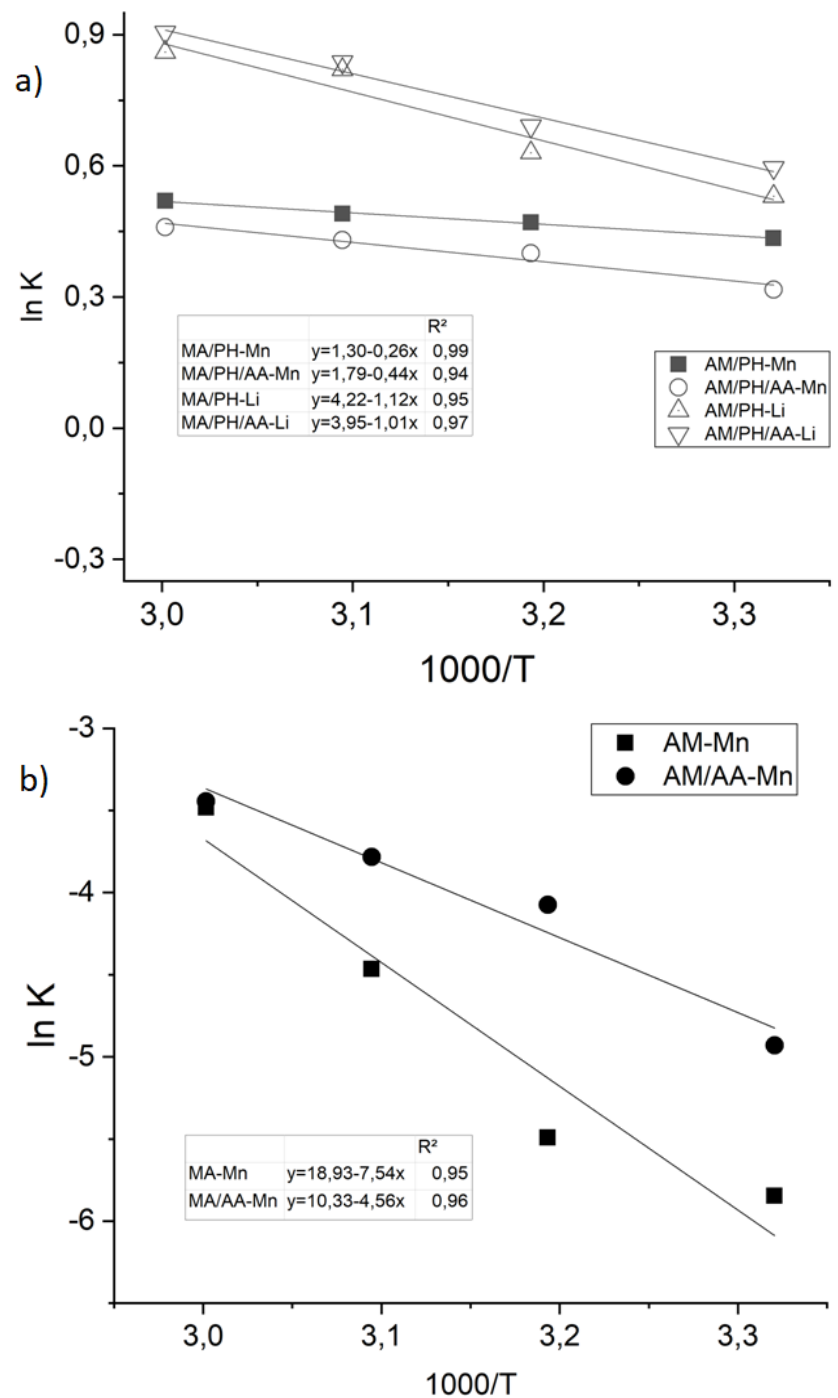
Acido Málico e Peróxido de Hidrogênio		
Temperatura	Mn	Li
28°C	$y=0,434+0,201x$	$y=0,539+0,240x$
40°C	$y=0,478+0,192x$	$y=0,632+0,275x$
50°C	$y=0,483+0,241x$	$y=0,824+0,222x$
60°C	$y=0,520+0,258x$	$y=0,859+0,296x$
Acido Málico, Acido Ascórbico e Peróxido de Hidrogênio		
Temperatura	Mn	Li
28°C	$y=0,317+0,263x$	$y=0,595+0,213x$
40°C	$y=0,417+0,230x$	$y=0,691+0,262x$
50°C	$y=0,423+0,284x$	$y=0,837+0,221x$
60°C	$y=0,459+0,289x$	$y=0,905+0,261x$

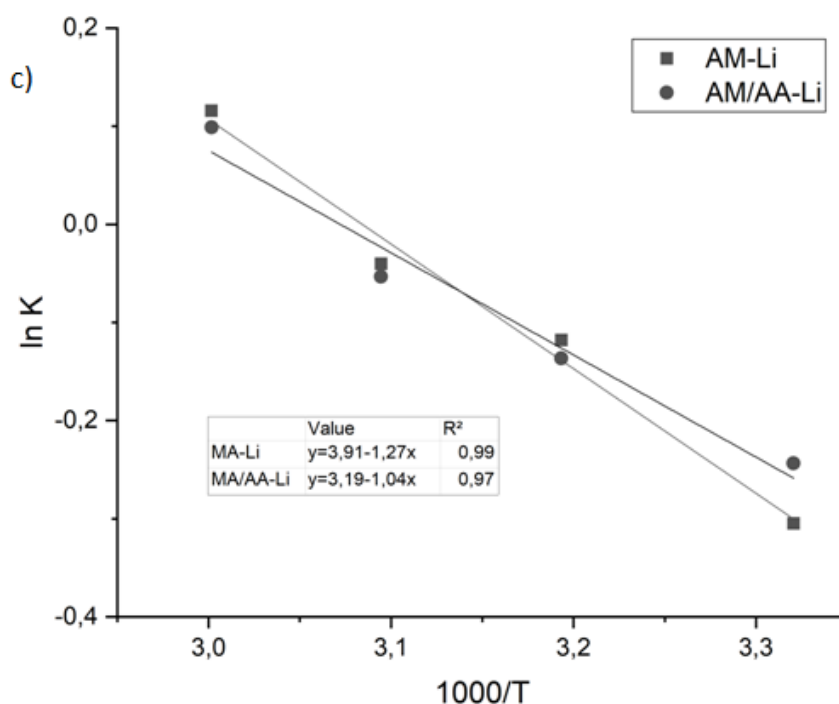
Fonte: Autor

Nos sistemas contendo peróxido de hidrogênio, observaram-se valores expressivamente menores de energia de ativação, especialmente para o manganês (2,17 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ no sistema AM/PH e 3,67 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ no sistema AM/PH/AA). Esses valores são característicos de processos controlados por difusão, evidenciando que a presença do H_2O_2 favorece a dissolução do Mn e altera o mecanismo limitante da reação.

De modo geral, a análise das energias de ativação indica que, na ausência de peróxido de hidrogênio, o lítio é lixiviado mais facilmente que o manganês. Entretanto, com a adição de H_2O_2 , observa-se uma inversão desse comportamento, com o manganês sendo preferencialmente dissolvido. Esse efeito pode ser atribuído à redução do Mn(IV) para Mn(II) , espécie mais solúvel, facilitando sua extração.

Figura 19 - Ajuste linear de $\ln K$ em função de $1000/T$ para a lixiviação de Mn e Li. AM: ácido málico; AA: ácido ascórbico; PH: peróxido de hidrogênio.





Fonte: Autor

Além disso, os baixos valores de energia de ativação obtidos para ambos os metais indicam que o LiMn_2O_4 pode ser lixiviado de forma eficiente em condições brandas de temperatura. Em termos mecanísticos, valores de E_a superiores a $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ são indicativos de controle por reação química, enquanto valores inferiores a $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ estão associados a controle difusional, sendo valores intermediários representativos de regimes mistos. Assim, os resultados obtidos corroboram a transição de mecanismos ao longo do processo e destacam o papel fundamental dos agentes lixiviantes na definição da etapa controladora da velocidade (FARAJI et al., 2022; NING et al., 2020).

5.6.2 Condutividade e pH

A condutividade elétrica e o pH dos sistemas lixiviantes foram avaliados em temperaturas variando de 28 a 60°C , após 10 minutos de operação, conforme apresentado na Tabela 9. De modo geral, observa-se que tanto a composição do agente lixiviante quanto a temperatura exercem influência significativa sobre esses parâmetros.

Inicialmente, a 28°C , a condutividade elétrica apresentou valores de aproximadamente $6,21 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ para o sistema contendo apenas ácido málico, enquanto sistemas contendo agentes redutores adicionais, especialmente o peróxido de hidrogênio, exibiram valores superiores, atingindo cerca de $9,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Esse comportamento evidencia

que a adição de H_2O_2 promove um aumento expressivo na condutividade do meio lixiviante. Tal incremento está diretamente associado ao aumento da concentração de espécies iônicas dissolvidas na solução, indicando maior eficiência na solubilização dos constituintes metálicos.

Tabela 9 - Condutividade, potencial zeta e pH em diferentes temperaturas após 10 minutos de operação

Temperatura	Condutividade (mS/cm)	pH inicial	pH final
Ácido málico			
28°C	6,21	1,69	2,30
40°C	6,68	1,53	2,26
50°C	7,15	1,58	2,32
60°C	7,74	1,62	2,30
Ácido málico/ácido ascórbico			
28°C	6,36	1,70	2,44
40°C	7,89	1,44	2,43
50°C	7,93	1,62	2,43
60°C	8,07	1,63	2,51
Ácido málico/ peróxido de hidrogênio			
28°C	9,67	1,60	2,54
40°C	10,12	1,46	2,47
50°C	10,35	1,50	2,46
60°C	10,71	1,54	2,52
Ácido málico/ácido ascórbico/ peróxido de hidrogênio			
28°C	9,83	1,63	2,55
40°C	9,87	1,32	2,40
50°C	10,20	1,50	2,38
60°C	10,47	1,59	2,43

Fonte: Autor

Nos sistemas binários contendo ácido málico e ácido ascórbico, verificou-se um aumento moderado da condutividade em relação ao sistema puro, sugerindo que o ácido ascórbico também contribui para a intensificação do processo de lixiviação, ainda que de forma menos pronunciada quando comparado ao peróxido de hidrogênio. Por outro lado, os sistemas que combinam ácido málico com H_2O_2 , bem como o sistema ternário (ácido málico–

ácido ascórbico–H₂O₂), apresentaram os maiores valores de condutividade em todas as temperaturas avaliadas, reforçando o papel do peróxido como agente redutor altamente eficiente.

Com o aumento da temperatura de 28 para 60 °C observou-se um crescimento progressivo da condutividade elétrica em todos os sistemas estudados. Esse comportamento pode ser atribuído, principalmente, ao aumento da mobilidade iônica em temperaturas mais elevadas, decorrente da redução da viscosidade do meio e do enfraquecimento das interações intermoleculares. Como consequência, há menor resistência à migração dos íons, favorecendo o transporte de carga e elevando a condutividade. Além disso, temperaturas mais altas tendem a intensificar as reações de dissolução, promovendo maior liberação de espécies iônicas para a solução.

No que se refere ao pH, os valores permaneceram relativamente estáveis em todos os sistemas e condições avaliadas, situando-se na faixa de 2,26 a 2,55. Essa estabilidade indica que, apesar da variação de temperatura e composição do meio, o sistema mantém caráter fortemente ácido ao longo do processo, condição favorável à lixiviação dos metais. Pequenas variações observadas podem estar relacionadas ao consumo de prótons durante as reações de dissolução e à formação de espécies intermediárias.

Adicionalmente, a maior condutividade observada nos sistemas contendo H₂O₂ pode estar relacionada à intensificação das reações redox, que favorecem a solubilização de metais presentes na matriz. Nesse contexto, destaca-se que íons como Li⁺ podem ser facilmente trocados por H⁺ em meio ácido, facilitando sua transferência para a fase líquida e contribuindo para o aumento da condutividade do lixiviado, em concordância com resultados reportados na literatura (PANDA & MISHRA, 2025).

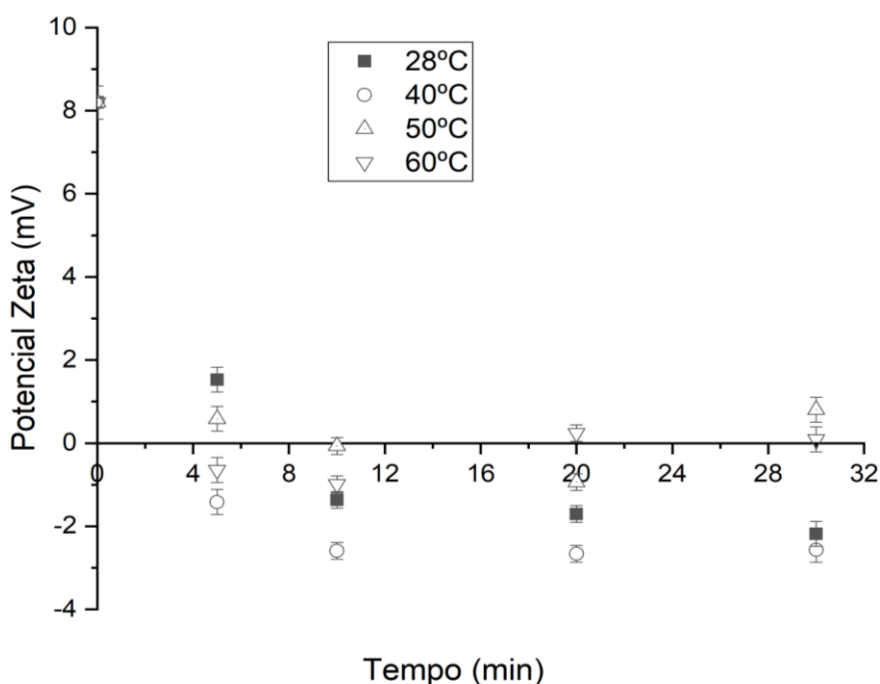
5.6.3 Potencial Zeta

O potencial zeta foi monitorado ao longo do tempo de lixiviação para o sistema contendo ácido málico na presença de peróxido de hidrogênio, em temperaturas variando de 28 a 60 °C, conforme apresentado na Figura 19. A escolha desse sistema baseia-se nos resultados previamente discutidos, nos quais a combinação ácido málico–H₂O₂ demonstrou ser a mais eficiente, apresentando um equilíbrio favorável entre desempenho de lixiviação e viabilidade econômica.

De modo geral, observa-se que o potencial zeta apresenta variações significativas tanto em função do tempo quanto da temperatura. Em temperaturas mais baixas (28 e 40 °C), os valores de potencial zeta são predominantemente negativos após 30 minutos, atingindo valores menores de -2mV. Por outro lado, em temperaturas mais elevadas (50 e 60 °C), verifica-se um deslocamento do potencial zeta para valores próximos da neutralidade, com valores variando em torno de 0 a +0,5 mV em 30 minutos de lixiviação.

A evolução temporal do potencial zeta também revela que, independentemente da temperatura, há uma tendência de estabilização dos valores após os primeiros minutos de lixiviação, indicando o estabelecimento de um equilíbrio dinâmico entre dissolução, adsorção e redistribuição de espécies na interface sólido-líquido.

Figura 20 - Potencial zeta em função do tempo de lixiviação para o lixiviante ácido málico com peróxido de hidrogênio.



Fonte: Autor

Do ponto de vista mecanístico, o potencial zeta representa o potencial elétrico na interface entre a superfície das partículas e a solução, sendo fortemente influenciado pela adsorção de íons, pela força iônica do meio e pelo pH. Valores mais negativos estão, em geral, associados a uma maior repulsão entre partículas, favorecendo sua dispersão e facilitando o acesso dos agentes lixiviantes à superfície reativa, o que pode resultar em maior dissolução metálica. Em contraste, valores próximos de zero indicam menor estabilidade

coloidal, podendo reduzir a eficiência do processo devido à diminuição da área superficial efetiva disponível para reação (PANDA & MISHRA, 2025).

A influência da temperatura sobre o potencial zeta é multifatorial. O aumento da temperatura pode alterar a constante dielétrica do meio, a espessura da dupla camada elétrica e a mobilidade iônica, afetando diretamente as interações eletrostáticas no sistema. Além disso, temperaturas mais elevadas intensificam as reações químicas e a liberação de espécies iônicas, o que também contribui para modificar o equilíbrio de cargas na interface (MOHAMMADI-JAM et al., 2025).

Assim, os resultados sugerem que, embora temperaturas mais altas favoreçam a cinética de lixiviação, elas podem simultaneamente reduzir a estabilidade coloidal do sistema, evidenciando a necessidade de um balanço entre esses fatores para otimização do processo.

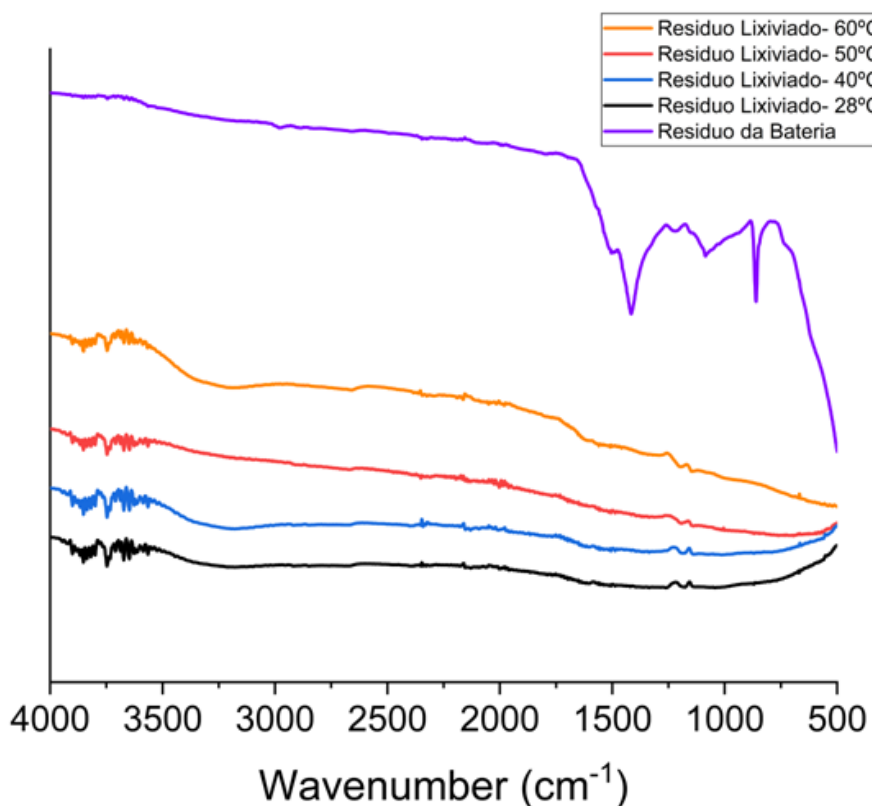
5.6.4 FTIR

A Figura 21 apresenta os espectros de FT-IR do material catódico LiMn_2O_4 exaurido e dos resíduos lixiviados correspondentes, obtidos em diferentes temperaturas. Na região de impressão digital do material não tratado, as bandas de absorção em aproximadamente 568 cm^{-1} e 530 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento das ligações M-O e Li-O , respectivamente, características da estrutura do LiMn_2O_4 .

Após a lixiviação, essas bandas características desapareceram, indicando a ruptura efetiva das ligações Li-O e Mn-O e sugerindo a dissolução dos íons Li^+ e Mn na solução lixiviante (CHEN et al., 2018; NING et al., 2020). Além disso, a intensidade global das bandas de FT-IR nas amostras lixiviadas diminuiu de forma acentuada, refletindo alterações significativas tanto na estrutura cristalina quanto na composição química do resíduo sólido em decorrência da eluição dos íons metálicos.

Bandas adicionais observadas em torno de 1213 , 1100 , 1094 e 968 cm^{-1} estão associadas às vibrações de estiramento C-H e C-O , enquanto a banda larga na faixa de 1726 – 1620 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento O-H , atribuídas à presença de grupos funcionais orgânicos e interações por ligações de hidrogênio.

Figura 21 - Espectros de FT-IR de (a) o pó sólido não tratado e os resíduos de lixiviação obtidos com ácido málico e peróxido de hidrogênio em diferentes temperaturas, após 10 minutos de lixiviação.



Fonte: Autor

5.7. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO MÁLICO E DA RAZÃO SÓLIDO/LÍQUIDO NA EFICIÊNCIA DE LIXIVIAÇÃO

O presente estudo investiga os efeitos da concentração de ácido DL-málico (67; 100; e 147 g/L) e da razão sólido/líquido (S/L) (15; 30; e 45 g L⁻¹) sobre o desempenho da lixiviação. Todos os experimentos foram conduzidos sob condições fixas de 4% v/v de H₂O₂, tempo de lixiviação de 10 minutos e temperatura de reação de 28 °C.

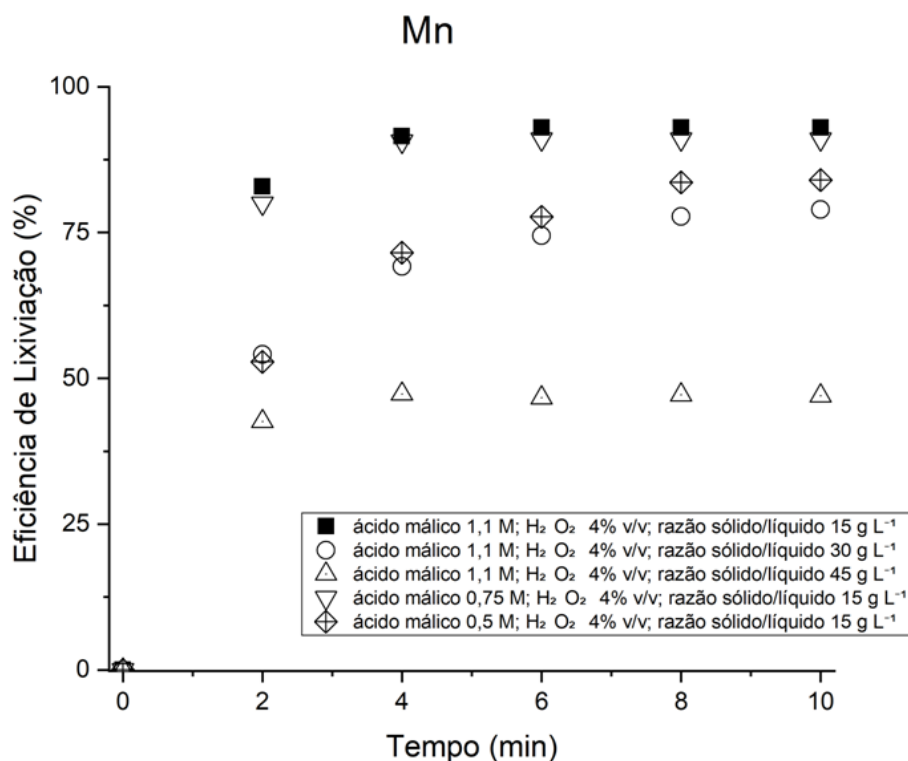
Conforme demonstrado na Figura 22, na concentração de 0,5 M de ácido DL-málico e razão S/L de 15 g L⁻¹, foram alcançadas eficiências de lixiviação de aproximadamente 87% para Mn e praticamente 100% para Li após 10 minutos. O aumento da concentração de ácido málico promoveu uma melhoria significativa nas eficiências de lixiviação de ambos os metais.

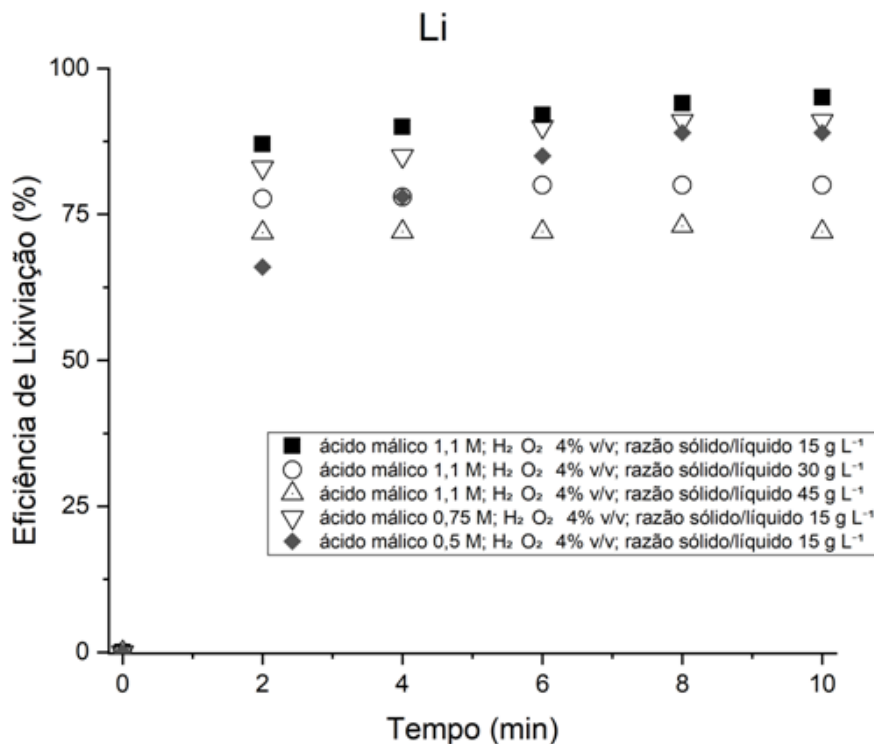
Por outro lado, o aumento da razão S/L de 15 para 45 g L⁻¹ resultou em queda acentuada na eficiência de lixiviação de Li e Mn, evidenciando o efeito prejudicial de elevadas cargas sólidas no processo.

Razões sólido/líquido mais baixas favorecem maior concentração efetiva de íons metálicos na solução lixiviante, fortalecendo os fenômenos de transferência de massa e acelerando a taxa de lixiviação (MESHRAM et al., 2015). Entretanto, uma proporção desbalanceada entre sólido e líquido pode levar ao aumento excessivo do volume da solução lixiviante, o que é indesejável, pois pode dificultar as etapas subsequentes de separação e recuperação dos metais.

Em um estudo conduzido por Yang et al., (2025) foi proposta uma estratégia eficiente e ambientalmente sustentável para a recuperação de lítio e ferro a partir de baterias LFP. Os autores demonstraram que, nas condições otimizadas — concentração de ácido L-málico de 1 mol/L, fração volumétrica de peróxido de hidrogênio de 4%, temperatura de lixiviação de 70 °C, tempo de reação de 40 min e relação líquido-sólido de 100 mL/g — as eficiências de lixiviação alcançaram 99,6% para o Li e 99,3% para o Fe.

Figura 22 - Efeito da razão sólido/líquido e da concentração de ácido málico na lixiviação de manganês e lítio a 28 °C.





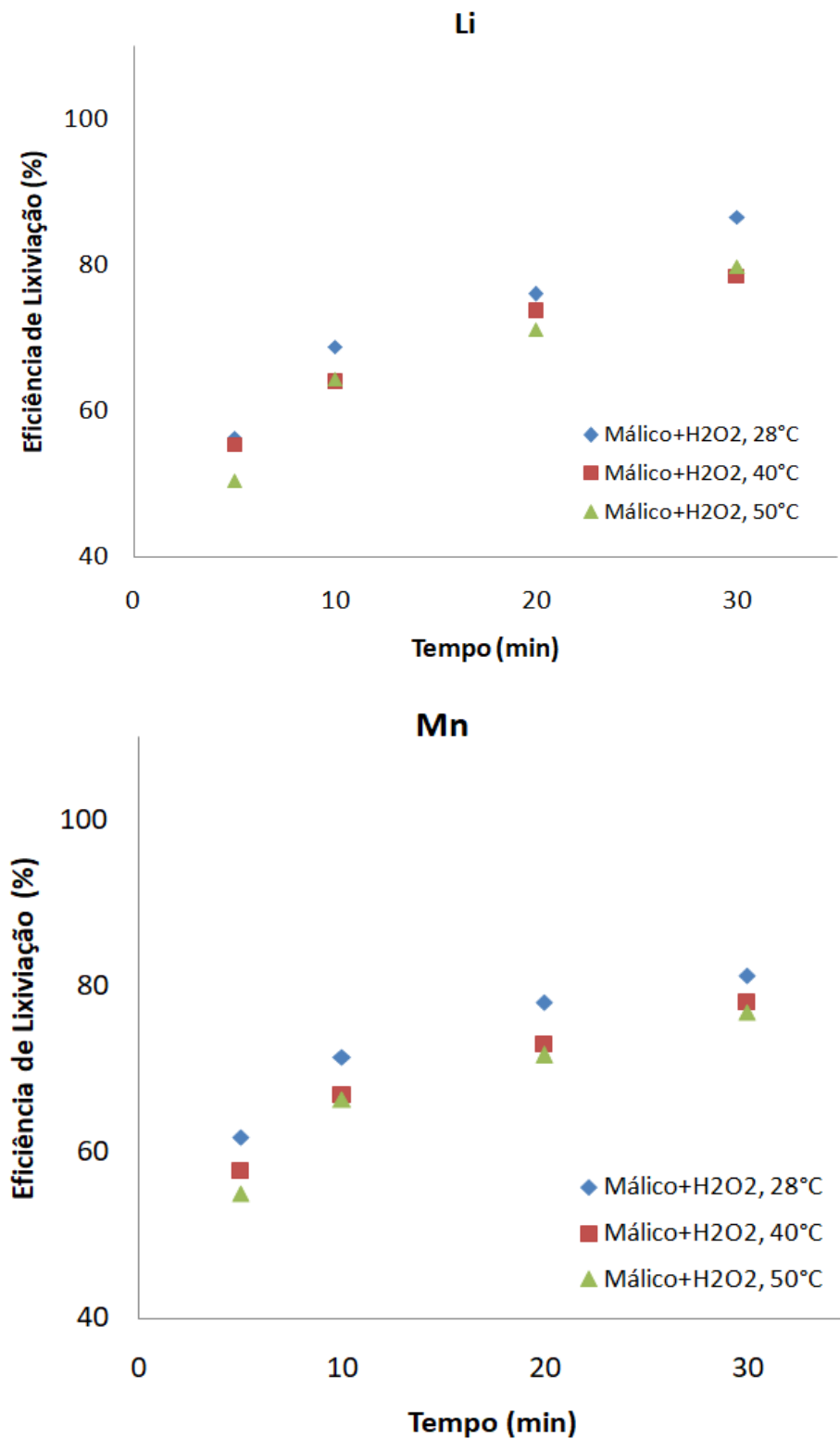
Fonte: Autor

Ning; et. al., (2020) através de sua pesquisa usando ácido DL-málico e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) assistida por ultrassom, obteve eficiências de lixiviação de 97,8% para Ni, 97,6% para Co, 97,3% para Mn e 98% para Li nas condições otimizadas— potência ultrassônica de 90 W, ácido DL-málico 1,0 mol/L, densidade de polpa de 5 g/L, 80 °C, 4% em volume de H₂O₂ e tempo de reação 30 min.

Observou-se que a extração de lítio e manganês foi mais eficiente à temperatura de 28°C quando comparada a 50°C (Figura 23), comportamento que pode ser explicado pelas características físico-químicas do sistema de lixiviação baseado em ácido málico. Embora o aumento da temperatura geralmente favoreça a cinética das reações químicas, em sistemas que utilizam ácidos orgânicos como agentes lixiviantes esse efeito nem sempre resulta em maior eficiência de extração.

O ácido málico apresenta estabilidade limitada em temperaturas elevadas, podendo sofrer degradação térmica ou reações secundárias que reduzem sua concentração efetiva no meio reacional. Como a lixiviação depende fortemente da capacidade do ácido em formar complexos solúveis com os íons metálicos, a diminuição da disponibilidade do ligante em temperaturas mais altas pode comprometer a solubilização de Li⁺ e Mn²⁺.

Figura 23–Cinética em função da temperatura nas extrações de Lítio e Manganês.



Fonte: Autor

Além disso, a lixiviação do manganês envolve, em muitos casos, a redução de espécies de Mn em estados de oxidação mais elevados para Mn (II), processo que pode ser favorecido

pelo caráter redutor do meio ácido. Em temperaturas mais elevadas, esse efeito redutor pode ser prejudicado pela decomposição parcial do ácido málico ou de agentes auxiliares, como o peróxido de hidrogênio, quando presentes, resultando em menor eficiência de dissolução do manganês.

Outro fator relevante é a estabilidade dos complexos metal–malato, que pode diminuir com o aumento da temperatura, favorecendo a formação de espécies menos solúveis ou até a precipitação parcial de malatos metálicos. Esse fenômeno reduz a concentração de metais em solução, mesmo que a reação de dissolução inicial seja acelerada.

Dessa forma, os resultados indicam que a lixiviação com ácido málico é governada não apenas por fatores cinéticos, mas também por equilíbrios químicos e pela estabilidade do agente lixiviante e dos complexos formados. A temperatura de 28 °C mostrou-se mais adequada para maximizar a extração de Li e Mn, evidenciando que condições mais brandas podem ser mais eficientes em sistemas de lixiviação baseados em ácidos orgânicos.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que a extração de lítio (Li) e manganês (Mn) a partir de baterias do tipo botão (CR2032), constituídas por LiMn_2O_4 , pode ser significativamente otimizada por meio da escolha adequada do agente lixiviante e das condições operacionais.

A avaliação inicial dos ácidos inorgânicos (HCl e H_2SO_4) revelou eficiências limitadas de lixiviação de manganês, com valores máximos de aproximadamente 40% após 120 horas, indicando baixa efetividade nas condições estudadas. Entre os ácidos orgânicos, o ácido málico destacou-se como o mais eficiente, apresentando desempenho superior em relação aos ácidos propiônico e acético, cujas eficiências permaneceram abaixo de 20%. Esses resultados evidenciam o potencial do ácido málico como agente lixiviante promissor, sendo, portanto, selecionado para as etapas subsequentes do estudo.

A otimização da razão sólido/líquido, conduzida por meio de planejamento experimental, demonstrou que menores razões sólido-líquido e concentrações intermediárias de ácido favorecem a lixiviação. A condição ótima foi obtida com concentração de 300 g/L e razão sólido-líquido de 8,79 g/L, atingindo eficiência de 92% para o manganês, o que confirma a importância da disponibilidade da fase líquida na intensificação da transferência de massa e da dissolução metálica.

A introdução de agentes redutores mostrou-se fundamental para a intensificação do processo. O uso de ácido ascórbico promoveu aumento moderado na eficiência de lixiviação do manganês, especialmente em temperaturas mais elevadas, porém com impacto limitado para o lítio. Em contraste, o emprego de peróxido de hidrogênio resultou em um efeito sinérgico significativo quando combinado com o ácido málico, permitindo elevadas eficiências de extração (aproximadamente 95% para Mn e 96% para Li) em apenas 10 minutos, mesmo em baixas temperaturas. Considerando desempenho e custo, o sistema ácido málico- H_2O_2 mostrou-se o mais vantajoso.

A análise cinética indicou que, na ausência de peróxido de hidrogênio, o processo de lixiviação é predominantemente controlado por reação química na superfície, conforme descrito pelos modelos cinéticos aplicados. Por outro lado, nos sistemas contendo H_2O_2 , o modelo de Avrami apresentou melhor ajuste, evidenciando uma mudança no mecanismo de

lixiviação, possivelmente associada à atuação do agente redutor na modificação da estrutura do sólido e na dinâmica de dissolução.

Os valores de energia de ativação corroboram essas observações. No sistema com ácido málico, o manganês apresentou elevada energia de ativação ($62,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), característica de controle químico, enquanto o lítio apresentou menor barreira energética ($10,55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). A adição de ácido ascórbico reduziu a energia de ativação do manganês, indicando um regime misto. Já nos sistemas com peróxido de hidrogênio, os baixos valores de energia de ativação ($2,17$ a $3,67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) indicam controle difusional, evidenciando a forte influência do H_2O_2 na aceleração da cinética do processo.

Como perspectiva para trabalhos futuros recomenda-se a aplicação do processo a outros tipos de baterias de íons de lítio, como aquelas baseadas em materiais catódicos distintos (por exemplo, NCM e LFP), também se mostra relevante para ampliar a aplicabilidade da rota proposta. Por fim, recomenda-se a integração da etapa de lixiviação com processos subsequentes de separação e purificação dos metais, bem como a análise de viabilidade econômica e ambiental, a fim de consolidar o potencial do sistema ácido málico– H_2O_2 como alternativa sustentável para a reciclagem de baterias.

7. REFERÊNCIA

ABUBAKER, M., Sohn, C. H., & Ali, H. M. Wetting characteristics of Li-ion battery electrodes: Impact of calendaring and current collector contact angle - A Lattice Boltzmann Method investigation. **Energy Reports**, 11(February), 2024, 2333–2345. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2024.01.069>

AHIRWAR, R., & Tripathi, A. K. E-waste management: A review of recycling process, environmental and occupational health hazards, and potential solutions. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, 15(November 2020), <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100409>

AL-AMIN, K., & Bhuiyan, R. Fourier transform infrared spectroscopic technique for analysis of inorganic materials: a review. **Nanoscale Advances**, 6677–6702, (2025). <https://doi.org/10.1039/d5na00522a>

ASTUTI, W., Mufakhir, F. R., Setiawan, F. A., Wanta, K. C., & Petrus, H. T. B. M. Leaching Characteristics of Lanthanum from a Secondary Resource Using Inorganic and Organic Acids: Emphasizing the Citric Acid Kinetics. **Circular Economy and Sustainability**, 3(1), 241–252, (2023). <https://doi.org/10.1007/s43615-022-00183-9>

AZIMI, G., & Chan, K. H. (2024). A review of contemporary and emerging recycling methods for lithium-ion batteries with a focus on NMC cathodes. **Resources, Conservation and Recycling**, 209(July), 107825. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107825>

AZIMI, G., & Mohammad Zadeh, A. H. Recycling of spent lithium iron phosphate batteries—a review of processes, economics, and carbon footprint. **Waste Management**, 209 (January 2026), 115203. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2025.115203>

BARIK, S. P., Prabakaran, G., & Kumar, L. Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study. **Journal of Cleaner Production**, 147 (march 2017), 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.095>

BERTUOL, D. A., Toniasso, C., Jiménez, B. M., Meili, L., Dotto, G. L., Tanabe, E. H., & Aguiar, M. L. Application of spouted bed elutriation in the recycling of lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, 275 (February 2015), 627–632. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.036>

BIRLOAGA, I., Coman, V., Kopacek, B., & Vegliò, F. An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals. **Waste Management**, 34(12) (December 2014), 2581–2586. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.028>

CHEN, X.; ZHOU, T.; LIU, W.; ZHANG, L. Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries. **Waste Management**, 38, 349–356 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.023>

CHEN, X., Cao, L., Kang, D., Li, J., Zhou, T., & Ma, H. Recovery of valuable metals from mixed types of spent lithium ion batteries . Part II: Selective extraction of lithium. **Waste Management**, 80, 198–210 (October 2018). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.013>

CHEN, X., Ma, H., Luo, C., & Zhou, T. Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid. **Journal of Hazardous Materials**, 326, 77–86 (March 2017). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.021>

CORPORATION, P.. Lithium Coin CR2032 Battery. **Technical Datasheet**. Osaka: **Panasonic Corporation** 2023. <https://www.alldatasheet.net/datasheet-pdf/pdf/234317/PANASONIC/CR2032.html>

CRUNDWELL, F. K. The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part v surface charge and zeta potential. **Hydrometallurgy**, 161, 174–184 (May 2016). <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.031>

DAVIS, K., & Demopoulos, G. P.. Hydrometallurgical recycling technologies for NMC Li-ion battery cathodes: current industrial practice and new R&D trends. **RSC Sustainability**, 1(8), 1932–1951 (October 2023). <https://doi.org/10.1039/D3SU00142C>

ETUDE, M. C., Ikeuba, A. I., Njoku, C. N., Yakubu, E., Uzoma, H. C., Mgbemere, C. E., & Uduwa, D. I.. Recycling lithium-ion batteries: A review of current status and future directions. **Sustainable Chemistry One World**, 4 (December 2024), 100027. <https://doi.org/10.1016/j.scowo.2024.100027>

FAN, X., Liu, K., Sun, C., Wang, J., Wang, H., Huang, Y., Li, Q., Zheng, F., & Xi, P.. Recovery of Li and Mn by H₃PO₄-citric acid leaching from spent LiMn₂O₄ batteries for synthesis of LiMn_{0.75}Fe_{0.25}PO₄. **Electrochimica Acta**, 544 (December 2025). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.147672>

FARAJI, F., Alizadeh, A., Rashchi, F., & Mostoufi, N. (2022). Kinetics of leaching: A review. In **Reviews in Chemical Engineering** (Vol. 38, Issue 2, pp. 113–148), 2022. De Gruyter Brill. <https://doi.org/10.1515/revce-2019-0073>

FLEISCHMANN, J., Hanicke, M., Horetsky, E., Ibrahim, D., Jautelat, S., Linder, M., Schaufuss, P., Torscht, L., & Rijt, A. Battery demand is growing and so is the need for better solutions along the value chain. **McKinsey & Company** (January 2023). <https://www.mckinsey.com/industries/automotive-and-assembly/our-insights/battery-2030-resilient-sustainable-and-circular>

FURLANETTO, J., de Lara, M. V. C., Simionato, M., Nascimento, V. do, & Telli, G. D.. An Overview of Lithium-Ion Battery Recycling: A Comparison of Brazilian and International Scenarios. **World Electric Vehicle Journal**, 16(7) 2025. <https://doi.org/10.3390/wevj16070371>

GEORGIU, D., & Papangelakis, V. G.. Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: Chemistry and kinetics. **Hydrometallurgy**, 49(1–2), 23–46 (June 1998). [https://doi.org/10.1016/s0304-386x\(98\)00023-1](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(98)00023-1)

GEROLD, E., Schinnerl, C., & Antrekowitsch, H.. Critical Evaluation of the Potential of Organic Acids for the Environmentally Friendly Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. **Journals Recycling**, 7(1) (January 2022). <https://doi.org/10.3390/recycling7010004>

GOLDMAN, A. R., Rotondo, F. S., & Swallow, J. G.. The Electric Vehicle Battery Supply Chain. **JSTOR Search Journals**, 9–26 (2019). <http://www.jstor.org/stable/resrep22804.5>

GOLMOHAMMADZADEH, R., Faraji, F., & Rashchi, F. (2018). Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review. **Resources, Conservation and Recycling**, 136 (September 2018), 418–435. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.024>

GONG, R., Li, C., Meng, Q., Dong, P., Zhang, Y., Zhang, B., Yan, J., & Li, Y.. A sustainable closed-loop method of selective oxidation leaching and regeneration for lithium iron phosphate cathode materials from spent batteries. **Journal of Environmental Management**, 319(October 2022). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115740>

GONG, Y., Chen, X., & Wu, W. (2024). Advances in Sample Preparation Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in sample preparation: Material characterization and mechanism investigation. **Advances in Sample Preparation**, 11(August 2024). <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2024.100122>

GRIFFITHS, P. R., Idaho, & HASETH, J. A.. Fourier Transform Infrared Spectrometry. In University of Idaho Moscow, University of Georgia Athens, Georgia (Second Edi). **Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey** (2007). <https://doi.org/10.1002/047010631X>

HE, B., Zheng, H., Tang, K., Xi, P., Li, M., Wei, L., & Guan, Q.. A Comprehensive Review of Lithium-Ion Battery (LiB) Recycling Technologies and Industrial Market Trend Insights. **Journals Recycling**, 9(1) (2024). <https://doi.org/10.3390/recycling9010009>

HE, L. P., Sun, S. Y., Mu, Y. Y., Song, X. F., & Yu, J. G.. Recovery of Lithium, Nickel, Cobalt, and Manganese from Spent Lithium-Ion Batteries Using l -Tartaric Acid as a Leachant. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, 5(1), 714–721 (2017). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02056>

HOU, X., Xiao, L., Gao, C., Zhang, Q., & Zeng, L.. Kinetics of leaching selenium from Ni-Mo ore smelter dust using sodium chlorate in a mixture of hydrochloric and sulfuric acids. **Hydrometallurgy**, 104(1), 76–80 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.04.012>

INC., D. (2021). CR2032 Lithium/Manganese Dioxide Battery. **Technical Datasheet**. https://www.cr2032.co/cms/prodimages/duracell_cr2032_datasheet.pdf

JOULIÉ, M., Laucournet, R., & Billy, E.. Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium - ion batteries. **Journal of Power Sources**, 247, 551–555 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.128>

KANG, D. H. P., Chen, M., & Ogunseitan, O. A.. Potential environmental and human health impacts of rechargeable lithium batteries in electronic waste. **ACS Publications Environmental Science and Technology**, 47(10), 5495–5503 (2013). <https://doi.org/10.1021/es400614y>

KHETWUNCHAI, N., Rouquette, L. M. J., Akeprathumchai, S., & Petranikova, M.. Leaching of valuable metals from spent batteries of electric vehicles using disodium ethylenediaminetetraacetic acid. **Journal of Environmental Management**, 389 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.126244>

KIESKAMP, B., Mahmoudi, A., & Shahi, M.. A framework for predictive kinetic modeling of materials for thermochemical energy storage using algorithmic optimization. **Results in Engineering**, 28(2025). <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.107681>

KOECH, A. K., Mwandila, G., Mulolani, F., & Mwaanga, P.. Lithium-ion battery fundamentals and exploration of cathode materials: A review. **South African Journal of Chemical Engineering**, 50(2024), 321–339. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2024.09.008>

LI, L.; Dunn, J. B.; Zhang, X. X.; Gaines, L.; Chen, R. J.; Wu, F.; Amine, K.. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. **Journal of Power Sources**, 233 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.089>

LI, L.; Lu, J.; Ren, Y.; Zhang, X.; Chen, R.; Wu, F.; Amine, K.. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process. **Journal of Power Sources**, 262 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.013>

LI, H., Xing, S., Liu, Y., Li, F., Guo, H., & Kuang, G.. Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent LiFePO₄ Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, 5(9), 8017–8024 (2017). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01594>

LI, L., Ge, J., Chen, R., Wu, F., Chen, S., & Zhang, X.. Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries. **Waste Management**, 30(12), 2615–2621 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.08.008>

LI, L., Lu, J., Ren, Y., Zhang, X. X., Chen, R. J., Wu, F., & Amine, K.. Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries. **Journal of Power Sources**, 218 (2012), 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.068>

LIU, C.; Lin, J.; Cao, H.; Zhang, Y.; Sun, Z.. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, 228, 801–813, (2019). DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.04.304

LIU, Y., Wen, H., Chen, Y., Yang, X., Liu, Y., Zhao, B., & Jiang, G.. Dissolution Behavior of Lithium-Ion Battery Cathode Materials in Aquatic Systems: Key Drivers and Molecular Mechanisms. **ACS Publications Environmental Science & Technology**, (2025) <https://doi.org/10.1021/acs.est.5c12432>

MANUFACTURING, M. (2022). Lithium Coin Batteries: Technical Data (CR2032). **Kyoto: Murata Manufacturing Co., Ltd.** <https://www.murata.com/en-global/products/batteries/micro> Acesso em: 20 jul. 2026.

MAZZINI, L. F. M., de Araujo Andrade, T., Rodrigues, A. A., de Oliveira, R. S., de Oliveira, K. L. A., & Moreira, R. P. L.. The chemistry of hydrogen peroxide: Applications and analytical techniques for detection in water and food matrices. **Food Chemistry**, 496(P1) (2025). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2025.146571>

MENG, Q., Zhang, Y., & Dong, P.. Use of glucose as reductant to recover Co from spent lithium ions batteries. **Waste Management**, 64, 214–218 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.017>

- MESHRAM, P., Pandey, B. D., & Mankhand, T. R. Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium ion batteries: Leaching and kinetic aspects. **Waste Management**, 45, 306–313 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.027>
- MIZUHATA, M. Electrical Conductivity Measurement of Electrolyte Solution. **J-STAGE Electrochemistry**, 90 (2022). <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.22-66111>
- MOHAMMADI-JAM, S., Greenwood, R. W., & Waters, K. E. An overview of the temperature dependence of the zeta potential of aqueous suspensions. **Results in Engineering**, 27, (2025). <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.105698>
- MOHAMMADI-JAM, S., Waters, K. E., & Greenwood, R. W. A review of zeta potential measurements using electroacoustics. **Advances in Colloid and Interface Science**, 309 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102778>
- MONDALA, A. H. Direct fungal fermentation of lignocellulosic biomass into itaconic, fumaric, and malic acids: current and future prospects. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, 42(4), 487–506 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10295-014-1575-4>
- MUSARIRI, B., Akdogan, G., Dorfling, C., & Bradshaw, S. Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for metal recovery from lithium ion batteries. **Minerals Engineering**, 137 (2019), 108–117. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.027>
- NING, P., Meng, Q., Dong, P., Duan, J., Xu, M., Lin, Y., & Zhang, Y. Recycling of cathode material from spent lithium ion batteries using an ultrasound-assisted DL-malic acid leaching system. **Waste Management**, 103 (2020), 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.12.002>
- OLIVEIRA Demarco, J., Stefanello Cadore, J., da Silveira de Oliveira, F., Hiromitsu Tanabe, E., & Assumpção Bertuol, D. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries using organic acids. **Hydrometallurgy**, 190 (2019), 105169. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105169>
- PAGLIARO, M., & Meneguzzo, F. Recycling of Lithium Batteries. **Sustainable Separation Engineering: Materials, Techniques and Process Development**, 591–603 (2022). <https://doi.org/10.1002/9781119740117.ch16>
- PANDA, P., & Mishra, S. Optimization of leaching of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries by the choline chloride-citric acid/malonic acid DES using response surface methodology. **Environmental Research**, 269 (2025), 120917. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.120917>
- PERA-TITUS, M., García-Molina, V., Baños, M. A., Giménez, J., & Esplugas, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, 47(4) (2004), 219–256. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.010>
- POCHAPSKI, D. J., Santos, C. C., Leite, G. W., Pulcinelli, S. H., Santilli C. V.. Zeta Potential and Colloidal Stability Predictions for Inorganic Nanoparticle Dispersions: Effects of Experimental Conditions and Electrokinetic Models on the Interpretation of Results. **ACS Publications**. (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02056>

- QUINTO, S., Law, N., Fletcher, C., Le, J., Antony Jose, S., & Menezes, P. L. Exploring the E-Waste Crisis: Strategies for Sustainable Recycling and Circular Economy Integration. **MDPI Recycling**, 10(2) (2025), 1–27. <https://doi.org/10.3390/recycling10020072>
- SONG, W., Yasinskiy, A., Diaz, F., Kleinert, T., & Friedrich, B. Leaching state prediction for battery black mass using online sensor data. **Green Chemistry**, 27(31) (2025), 9578–9596. <https://doi.org/10.1039/d5gc00581g>
- SUN, C., Xu, L., Chen, X., Qiu, T., & Zhou, T. Sustainable recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries using DL-malic acid: Leaching and kinetics aspect. **Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy**, 36(2) (2017), 113–120. <https://doi.org/10.1177/0734242X17744273>
- VIECELI, N., Nogueira, C. A., Guimarães, C., Pereira, M. F. C., Durão, F. O., & Margarido, F. Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite. **Waste Management**, 71 (2018), 350–361. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.032>
- YANG, P., He, J., Lan, J., Ye, Y., Xie, X., Chen, Y., & Zeng, J. Efficient Leaching of Li and Fe from Wasted Lithium-Ion Batteries by l-Malic Acid and Hydrogen Peroxide. **Journal of Sustainable Metallurgy**, 11, 2499–2510 (2025). <https://doi.org/10.1007/s40831-025-01128-w>
- YAYUN, Xin; Xingming, Guo; Shi, Chen; Jing, Wang; Feng, Wu; Baoping, X. (2016). 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**, 116, 249–258 (2016). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616000056>
- YAZICI, E.Y & DEVECI, H. Factors Affecting Decomposition of Hydrogen Peroxide - **XII th International Mineral - Dept. of Mining Engineering, Karadeniz Technical University, 61080, Trabzon, Turkey** (2010). <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1530.0648>
- ZENG, X.; LI, J.; SINGH, N. Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 44 (2014). <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.763578>
- ZHANG, J., Hu, J., Zhang, W., Chen, Y., & Wang, C. Efficient and economical recovery of lithium, cobalt, nickel, manganese from cathode scrap of spent lithium-ion batteries. **Journal of Cleaner Production**, 204, 437–446 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.033>
- ZHENDONG, Y., Yang, Z., Chen, L., Xu, S., Wu, Q., Wang, R., Chen, X., Liu, T., Zheng, H., Wang, J. (2025). Tailored biolixiviation of spent LiCoO₂ cathode batteries for sustainable metal recovery: Effects of consortia adaptation and particle size. **Chemical Engineering Science**, 302 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.120858>
- ZHOU, J., Zhou, X., Yu, W., Shang, Z., & Xu, S. Towards Greener Recycling: Direct Repair of Cathode Materials in Spent Lithium-Ion Batteries. **Electrochemical Energy Reviews**, 7(1), 1–30 (2024). <https://doi.org/10.1007/s41918-023-00206-5>
- ZHOU, M., Li, B., Li, J., & Xu, Z. Pyrometallurgical Technology in the Recycling of a Spent Lithium Ion Battery: Evolution and the Challenge. **ACS ES and T Engineering**, 1(10), 1369–1382 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00067>