

DEBORA CASTRO DE SOUZA

**DISSOLUÇÃO VERDE DE BATERIAS NÍQUEL METAL-HIDRETO PARA
RECUPERAÇÃO SELETIVA DE METAL CRÍTICO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol

Coorientadora: Helena Isabel Sousa Passos

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

S729d Souza, Debora Castro de, 1995-
2022 Dissolução verde de baterias níquel metal-hidreto para
recuperação seletiva de metal crítico / Debora Castro de Souza. –
Viçosa, MG, 2022.

1 dissertação eletrônica (76 f.): il. (algumas color.).

Inclui anexo.

Orientador: Maria do Carmo Hespanhol.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2022.

Referências bibliográficas: f. 43-47.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.382>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Baterias de níquel-hidreto metálico. 2. Lixiviação.
3. Economia circular. I. Hespanhol, Maria do Carmo, 1966-.
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 546.625

Bibliotecário(a) responsável: Bruna Silva CRB6/2552

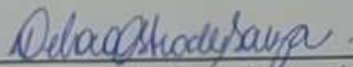
DEBORA CASTRO DE SOUZA

DISSOLUÇÃO VERDE DE BATERIAS NÍQUEL METAL-HIDRETO PARA
RECUPERAÇÃO SELETIVA DE METAL CRÍTICO

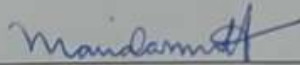
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 23 de fevereiro de 2022.

Assentimento:



Debora Castro de Souza
Autora



Maria do Carmo Hespanhol
Orientadora

Dedico este trabalho a minha família, que nunca deixou de acreditar em mim.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela vida, força, proteção e pelos planos que têm em minha vida, mesmo que muitas das vezes eu não compreenda, creio que está tudo nas mãos Dele.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica por permitirem a concretização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico Tecnológico (CNPq 33.654.831/0001-36) pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Conselho de Aperfeiçoamento de Nível Superior/Fundação para a Ciência e a Tecnologia (CAPES/FCT 88881.309048/2018-01), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico/Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (CNPq/INCTAA 465768/2014-8), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq 306329/2017-4) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG CEX-PPM-00585-17) pelo auxílio financeiro.

À Professora Dra. Maria do Carmo Hespanhol, primeiramente por ter me acolhido no programa, pela compreensão e paciência ao longo desses 2 anos e por ter se tornado cada dia mais nesses últimos 2 anos, uma mulher de grande inspiração para continuar nesse processo de formação como docente.

Aos meus coorientadores, Dra. Helena Isabel Sousa Passos e Dr. Nicolas Schaeffer, pelo incentivo e contribuições valiosas, ensinamentos, discussões e participação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Dr. Eduardo Nery Duarte de Araújo, pela parceria em realização da caracterização das amostras, juntamente com o Departamento de Física – UFV pelos, ensinamentos, e contribuições no desenvolvimento deste trabalho.

Ao doutorando colaborador Kaíque Augusto Moreira Lourenço Cruz, que aprendeu a ter muita paciência comigo durante o processo de aprendizagem, se tornou um grande amigo pelo acompanhamento durante todo o processo experimental e principalmente pelos ensinamentos, trocas de experiências e contribuições realizadas para o desenvolvimento deste projeto.

Agradeço a doutoranda Jamille Carvalho de Souza, pelos ensinamentos e contribuições realizadas nessa jornada.

Aos professores Dra. Pamela R. Patrício, Dr. Tiago Almeida Silva, Dr. Jemysson Romário de Jesus e Dr. Gabriel Max Dias Ferreira que aceitaram o convite para participar desta defesa.

A todos os meus familiares pela energia e motivação, em especial aos meus irmãos Bruno, Cauã e Davi, por serem as pessoas mais importantes em minha vida.

Ao meu namorado, Lins Toledo Lima, que está crescendo profissionalmente junto comigo desde os anos de graduação, sempre me dando forças me fazendo acreditar que este sonho é sim possível.

Aos meus amigos, Dayane, Ueslei, John, Paloma, Edileuza, Alan e Yara, pela amizade de vocês, incentivos e doses de esperança, em especial, agradecer a Adriane pela companhia inseparável e ao Hauster pela disposição de sempre, pelos incríveis ensinamentos e companhia diária, sou muito grata a vocês.

As minhas queridas colegas de república, Luciana e Giovana, que presenciaram toda a minha dedicação e fizeram dos meus dias mais leves e divertidos.

Aos meus colegas de trabalho do GAES 2020-2022 (Mayara, Danillo, Leonardo, Kaíque, Adriane, Ueslei, Jamille, Jossemyley, Thaís e Victor), pelo apoio e conhecimentos compartilhados para a realização deste trabalho.

É fato que só nos damos conta de quantas pessoas especiais nos rodeiam e deram a maior força, na hora de escrever as páginas de agradecimento. Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, o meu sincero agradecimento!

*No Início, há quem te chame de sonhador, de louco
Há momentos difíceis que realmente derrubam e nos deixam de cara com tudo
Mas você levanta, ergue a cabeça e a alegria te atinge com força feito um Meteoro
(...)*

*São desafios e provas a cada dia
E Ter vocês do meu lado nesse dia tão especial é maravilhoso
Dizem que só quem sonha consegue alcançar
Nós alcançamos!
E podem ter certeza, venha o que vier,
Eu vou estar para sempre com vocês!*

Luan Rafael Domingos Santana

*É preciso, sobretudo, dizia-me, ser humilde de coração.
Não o sereis enquanto não quiserdes sujeitar-vos a todo mundo.
Santa Terezinha*

RESUMO

SOUZA, Debora Castro, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2022. **Dissolução verde de baterias níquel metal-hidreto para recuperação seletiva de metal crítico.** Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol. Coorientadores: Helena Isabel Sousa Passos e Nicolas Schaeffer .

Resíduos de baterias níquel metal-hidreto (NiMH) são ótimos candidatos para a mineração urbana visando a obtenção de metais de alto valor econômico e críticos, pois possuem terras raras, cobalto e níquel. Buscando explorar esta fonte secundária para reintrodução desses metais na cadeia produtiva, neste trabalho foi investigado o potencial de aplicação de ácidos orgânicos para lixiviação do material do cátodo e do ânodo de baterias NiMH (denominado massa negra). A lixiviação com ácidos orgânicos é importante do ponto de vista da saúde e meio ambiente pois são menos tóxicos, além de serem de mais fácil degradação. Além disso, por serem menos oxidantes que os tradicionais ácidos inorgânicos podem-se obter certa seletividade no processo de lixiviação. Neste sentido, os experimentos foram conduzidos objetivando obter uma lixiviação seletiva, principalmente para o metal crítico cobalto, trabalhando com baixas concentrações e ácidos mais benignos para à saúde e o meio ambiente. Uma amostra de 23 baterias de NiMH inicialmente foi caracterizada qualitativamente através da análise de fase por XRD, junto a análise morfológica e ao mapeamento elementar por SEM-EDS e em seguida investigou-se o potencial de lixiviação utilizando-se ácido acético, láctico, metanossulfônico, cítrico e tartárico variando a concentração do ácido, temperatura e tempo de lixiviação na presença ou não de peróxido de hidrogênio. As condições ótimas para melhor seletividade de cobalto foram solução de ácido acético 2 mol L^{-1} , razão sólido:líquido sendo 1:10, à temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 180 min com a adição de H_2O_2 30 % (v/v). A porcentagem de lixiviação máxima alcançada para os metais avaliados, nessas condições, foi 17, 57, 2,5, 10 e 6,5 % (m/m) para Ni, Co, Mn, La e Ce, respectivamente, sendo o fator de seletividade para Co igual a 0,154. A cinética de lixiviação foi mais bem descrita pelo modelo de núcleo não reagido, no qual o processo é controlado pela reação do ácido lixivante através da difusão do filme formado na superfície das partículas de massa negra.

Palavras-chave: Economia circular. Baterias Níquel metal-hidreto. Lixiviação seletiva.

ABSTRACT

SOUZA, Debora Castro, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February 2022. **Green dissolution of nickel-metal-hydride batteries for selective recovery of critical metal.** Adviser: Maria do Carmo Hespanhol. Co-advisors: Helena Isabel Sousa Passos and Nicolas Schaeffer.

Waste nickel-metal hydride (NiMH) batteries are great candidates for urban mining to obtain high economic value and critical metals, as they contain rare earth, cobalt, and nickel. Seeking to explore this secondary source for the reintroduction of these metals in the production chain, this work investigated the potential of application of organic acids for leaching of material from the cathode and anode of NiMH batteries (called black mass). Leaching with organic acids is important from a health and environmental point of view as they are less toxic and are more easily degraded. In addition, as they are less oxidizing than traditional inorganic acids, a certain selectivity can be obtained in the leaching process. In this sense, the experiments were conducted aiming to obtain selective leaching, mainly for the critical metal cobalt, working with low concentrations and more benign acids for health and the environment. A sample of 23 NiMH batteries was initially characterized qualitatively through phase analysis by XRD, together with morphological analysis and elemental mapping by SEM-EDS and then the leaching potential was investigated using acetic, lactic, methanesulfonic acid, citric and tartaric, varying the acid concentration, temperature, and leaching time in the presence or absence of hydrogen peroxide. The optimal conditions for better cobalt selectivity were 2 mol L⁻¹ acetic acid solution, solid: liquid ratio being 1:10, at 25 °C for 180 min with the addition of 30% H₂O₂ (v/v). The percentage of maximum leaching reached for the evaluated metals, under these conditions, was 17, 57, 2.5, 10, and 6.5 % (m/m) for Ni, Co, Mn, La, and Ce, respectively, being the factor of selectivity for Co equal to 0.154. The leaching kinetics was best described by the unreacted core model, in which the process is controlled by the reaction of the leaching acid through the diffusion of the film formed on the surface of the black mass particles.

Keywords: Circular economy. Nickel metal hydride batteries. Selective leaching.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Avanço do sistema econômico linear para o circular.....	15
FIGURA 2 – Estrutura base de uma bateria cilíndrica NiMH.....	16
FIGURA 3 – Grade e sólido residual obtidos após o desmantelamento das baterias NiMH...22	
FIGURA 4 – Sistema para lixiviação dos metais a partir das baterias de NiMH.....	23
FIGURA 5 – Análise MEV-EDS com mapeamento dos elementos constituintes no material gasto da bateria de NiMH.....	26
FIGURA 6 – Difratoograma obtido a partir da análise XRD do pó de resíduos de baterias de NiMH, previamente lavado com água destilada e seco, com a representação do conjunto de picos destacados.....	27
FIGURA 7 – (a) Efeito do ácido na lixiviação de Ni, Co, Mn, La e Ce do pó de resíduos de baterias NiMH pelos ácidos orgânicos (2 mol L^{-1} , 25°C á 180 min com S/L 1:10) em estudo. (b) Fator de seletividade para cobalto estimado a partir da concentração dos metais de transição quantificados.....	29
FIGURA 8 – (a) Efeito da concentração de ácido acético na lixiviação de Ni, Co, Mn, La e Ce do pó de resíduos de baterias NiMH (razão S/L 1:10 á 25°C por 180 min). (b) Fator de seletividade para cobalto estimado a partir da concentração dos metais de transição quantificados.....	32
FIGURA 9 – (a) Efeito da concentração de ácido metanossulfônico na lixiviação de Ni, Co, Mn, La e Ce do pó de resíduos de baterias NiMH (razão S/L 1:10 á 25°C por 180 min). (b) Fator de seletividade para cobalto estimado a partir da concentração dos metais de transição quantificados.....	33
FIGURA 10 – (a) Percentual de lixiviação de Ni, Co, Mn, La e Ce do pó de resíduos de baterias NiMH variando a temperatura de lixiviação com ácido acético (2 mol L^{-1} por 180 min). (b) Fator de seletividade para cobalto estimado a partir da concentração dos metais de transição quantificados.....	34
FIGURA 11 – Variação de cores dos lixiviados de resíduos de baterias NiMH variando a temperatura de lixiviação com ácido acético (2 mol L^{-1} por 180 min)	35
FIGURA 12 – Efeito do tempo de lixiviação para Ni, Co e Mn (ácido acético, 2 mol L^{-1} , S/L 1:10, á 25°C).....	36
FIGURA 13 – Representação da linearidade entre os metais críticos de transição, ao longo do experimento de cinética.....	37
FIGURA 14 – Modelo cinético de núcleo não reagido de lixiviação para (a) níquel, (b) manganês e (c) cobalto, á 25°C	38

FIGURA 15 – Efeito da presença de agente redutor (H_2O_2 30% v/v) nas lixiviações de Ni, Co, Mn, La e Ce com ácido acético (razão S/L 1:10, 2 mol L^{-1} á 25°C por 180 min)39

FIGURA 16 – Proposta de lixiviação sequencial de resíduos de baterias NiMH, a partir dos parâmetros otimizados e com a implementação da reciclagem do solvente após o processo..40

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Revisão literária de trabalhos que utilizaram ácidos orgânicos como agente lixiviante para amostras de resíduos de baterias NiMH.....	18
TABELA 2 – Propriedades e estrutura química referente aos ácidos orgânicos avaliados neste trabalho.....	21
TABELA 3 – Composição de elementos metálicos lixiviados de resíduos de baterias NiMH com água régia.....	27
TABELA 4 – Parâmetros otimizados para a lixiviação de resíduos de baterias NiMH nas condições ótimas.....	39

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1. Metais Críticos, mineração urbana e economia circular	13
1.2. Baterias níquel-metal-hidreto	15
1.3. Recuperação de metais críticos a partir de resíduos de baterias NiMH.....	16
1.4. Emprego de ácidos orgânicos no processo de lixiviação.....	18
2. OBJETIVOS.....	20
2.1. Objetivo geral	20
2.2. Objetivos específicos	20
3. MATERIAIS E MÉTODO.....	21
3.1. Materiais	21
3.2. Pré tratamento e caracterização das baterias NiMH	22
3.3. Processo de lixiviação.....	23
3.4. Quantificação dos metais no lixiviado.....	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1. Caracterização qualitativa da massa negra de resíduos de baterias NiMH.....	26
4.2. Efeito da natureza do ácido orgânico na etapa de lixiviação	28
4.3. Efeito da concentração do ácido lixiviante	31
4.4. Efeito da temperatura.....	34
4.5. Estudo Cinético.....	35
4.6. Aplicação das condições ótimas	38
4.7. Proposta de trabalho futuro – Lixiviação sequencial.....	40
5. CONCLUSÃO	42
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
7. ANEXO A.....	48

1. INTRODUÇÃO

O aumento na produção de equipamentos eletroeletrônicos e na geração de baterias de NiMH esgotadas nos últimos anos, têm resultado em amplo debate da sociedade a nível nacional e internacional sobre a quantidade de resíduos ricos em metais, principalmente pelo fato de alguns destes possuírem alto valor econômico, como cobalto, níquel e também elementos como lantânio, cério, praseodímio, conhecidos como elementos de terras raras (REEs). Dentre os elementos de transição, o cobalto se destaca pois o seu preço chega a ser 7 vezes superior ao do níquel ^[1,2], enquanto os REEs possuem alto valor econômico por serem extremamente reativos, especialmente quando encontram-se em contato com os gases atmosféricos, formando compostos muito estáveis que dificultam sua obtenção com elevada pureza ^[3].

Alguns autores ^[2-4], relatam a acentuada semelhança de comportamento físico e químico entre os metais de transição e entre os REEs, o que dificulta muito a separação destes, levando a necessidade de desenvolver métodos, que possibilitem a separação e recuperação destes metais em resíduos de baterias. O grande problema encontrado em muitos métodos de obtenção desses metais a partir dos resíduos eletrônicos, é o uso de substâncias agressivas ao meio ambiente, levando a produção de novos resíduos que muitas das vezes, necessitam de uma etapa seguinte para trata-los antes de serem descartados, inviabilizando o processo de recuperação dos metais ^[5-7]. A literatura reporta alguns trabalhos ^[5-11] que propõem o uso de ácidos orgânicos, como ácido acético, cítrico, oxálico, aspártico e metanossulfônico, em processos de lixiviação e biolixiviação de metais a partir de resíduos de baterias (NiMH, Ni-Cd e íon-Li), com a intenção de reduzir a poluição causada pelo uso com ácidos inorgânicos.

1.1. Metais Críticos, mineração urbana e economia circular

Com o crescimento populacional e o desenvolvimento de novas tecnologias, principalmente aquelas alimentadas por baterias níquel-metal-hidreto (NiMH) e íons lítio (íon-Li), como veículos elétricos, tablets, notebooks, dentre outros dispositivos eletrônicos, há um aumento na demanda industrial por metais, como por exemplo níquel, cobalto e terras raras (REE, do inglês “Rare Earth Elements”), tornando-os cada vez mais escassos na natureza. Estes fatores, levaram a classificar tais metais como metais críticos ^[12]. O conceito de metais críticos está associado àqueles de suma importância para as tecnologias emergentes

e que possuem reservas pequenas em comparação com os metais considerados não-críticos, porém essa classificação depende do consumo/disponibilidade e interesse regional ^[13].

O conceito de criticalidade adotado no Brasil, é semelhante ao que é considerado pelos especialistas da União Europeia, onde a matéria-prima é considerada crítica quando os riscos de pouca oferta, bem como seus impactos sobre a economia, são mais altos quando comparados com a maioria das outras matérias-primas. Segundo a Comissão Europeia, o conceito de criticalidade está associado a três fatores principais: sua ligação à indústria, a tecnologia moderna e ao meio ambiente. Dentre os 20 metais destacados como críticos pela Comissão Europeia no ano de 2020, cobalto e elementos de terras raras estão inclusos como metais críticos, além do níquel, que está sendo monitorado pela mesma razão, tendo em vista os desenvolvimentos relacionados à sua demanda ^[14].

A mineração global de metais críticos está com seu crescimento avaliado de forma que duplique entre 2010 e 2030, seguindo o crescimento econômico previsto pela Comissão Europeia, 2018. Em 2020, a Comissão Europeia realizou uma avaliação de 83 matérias-primas e destacou 30 elementos em nível crítico, com base em sua demanda econômica e futuros riscos de abastecimento ^[14].

A mineração urbana é uma forma eficiente de reintroduzir metais críticos à economia, prevenindo sua escassez. A recuperação destes metais de fontes secundárias, como por exemplos resíduos eletrônicos que possuem grandes concentrações desses metais, possibilita o retorno destes para a cadeia produtiva ^[15], além de reduzir os impactos ambientais e a intensidade energética do fornecimento de materiais ^[16]. Diferente de outras matérias-primas, como os combustíveis fósseis e alimentos, os metais podem ser reutilizados diversas vezes, desde que não se encontre em ambientes inviáveis para a sua recuperação por razões técnico-econômicas.

Os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (WEEE, do inglês “Waste Electrical and Electronic Equipment”) possuem grandes quantidades de metais críticos fazendo com que, em seu fim de vida útil, sejam um exemplo de fontes secundárias se tornando sublimes candidatas à mineração urbana, como por exemplo, as baterias de NiMH^[17,18]. A economia circular, desempenha um papel importante no gerenciamento de resíduos, pois assegura a redução de impactos ambientais a partir da recuperação de metais críticos de WEEE, enquanto o fluxo linear exige que a extração de matéria-prima seja proveniente de fontes primárias. A Figura 1 representa a evolução do sistema econômico desde uma economia linear para uma economia circular ^[16-19].



Figura 1. Avanço do sistema econômico linear para o circular ^[20]

Ao se tratar de WEEE, o processo de reciclagem se resume em coleta dos materiais, seguido pelo pré-processamento para a recuperação dos materiais de forma manual e/ou mecânica. Em seguida ocorre o fim do processamento pela recuperação de materiais através de processo químico, físico e/ou metalúrgico, garantindo a recuperação de metais com pureza suficiente para substituírem metais primários como matéria-prima para a cadeia produtiva ^[16].

1.2. Baterias níquel-metal-hidreto

A principal aplicação de baterias NiMH está na produção de veículos elétricos híbridos, porém, os avanços tecnológicos e a crescente demanda na produção, resultaram no aumento de resíduos eletrônicos, incluindo assim, grandes quantidades de baterias NiMH gastas ^[21]. As baterias NiMH foram inseridas no mercado como dispositivos de armazenamento de energia sólidos para substituir as baterias de níquel-cádmio (Ni-Cd) ^[21]. Estas baterias são comumente utilizadas devido à sua alta densidade energética, oferecendo maior desempenho eletroquímico, além de ser composta por metais menos tóxicos se comparadas às baterias de chumbo-ácido e níquel-cádmio ^[22].

Os WEEE são considerados como fontes secundárias para a recuperação de metais críticos tornando-os importantes para a mineração urbana e devem ser tratados adequadamente, reduzindo o seu impacto quando lançados para o meio ambiente ^[23]. As baterias de NiMH são comuns no mercado secundário de baterias (recarregáveis), sendo favorecidas como produtos versáteis, devido à sua estabilidade (linearidade nos ciclos de carga e descarga), ampla gama de aplicações (veículos elétricos híbridos, equipamentos elétricos, câmeras digitais, dispositivos médicos, etc.), flexibilidade de design (varia de ~30mAh a ~200 Ah) e recurso de baixa manutenção ^[24].

A estrutura de uma bateria NiMH se resume em um cátodo, ânodo, eletrólito,

separadores, válvula e isolante, sendo todos envolvidos por uma espécie de “cilindro de aço”, conforme representado na Figura 2. O cátodo é composto por níquel metálico revestido com solução de NaOH ou KOH (resultando em $\text{Ni}(\text{OH})_2$), enquanto o ânodo é constituído por uma liga metálica formada por metais de transição, incluindo Ni, Co, Mn, Al e REE, sendo eles Ce, La e Nd e pequenas quantidades de Pr, onde a liga metálica é comumente conhecida como *mischmetal*^[25-29].

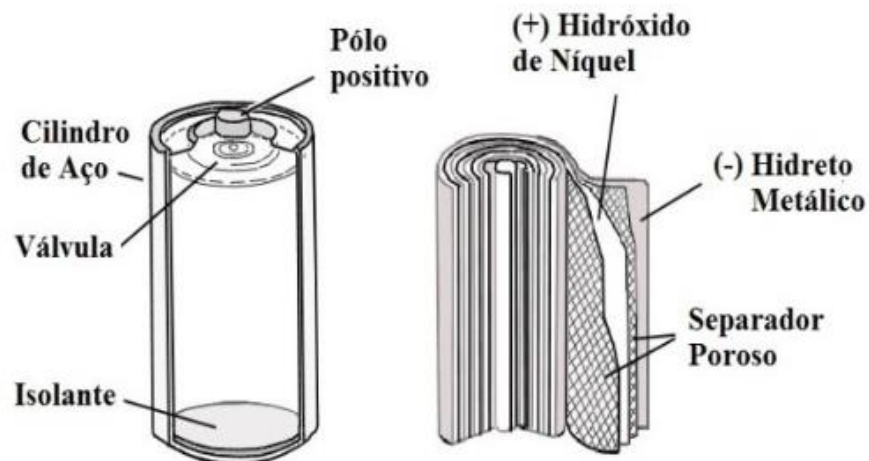


Figura 2. Estrutura base de uma bateria cilíndrica NiMH ^[30]

Baterias de NiMH possuem grandes concentrações de Ni, elemento vital para as plantas, porém quando lançado ao solo em altas concentrações é absorvido na forma de cátion Ni^{2+} , se tornando um elemento fitotóxico. O cobalto também é encontrado em grandes quantidades nos resíduos, e se torna tóxico por inalação, ingestão e contato com elevadas concentrações ^[31]. Para além dos efeitos que este elemento provoca na natureza, é considerado um metal valioso devido ao seu custo elevado ^[32].

Relativamente às REE, estima-se que a demanda por REE, principalmente praseodímio, neodímio e disprosio, aumentará nos próximos anos dada a sua aplicação como parte de ímãs fortes para diferentes usos ^[33]. Desta forma torna-se evidente a necessidade de recuperar e reciclar matérias-primas a partir de fontes secundárias como as baterias de NiMH, em linha com os princípios da economia circular.

1.3. Recuperação de metais críticos a partir de resíduos de baterias NiMH

Os resíduos de baterias NiMH são de grande importância para a recuperação de cobalto e REE ^[25]. A partir do processamento mecânico ou termomecânico (moagem, segregação,

fundição, etc), ocorre a separação da matéria bruta da matéria valiosa, conhecida por “massa negra”, a qual possui uma composição elementar de 5-15 % (m/m) de REE, 2-6 % (m/m) de Co, além de 29-51 % (m/m) de Ni, 1-8 % (m/m) Zn e 2-8 % (m/m) de Mn^[26-28].

A recuperação de metais críticos a partir dos resíduos de baterias NiMH, se destaca preferencialmente por processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos ^[34]. Os processos pirometalúrgicos requerem menos tempo, porém uma alta demanda de energia, pois trabalham com o mecanismo de fundição dos metais, ocasionando impactos ambientais por meio da emissão de gases tóxicos proveniente dos metais. Por outro lado, os processos hidrometalúrgicos se fundamentam em promover a dissolução dos metais presentes em resíduos sólidos, seguido por uma extração e separação. Esta metodologia é considerada mais flexível e versátil, pelo baixo custo e praticidade ^[35].

A recuperação hidrometalúrgica se inicia a partir de um pré-tratamento mecânico dos resíduos de baterias, a fim de expor os materiais ativos, seguindo para a separação magnética dos elementos ferrosos e por tamanho dos sólidos gerados. A recuperação completa dos metais ocorre por meio da dissolução do material, tipicamente via lixiviação ácida, processo responsável pela extração dos íons metálicos do resíduo, seguido de diferentes métodos para separação dos mesmos, destacando-se a extração por solvente e a precipitação de sais de sulfato duplo de terras raras e sódio hidratado ^[33-36].

A hidrometalurgia vem sendo estudada, devido à sua praticidade de se testar em escala de laboratório e baixa demanda energética, em comparação ao processo pirometalúrgico. Porém, a hidrometalurgia requer o uso de soluções ácidas inorgânicas para a etapa de lixiviação e solventes para a etapa de separação dos metais. Os ácidos inorgânicos tipicamente utilizados, como ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico, apresentam elevados impactos ambientais. Assim, surge a necessidade de investigar novas formas de lixiviação que sejam eficientes, verdes e de baixo custo para posterior separação e recuperação de metais críticos em conformidade com os Princípios da Química Verde ^[37].

1.4. Emprego de ácidos orgânicos no processo de lixiviação

Tipicamente ácidos inorgânicos são utilizados como agentes lixiviantes, (H_2SO_4 , HCl e HNO_3) porque são de baixo custo e eficientes para a lixiviação de metais. Porém, eles oferecem riscos à saúde e ambientais, por exemplo, devido à emissão de gases tóxicos como NO_x , SO_x e Cl_2 . Para além disso, o uso de ácidos inorgânicos obriga à necessidade de tratamento especial dos efluentes ácidos no final do processo antes de serem descartados [5]. Devido a alta toxicidade de alguns desses ácidos, surgiram alguns trabalhos propondo a utilização de ácidos orgânicos para a lixiviação de baterias NiMH, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Revisão literária de trabalhos que utilizaram ácidos orgânicos como agente lixivante para amostras de resíduos de baterias NiMH

Referência	Solução de Ácido Orgânico lixivante	Temperatura (°C)	Etapa de lixiviação	Razão sólido: líquido	Resultado
Marins, AAL et.al, (2020) [21]	Ácido oxálico (1,0 mol L ⁻¹)	80	30 mL de lixivante foi adicionado gota a gota sob agitação vigorosa. Uma poliesterificação iniciada pela adição de 2 mL de etilenoglicol ao lixiviado sob agitação constante por 24 h.	1:30 (g:mL)	O precursor cerâmico era composto por 60,1% NiC ₂ O ₄ · 2H ₂ O, 14,8% Pr ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 10H ₂ O, 15,3% La ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 10H ₂ O, e 9,9% Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 10H ₂ O.
Marins, AAL et.al, (2020) [38]	Ácido fórmico (1,0 mol L ⁻¹)	77	O ácido foi adicionado gota a gota sob agitação intensa por 24 h.	1:50 (g:mL)	Os óxidos formados pela decomposição térmica dos formatos Ni e RE a 1373 K foram compostos principalmente por NiO (77,6%) e Pr ₂ O ₃ (96,6%), respectivamente.
Colmenares, A, Z., et al. (2018) [39]	Ácido Acético 5,0% (v/v)	Ambiente (20~ 25)	600 min	5:100 (g:mL)	Anodo (2,0% Co/ 0,2% Fe/ 1,0% K/ 9,6% La/ 0,9% Mn/ 0,6% Na/ 17,6% Ni/ 0,1% Zn) Catodo (1,8% Co/ 2,8% K/ 1,0% Na/ 30,0% Ni/ 1,5% Zn).

Os ácidos orgânicos vêm sendo testados como uma alternativa para minimizar a poluição causada pelo tratamento de resíduos com ácidos inorgânicos, estes podem mediar a mobilização de metais de materiais sólidos via complexação e/ou dissolução promovida por prótons ^[6,7]. Apesar de existirem alguns trabalhos relatando o uso de ácidos orgânicos para a lixiviação de alguns WEEE, ainda é incipiente a utilização de tais ácidos para a lixiviação de metais a partir de WEEE, sendo necessário ampliar os conhecimentos neste assunto. Por isso, neste trabalho investigou-se a potencial aplicação de ácidos orgânicos para a lixiviação de metais a partir de resíduos de baterias NiMH, visando a recuperação de metais críticos.

Os experimentos de dissolução foram conduzidos com o objetivo de propiciar uma lixiviação seletiva dos metais usando baixas concentrações de soluções de ácidos orgânicos mais benignos para a saúde e o meio ambiente. Os ácidos orgânicos investigados foram o ácido acético, láctico, cítrico, tartárico e metanossulfônico por apresentarem baixa volatilidade e toxicidade, assim como alta biodegradabilidade ^[40]. Além disso, eles possuem propriedades distintas possibilitando diferentes interações deles com os íons metálicos a serem extraídos dos resíduos de baterias NiMH, permitindo uma lixiviação seletiva. A concentração do ácido, temperatura e tempo de lixiviação foram investigados afim de obter a melhor condição de lixiviação seletiva.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Propor uma nova metodologia eficiente e de acordo com os princípios da química verde, para a lixiviação de metais críticos como o Co e REE, e outros elementos de elevado interesse econômico (Ni) contidos em resíduos de baterias NiMH utilizando soluções aquosas de ácidos orgânicos alternativos aos convencionais.

2.2. Objetivos específicos

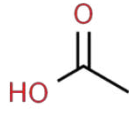
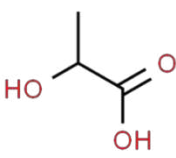
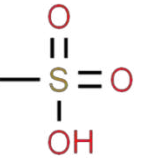
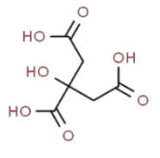
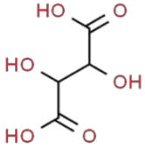
- Caracterização qualitativa e quantitativa de resíduos de baterias NiMH;
- Investigação do uso dos ácidos orgânicos acético, láctico, metanossulfônico, cítrico e tartárico para a lixiviação seletiva de metais de interesse (Co, Ni, Mn e REE) de resíduos de baterias NiMH;
- Otimização do processo de lixiviação, nomeadamente concentração do ácido, temperatura e tempo de lixiviação, para a recuperação seletiva de Co de resíduos de baterias NiMH;
- Estudo da cinética de lixiviação.

3. MATERIAIS E MÉTODO

3.1. Materiais

As baterias em estudo neste trabalho são do tipo NiMH (2800 mAh AA 1,2 V) marca Bat FLEX Baterias – ME. As soluções ácidas utilizadas para a lixiviação, foram preparadas a partir da diluição em água deionizada dos seguintes ácidos: ácido acético glacial 99,7 % (m/m) (Vetec), ácido láctico 88 % (m/m) (Vetec), ácido metanossulfônico 99,5 % (m/m) (Êxodo Científica), ácido cítrico 99,5 % (m/m) (Sigma-Aldrich) e ácido tartárico 99,0 % (m/m) (Synth). As estruturas químicas e algumas propriedades dos ácidos avaliados neste trabalho estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades e estrutura química referente aos ácidos orgânicos avaliados neste trabalho

Propriedade Química	Ácido Acético	Ácido Láctico	Ácido Metanossulfônico	Ácido Cítrico	Ácido Tartárico
Nomenclatura IUPAC	Ácido Etanoico	Ácido 2-hidroxi-propanoico	Ácido Metanossulfônico	Ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico	Ácido 2,3-dihidroxi-butanodióico
Fórmula Química	C ₂ H ₄ O ₂	C ₃ H ₆ O ₃	CH ₃ O ₃ S	C ₆ H ₈ O ₇	C ₄ H ₆ O ₆
Massa Molar (g mol ⁻¹)	60,052	90,08	90,106	192,124	150,087
Estrutura Química					
Densidade (g cm ⁻³)	1,05	1,20	1,48	1,66	1,79
Constante(s) de dissociação	1,8 x 10 ⁻⁵	1,4 x 10 ⁻⁴		K _{a1} : 7,4x10 ⁻⁴ K _{a2} : 1,7x10 ⁻⁵ K _{a3} : 4,0x10 ⁻⁷	K _{a1} : 1,0x10 ⁻³ K _{a2} : 4,6x10 ⁻⁵
Ponto de fusão (°C)	16,6	16,8	17-19	153	171-174
Ponto de ebulição (°C)	118	122	167	310	275

As soluções padrões de Ni, Co, Mn, La e Ce (10 000 mg L⁻¹) utilizadas na confecção das curvas de analíticas, foram adquiridos na Sigma-Aldrich. O ácido nítrico 65 % (m/m) foi adquirido da Fmaia. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (resistividade de 18,2 MΩ cm⁻¹ a 25°C) obtida a partir de um sistema de purificação de água Milli-Q[®].

3.2. Pré tratamento e caracterização das baterias NiMH

Um total de 23 baterias de NiMH foram inicialmente descarregadas em circuito, com o auxílio de uma solução aquosa de NaCl 5,0 % (m/v). Em seguida as baterias foram desmanteladas manualmente e divididas em seus componentes: cascas de plástico e metálica, polímero, grade metálica e eletrodos. A grade foi separada do material em pó (eletrodos) que foi submetido a pulverização, conforme demonstrado na Figura 3.



Figura 3. Foto das grades e sólido residual obtidos após o desmantelamento das baterias NiMH

Uma vez que o eletrólito é solúvel em água, realizou-se uma lavagem considerando o pH como um indicador para a remoção do mesmo. O sólido proveniente da mistura de parte do ânodo e cátodo foi então lavado sob agitação constante com água deionizada por 2h, mantendo-se a temperatura de lavagem a 40 °C, visto que os REEs são solúveis em temperaturas mais baixas. A proporção de água deionizada utilizada foi três vezes maior em relação a massa do sólido e ao final de cada lavagem, o pH do resíduo líquido foi monitorado [41]. Enquanto o resíduo de lavagem apresentava o pH maior que 8,50 nova lavagem da amostra era realizada para garantir a remoção completa do eletrólito. Após obtenção de valor constante de pH da água de lavagem, em 8,34, a amostra foi filtrada e o sólido obtido foi seco em estufa a 110 °C por aproximadamente 2h e encaminhada para análise.

O material foi caracterizado via: (i) Difração de Raios-X de pó (XRD), utilizando um difratômetro de raios-X Shimadzu modelo XRD-6000 com emprego de radiação Cu K α 1 ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), 40 kV, 40 mA, faixa de varredura 2θ de 2 a 70°, e com um passo de varredura de

0,02 s⁻¹; (ii) Espectrometria de Raios-x por Dispersão de Energia acoplado à Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM-EDS), utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM-6010LA, com magnificação de 30-300.000x, tensão de aceleração de 0,5-20 kV, canhão de elétrons com filamento de tungstênio e equipado com um detector do tipo Silicon Drift com resolução de 0,133 keV.

3.3. Processo de lixiviação

A lixiviação foi realizada com o pó da bateria NiMH previamente lavado e seco. Utilizou-se como um sistema em refluxo constituído por um balão de 2 ou 3 bocas, acoplado a um condensador de bolas, mantido sob agitação magnética constante de 400 rpm (agitador magnético com aquecimento plataforma em cerâmica Ika, modelo CMAG-HS7) e termostatizado a 25°C por recirculação de água destilada com o auxílio de um banho ultratermostatizado MA-184, Marconi (Figura 4).

Foi adicionado ao balão uma massa apropriada do pó de bateria NiMH pesada com o auxílio de uma balança analítica (Shimadzu, modelo AY220) e um volume apropriado de solução de ácido, sempre mantendo a razão sólido/líquido 1:10. Em seguida, o balão foi acoplado ao condensador na boca central e as bocas laterais foram tampadas com uma tampa de vidro, quando era o caso, e a outra com um suporte de borracha com o termômetro inserido. Depois, a mistura foi agitada durante o tempo desejado (2,5 a 360 min) à temperatura desejada (25, 40, 60 e 90 °C) com ou sem adição de 200 µL de água oxigenada 30 % (v/v). Após o tempo de lixiviação requerido, o lixiviado obtido foi filtrado com filtro seringa de PVDF 0,45 µm para a separação da massa negra residual da solução de lixiviação (chamado lixiviado). Finalmente, o lixiviado seguiu para ser analisado quanto ao teor de metais.



Figura 4. Sistema para lixiviação dos metais a partir das baterias de NiMH

3.4. Quantificação dos metais no lixiviado

Os metais Ni, Co, Mn, La e Ce foram determinados por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma induzido por Micro ondas (MP-AES, Agilent Technologies 4100, Austrália) equipado com um amostrador automático SPS-3 (Agilent Technologies) nebulizador concêntrico modelo OneNeb, câmara de pulverização ciclônica de passagem dupla e uma tocha de plasma desmontável de quartzo com um tubo injetor central e com diâmetro interno de 2,0 mm. Para a determinação dos metais foram escolhidas linhas de emissão, após ampla investigação, para que se obtivesse faixa linear, limite de quantificação, precisão e exatidão adequados. As linhas de emissão para Ni, Co, Mn, La e Ce foram 341,416, 340,512, 403,076, 394,910 e 446,021 nm, respectivamente. O espectro de fundo da amostra foi registrado a partir da solução de HNO₃ 1,0 % (v/v) utilizada para o preparo das curvas analíticas. No software do MP-AES, foi selecionado manualmente a posição dos picos de cada metal e este foi usado como sinal analítico para a obtenção dos dados da curva analítica.

Para a determinação dos metais o lixiviado obtido foi diluído adequadamente e reservado para posterior análise no MP-AES. Já as soluções de referência, utilizadas para a construção da curva analítica, foram preparadas a partir de diluições de soluções padrões estoque monoelementar de Ni, Co, Mn, La e Ce. Para a quantificação dos metais no lixiviado foi utilizado o método de adição padrão, onde as concentrações finais das soluções de referências para obtenção da curva analítica variaram de acordo com as melhores faixas dinâmicas para cada metal. No Apêndice A estão detalhados os procedimentos efetuados para a otimização deste método de quantificação e identificação da curva analítica mais adequada.

As condições operacionais do instrumento foram configuradas para as análises de acordo com as recomendações do fabricante, com potência de 1,0 kW e frequência de 2,45° GHz, enquanto a bomba peristáltica operou a uma velocidade de 10 rpm para estabilizar o plasma (15 s) e para a limpeza 80 rpm entre amostras (30 s) com solução de HNO₃ 1,0 % (v/v). Em todas as análises, a pressão do gás de nebulização e a posição da janela de visualização, foram otimizadas com o auxílio do software (MP EXPERT) utilizando-se os próprios pontos da curva analítica, para cada comprimento de onda, sempre antes de cada análise.

Para a análise sobre os metais de transição após a realização dos experimentos de cinética, as quantificações foram realizadas por Espectrometria de Absorção Atômica com

Chama (FAAS), utilizando os seguintes comprimentos de onda 232,000, 240,700 e 279,500 nm para Ni, Co e Mn, respectivamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização qualitativa da massa negra de resíduos de baterias NiMH

A partir da caracterização da amostra é possível estimar sua composição por meio de diferentes técnicas que se diferenciam em qualitativa e semi-quantitativa, dessa forma após a abertura de 23 baterias de NiMH foi possível obter cerca de 207 g de massa negra. O material foi caracterizado através da análise de fase por XRD, junto a análise morfológica e ao mapeamento elementar por SEM-EDS.

A Figura 5 mostra as imagens de SEM-EDS, sendo possível identificar, que grande parte da massa negra era constituída por partículas esféricas (10-20 μ m). Além disso, o mapeamento elementar por EDS reporta a presença de níquel metálico em sua maior parte da composição, seguido de lantânio, cobalto, além de outras partículas metálicas, óxidos e carbono.

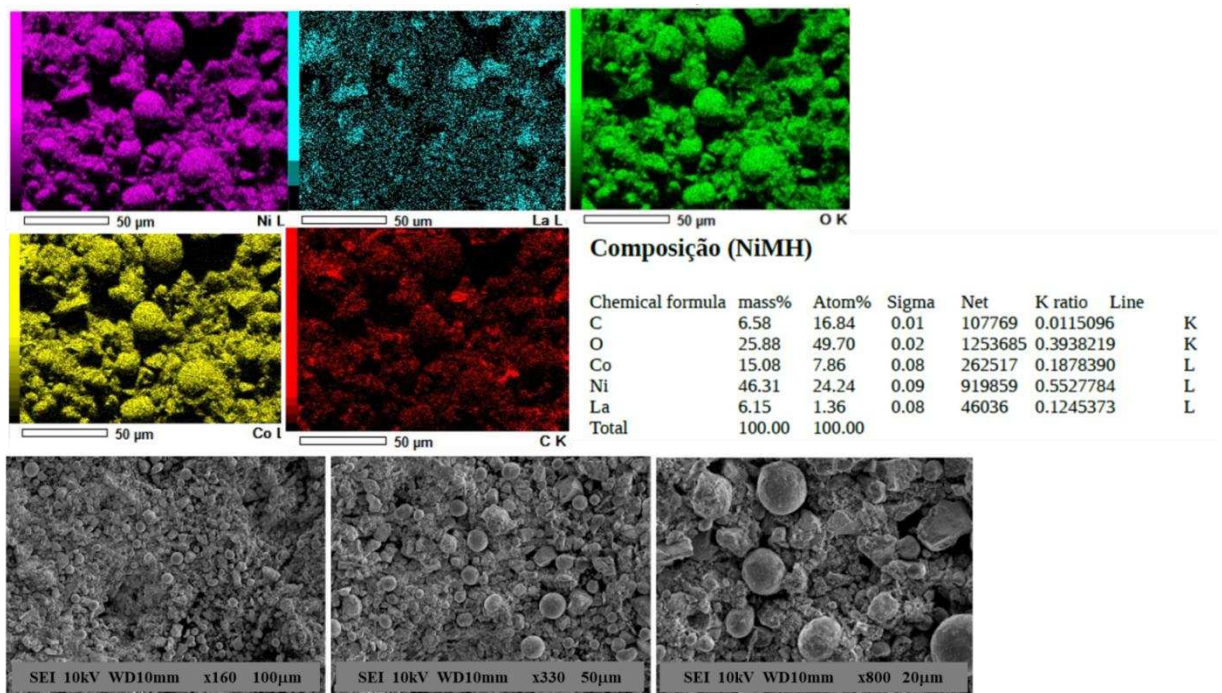


Figura 5. Análise MEV-EDS com mapeamento dos elementos constituintes no material gasto da bateria de NiMH.

De acordo com o difratograma obtido, mostrado na Figura 6, os picos de difração 2 θ localizados podem ser atribuídos aos planos de cristal de La_2Ni_7 , LaNi_5 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e Ni metálico. Estas estruturas coincidem com as estruturas reportadas na literatura [42]. Para além disso, Lie e Liu comentaram que as ligas metálicas que possuem REE em sua composição, são consideradas muito estáveis e insolúveis a temperatura ambiente, mesmo em solução altamente ácida, enquanto os demais compostos são facilmente solúveis em meio ácido [42].

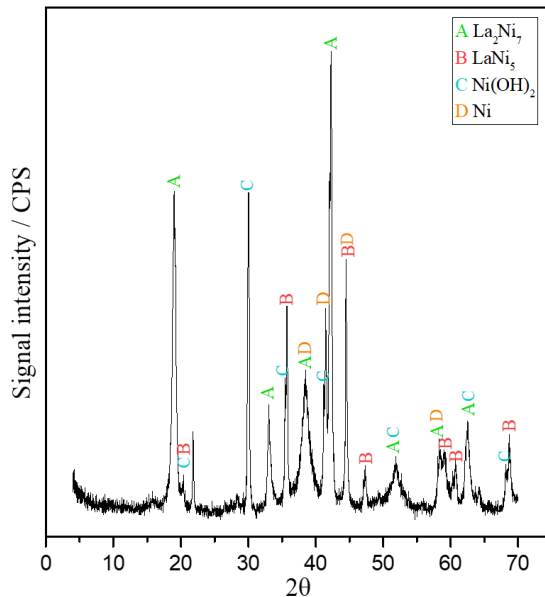


Figura 6. Difratograma obtido a partir da análise XRD do pó de resíduos de baterias de NiMH, previamente lavado com água destilada e seco, com a representação do conjunto de picos destacados.

A dissolução completa da massa negra de baterias NiMH que foi realizada com água régia (1 parte de HNO_3 concentrado para 3 partes de HCl concentrado), conforme reportado anteriormente na literatura [28]. O lixiviado a partir da dissolução com água régia foi analisado no MP-AES para determinação dos metais. A Tabela 3 mostra as concentrações dos metais Ni, Co, Mn, La e Ce presente na massa negra.

Tabela 3. Composição do lixiviado de resíduos de baterias NiMH com água régia

metal	concentração / % (m/m)
Ce	4,20
La	11,3
Ni	53,5
Co	3,00
Mn	3,06

Inicialmente foi realizada uma análise semi-quantitativa utilizando a técnica de XRD, a qual determinou a presença de ligas metálicas contendo Ni, Co e La. Dados da literatura mostram que nessas amostras também costuma-se encontrar Ce e Mn [43]. Por isso, investigou-se a presença dessas espécies pela técnica MP-AES. Os resultados obtidos confirmam a presença dos metais críticos Ni, Co e La correspondentes as informações determinadas qualitativamente neste trabalho pelo mapeamento elementar, assim como a presença de Ce e Mn. A concordância com os resultados encontrados na literatura é de grande importância para

este trabalho, uma vez que se utilizou uma técnica analítica não consolidada para análises de amostras cujas matrizes são complexas, como é o caso da amostra aqui investigada.

4.2. Efeito da natureza do ácido orgânico na etapa de lixiviação

O efeito da natureza do ácido orgânico sob a eficiência de lixiviação de Ni, Co, Mn, La e Ce a partir da massa negra foi avaliada tomando-se como base os teores de metal encontrados através da dissolução completa da massa negra com água régia. Uma vez que o Co é o metal de maior interesse neste estudo, considerando seu fator crítico, e que a separação dos metais de transição é a das mais difíceis de se realizar ^[34]. A partir dos resultados obtidos, foi avaliada a porcentagem de Co lixiviada e sua seletividade em função da concentração dos demais metais de transição estudados (Ni e Mn).

O procedimento de lixiviação foi conduzido utilizando soluções 2,0 mol L⁻¹ de ácido acético, láctico, metanossulfônico, cítrico e tartárico, razão S/L 1:10, durante 180 min a 25 °C. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 7(a). A porcentagem de lixiviação foi calculada a partir da razão entre a concentração do metal lixiviado ($[M_{lix}] / \text{mol kg}^{-1}$) pela concentração da dissolução completa ($[M_t] / \text{mol kg}^{-1}$) realizada com água régia, multiplicado por 100 %, conforme representado na Eq. (1). Todas as análises quantitativas foram realizadas em triplicatas e suas estimativas de desvio padrão foram calculadas. O fator de seletividade (FS) para o Co representado na Figura 7 (b) foi estimado através da razão da concentração de Co lixiviado (mol kg^{-1}) pelo somatório das concentrações dos metais de transição em estudo (Co, Ni e Mn) conforme demonstrado na Eq. (2).

Eq. (1):

$$\% \text{ Lixiviação} = \frac{[M_{lix}]}{[M_t]} \times 100\%$$

Eq. (2):

$$FS = \frac{[Co]}{[Co]+[Ni]+[Mn]}$$

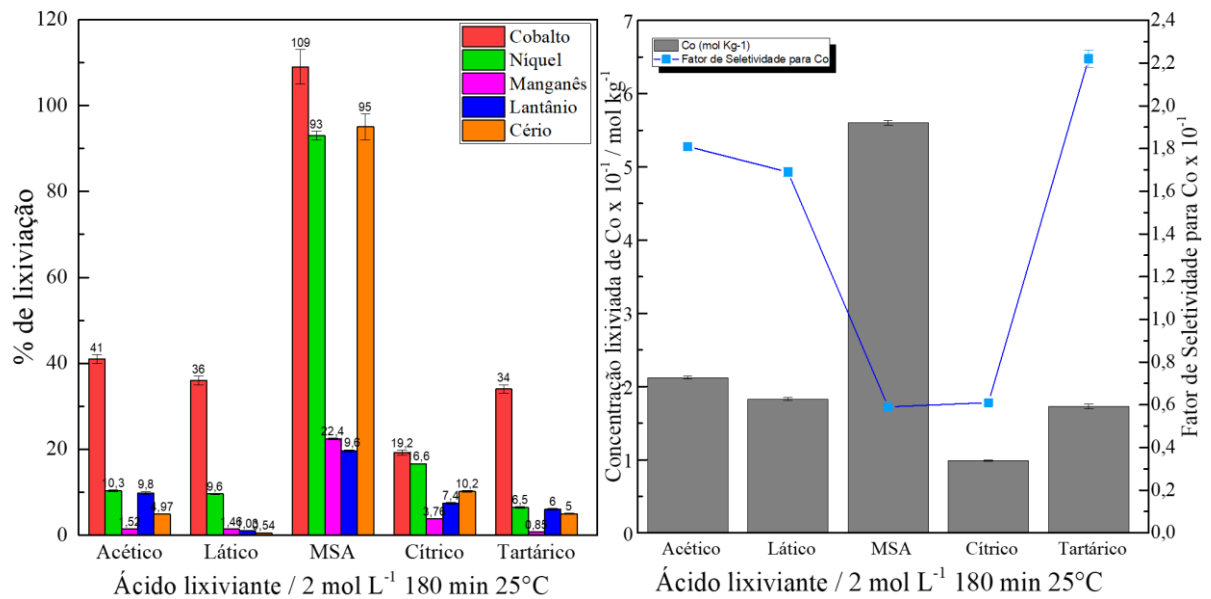


Figura 7. (a) Efeito do ácido na lixiviação de Ni, Co, Mn, La e Ce do pó de resíduos de baterias NiMH pelos ácidos orgânicos ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$, 25°C à 180 min com S/L 1:10) em estudo. (b) Fator de seletividade para cobalto estimado a partir da concentração dos metais de transição quantificados.

Todos os ácidos orgânicos estudados apresentam capacidade para lixiviar minimamente os metais a partir da massa negra de baterias de NiMH. No entanto, é possível observar diferenças na eficiência da lixiviação, bem como na seletividade para cobalto dos diferentes ácidos. Tal como seria esperado, tendo em conta resultados publicados na literatura [44], o ácido metanossulfônico apresenta uma elevada capacidade para extrair a maioria dos metais. Co, Ni e Ce foram 109, 93 e 95 % lixiviados, respectivamente, enquanto Mn e La foram apenas 22,4 e 9,6 % lixiviados respectivamente. O MSA é um ácido orgânico tão forte ($\text{pK}_a = -1,19$) quanto ácidos inorgânicos como o HNO_3 ($\text{pK}_a = -1,3$) e mais forte que os ácidos: acético ($\text{pK}_a = 4,74$), láctico ($\text{pK}_a = 3,85$), cítrico ($\text{pK}_a = 3,14$) e tartárico ($\text{pK}_a = 3,00$). Por isso, o MSA favorece a lixiviação dos metais a partir da massa negra. No entanto, podemos considerar que o fator de seletividade para o Co em relação ao restante dos metais de transição, é significativamente baixo quando MSA é empregado na lixiviação, isso porque o fator de seletividade está associado diretamente a concentração do metal de interesse e este trabalho busca obter o máximo de lixiviação do Co em relação aos demais metais de transição, sendo assim, quanto maior for o fator de seletividade obtido a partir das condições estudadas, mais favorável será o processo de recuperação do Co em relação aos demais.

Relativamente aos demais ácidos estudados, quando considerando apenas a porcentagem de cobalto lixiviado temos a seguinte ordem em termos de eficiência de

lixiviação: ácido acético (41%) > ácido láctico (36 %) > ácido tartárico (34 %) > ácido cítrico (19,2 %). Por outro lado, a seletividade considerada para os metais de transição (Ni, Co e Mn) segue a seguinte tendência: ácido tartárico ($0,222 \pm 0,004$) > ácido acético ($0,181 \pm 0,002$) > ácido láctico ($0,169 \pm 0,002$) > ácido metanossulfônico ($0,0591 \pm 0,0003$) > ácido cítrico ($0,061 \pm 0,001$). Se a seletividade fosse estimada a partir da concentração não só dos elementos de transição, mas incluísse os REEs, seguiria a mesma tendência: ácido tartárico ($0,205 \pm 0,004$) > ácido acético ($0,167 \pm 0,003$) > ácido láctico ($0,163 \pm 0,002$) > ácido metanossulfônico ($0,054 \pm 0,001$) > ácido cítrico ($0,058 \pm 0,001$).

A eficiência de lixiviação de cada ácido está associada aos valores de pKa dos ácidos, bem como a formação de complexos entre as espécies provenientes dos ácidos com os respectivos metais. O MSA e o ácido cítrico mostraram menor seletividade para cobalto porque as constantes de formação desses ácidos com os metais investigado são altas e próximas uma das outras. Por outro lado, os ácidos tartárico, acético e láctico apresentam seletividade semelhante ($\approx 0,2$) e maior que os outros ácidos para cobalto. Entretanto, observa-se que o valor do fator de seletividade não é tão alto, pois todos os metais formam complexo em algum grau com esses ácidos.

Considerando a lixiviação em larga escala e tendo em conta as propriedades físico-químicas dos ácidos tartárico, acético e láctico (conferir Tabela 1), o ácido acético aparenta ser a opção mais interessante, principalmente por possuir preço mais acessível (\$0.69/kg, contra \$0.88/kg e 4.40/kg para o ácido láctico e tartárico, respectivamente). Além disso, o ácido acético apresenta baixa toxicidade (LD_{50} (oral, rat) = 3310 mg kg^{-1})^[45]. Em relação as propriedades, o ácido acético é líquido à temperatura ambiente, o que facilita sua manipulação, sendo que sua temperatura de ebulição possibilita, ao final do processo de lixiviação, ele ser recuperado por destilação.

Ainda sobre a Figura 7a, é possível observar a diferença nas eficiências de lixiviação apresentadas para Ce e La, apesar de não ser o foco do trabalho separar Co desses elementos, é importante salientar que o uso do MSA apresenta resultados positivos para a separação de REEs, visto que a separação dos mesmos é um fato discutido na literatura por^[1,46], o qual relata que devido as propriedades físicas e químicas destes elementos serem semelhantes, dificulta a etapa de separação, fazendo com que o MSA precise ser estudado para atender a essa circunstância. Sendo assim, O efeito da concentração do ácido sobre a porcentagem de lixiviação foi investigado tanto para o MSA quanto para o ácido acético, visto que o MSA apresentou maior eficiência de lixiviação e diferenças entre os REEs, enquanto o ácido

acético mesmo obtendo uma razoável eficiência de lixiviação, apresentou boa seletividade para o metal de interesse.

4.3.Efeito da concentração do ácido lixiviante

A concentração do ácido lixiviante é um importante parâmetro a ser considerado por causa da eficiência de lixiviação e da minimização dos impactos à saúde e ao ambiente. O efeito da concentração dos ácidos acético e metanossulfônico foi avaliado considerando as concentrações 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; e 8,0 mol L⁻¹ para o ácido acético, sendo que para o ácido metanossulfônico, além das concentrações citadas, 10,46 mol L⁻¹ foi avaliada. Vale ressaltar que ambos os ácidos não foram avaliados na sua concentração máxima, ou seja, a disponível comercialmente na molaridade máxima. Isto porque, como será visto adiante, não se faz necessário o uso de ácido na sua forma mais concentrada para lixiviação efetiva dos metais de interesse. Neste estudo, as demais condições de lixiviação foram mantidas constantes na razão massa negra: solução ácida (S/L) de 1:10, temperatura igual a 25 °C e tempo de 180 min, sob agitação constante.

A Figura 8a mostra a percentagem de lixiviação do Ni, Co, Mn, La e Ce em função da concentração de ácido acético. Observa-se que a percentagem de lixiviação varia bastante entre as concentrações avaliadas para o ácido acético. Porém, dentre todos os metais estudados, o Co apresenta uma diferença maior de percentagem de lixiviação em relação aos demais metais na concentração de 2,0 mol L⁻¹ de ácido acético. Essa diferença obtida usando diferentes concentrações de ácido resulta em uma seletividade maior de Co, em comparação com os demais. Os diferentes fatores de seletividade podem ser encontrados na Figura 8b. As seletividades obtidas para Co foram 0,176±0,002, 0,181±0,002, 0,1026±0,0003, 0,114±0,001 e 0,0594±0,0002 para 1, 2, 4, 6 e 8 mol L⁻¹ de ácido acético, respectivamente.

Ainda em relação a percentagem de lixiviação (Figura 8a) observa-se que este parâmetro aumenta ligeiramente para Ni até a concentração de ácido acético de 6,0 mol L⁻¹. Por outro lado, Co tem sua porcentagem de lixiviação diminuída a partir da concentração de ácido acético igual a 4,0 mol L⁻¹, levando a redução de sua seletividade. O aumento na concentração do ácido não apresentou um aumento na eficiência de lixiviação do Co. Portanto, 2 mol L⁻¹ foi considerado a concentração de ácido acético ótima para os próximos experimentos, com lixiviação maximizada alcançando uma eficiência de 41% e um fator de seletividade de 0,181±0,002.

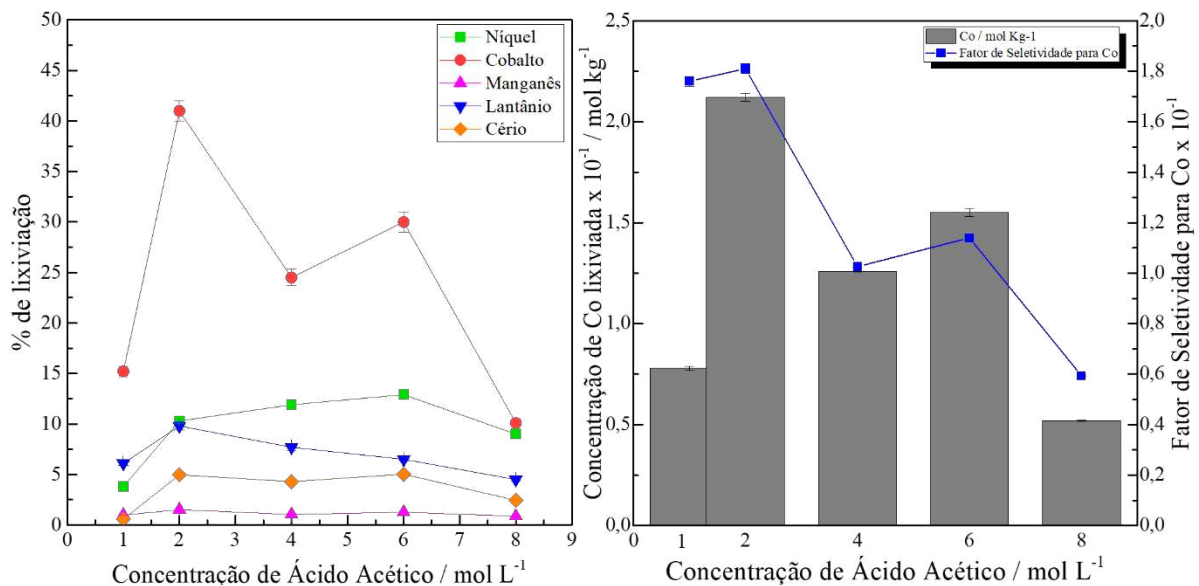


Figura 8. (a) Efeito da concentração de ácido acético na lixiviação de Ni, Co, Mn, La e Ce do pó de resíduos de baterias NiMH (razão S/L 1:10 á 25°C por 180 min).(b) Fator de seletividade para cobalto estimado a partir da concentração dos metais de transição quantificados.

Avaliando os percentuais de lixiviação obtidos quando o MSA é empregado mostrados na Figura 9a em função de diferentes concentrações de ácido; observa-se que o aumento da concentração do MSA reduz a porcentagem de lixiviação de todos os metais investigados neste trabalho, este efeito está associado as características do lixiviante, sendo ele um ácido orgânico, o aumento na concentração reduz a presença de moléculas de água disponíveis no meio, estas possuem um papel importante na formação de alguns complexos, em outros trabalhos o uso de MSA foi relatado também, pela sua capacidade de dissolver óxidos metálicos com boa seletividade, a qual pode ser controlada por meio do teor de água presente na solução, isso ocorre porque os ânions não hidratados possuem maior afinidade em ligar-se aos íons metálicos presentes na amostra, reduzindo o poder de solvatação da água e impossibilitando a solubilização de alguns metais na solução agora rica em espécies orgânicas [47-49]. Nestes trabalhos, a redução da porcentagem de lixiviação dos metais de transição foi observada com o aumento da concentração de MSA, tal efeito é semelhante ao que ocorre aqui, onde a porcentagem de lixiviação de alguns metais requer alta atividade de água. Além disso, a baixa solubilidade de sais metanossulfonatos em MSA concentrado contribuem para a diminuição da eficiência de lixiviação de Ni, Co e Mn, esse efeito deve ser melhor analisado com base nos resíduos sólidos obtidos após a etapa de lixiviação, nos quais era possível

observar a presença de espécies precipitadas.

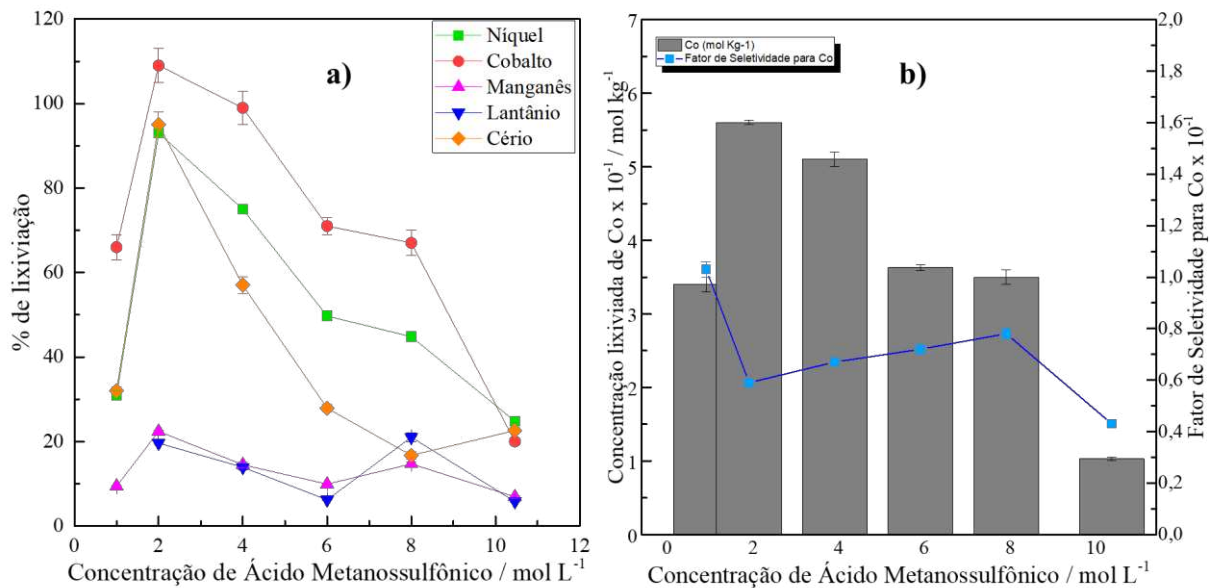


Figura 9. (a) Efeito da concentração de ácido metanossulfônico na lixiviação de Ni, Co, Mn, La e Ce do pó de resíduos de baterias NiMH (razão S/L 1:10 á 25°C por 180 min). (b) Fator de seletividade para cobalto estimado a partir da concentração dos metais de transição quantificados.

Ainda na Figura 9, observa-se o efeito da concentração de MSA sob a porcentagem de lixiviação dos REE e do Mn, onde ambos seguem uma tendência semelhante em concentrações menores de MSA, e a partir de 8,0 mol L⁻¹ os percentuais de lixiviação se aproximam e avançam para regiões opostas. Neste ponto, a seletividade de Co que estava assumindo valores relativamente constantes, decai pela metade. Tal efeito pode ser uma porta de abertura para novos estudos que priorizem a recuperação de REE a partir do resíduo de lixiviação após a extração de Co.

Ambos os ácidos apresentaram resultados satisfatórios para a lixiviação de Co em concentrações menores, isso é benéfico do ponto de vista ambiental, quando o objetivo está voltado para desenvolver métodos que sejam atrativos não apenas pela recuperação dos metais, mas também que o processo seja minimamente agressivo ambientalmente. Se analisarmos o ácido metanossulfônico, a seletividade estimada para Co nas diferentes concentrações, assume valores de fator de seletividade relativamente constantes de 2,0 a 8,0 mol L⁻¹ em torno de 0,0591±0,0003 a 0,078±0,002, respectivamente. Por outro lado, o ácido acético atinge um fator de seletividade = (0,181±0,002) a uma concentração de 2,0 mol L⁻¹, sendo selecionado para seguir nos demais experimentos.

4.4. Efeito da temperatura

É importante investigar o efeito da temperatura, pois através dele foi permitido averiguar sua influência na dissolução dos metais através da taxa de lixiviação observada, dessa forma a temperatura foi avaliada para a lixiviação dos metais em 25, 40, 60 e 90 °C com ácido acético 2,0 mol L⁻¹ por 180 min e S/L 1:10. A Figura 10a mostra a porcentagem de lixiviação e a concentração de metais em função da temperatura de lixiviação. Observa-se que não ocorreu a dissolução total de todos os metais. Esperava-se que o aumento da temperatura contribuísse uniformemente para o aumento da lixiviação de todos os metais avaliados, devido o aumento da energia cinética do sistema, a solubilidade dos compostos formados deveria aumentar, porém foi observado que a concentração destes metais no lixiviado aumenta com o aumento da temperatura até 60°C, em 90°C, observa-se uma queda da porcentagem de lixiviação de Ni e Co. Enquanto, para REE e Mn, houve um aumento das concentrações, conforme demonstrado na Figura 10b. Tal efeito pode ser avaliado de acordo com as possíveis características dos compostos formados, tanto Ni quanto Co, tendem a se coordenar as moléculas de água presentes no sistema, porém a temperatura de ebulição da água é de 100°C e a queda na lixiviação destes foi observada em 90°C, tornando este efeito o responsável pela redução da formação dos complexos.

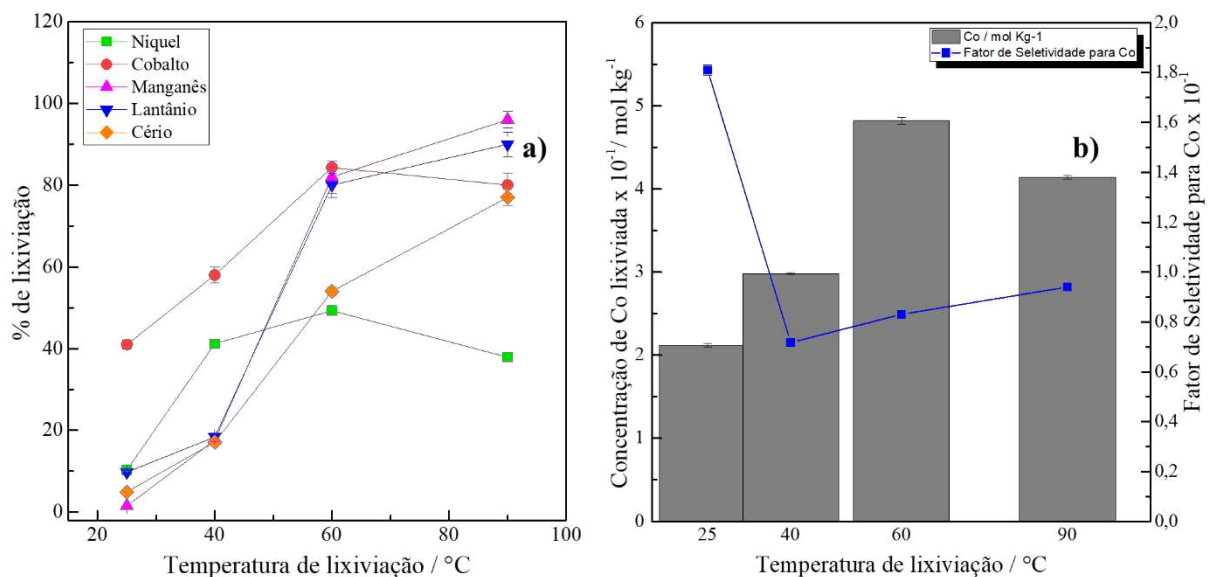


Figura 10. (a) Percentual de lixiviação de Ni, Co, Mn, La e Ce do pó de resíduos de baterias NiMH variando a temperatura de lixiviação com ácido acético (2,0 mol L⁻¹ por 180 min). (b) Fator de seletividade para cobalto estimado a partir da concentração dos metais de transição quantificados.

Os fatores de seletividade para Co em função da temperatura foi calculado, sendo $0,181\pm 0,002$, $0,0717\pm 0,0003$, $0,083\pm 0,001$, $0,094\pm 0,001$, para 25, 40, 60 e 90 °C, respectivamente, conforme demonstrado na Figura 10b.

Apesar da seletividade para Co ter reduzido com o aumento da temperatura, é possível adotar a ideia de que após a lixiviação de cobalto à 25 °C, o resíduo de massa negra restante, poderá ser conduzido a um novo processo de lixiviação para a recuperação dos REE em temperaturas mais elevadas. Neste trabalho, a temperatura de 25°C foi considerada como satisfatória para melhor separação de Co dos demais metais de transição, esta foi selecionada para seguimento nos experimentos adiante.

A Figura 11 ilustra como os efeitos da variação na concentração dos metais em função do aumento da temperatura refletem na coloração do lixiviado.

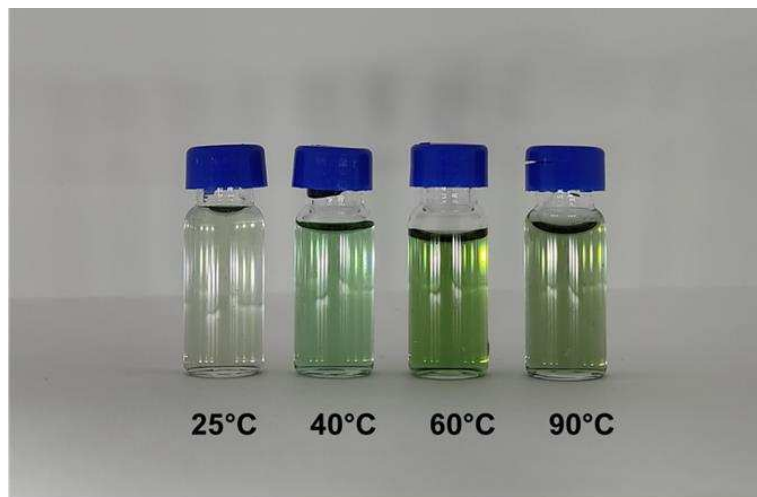
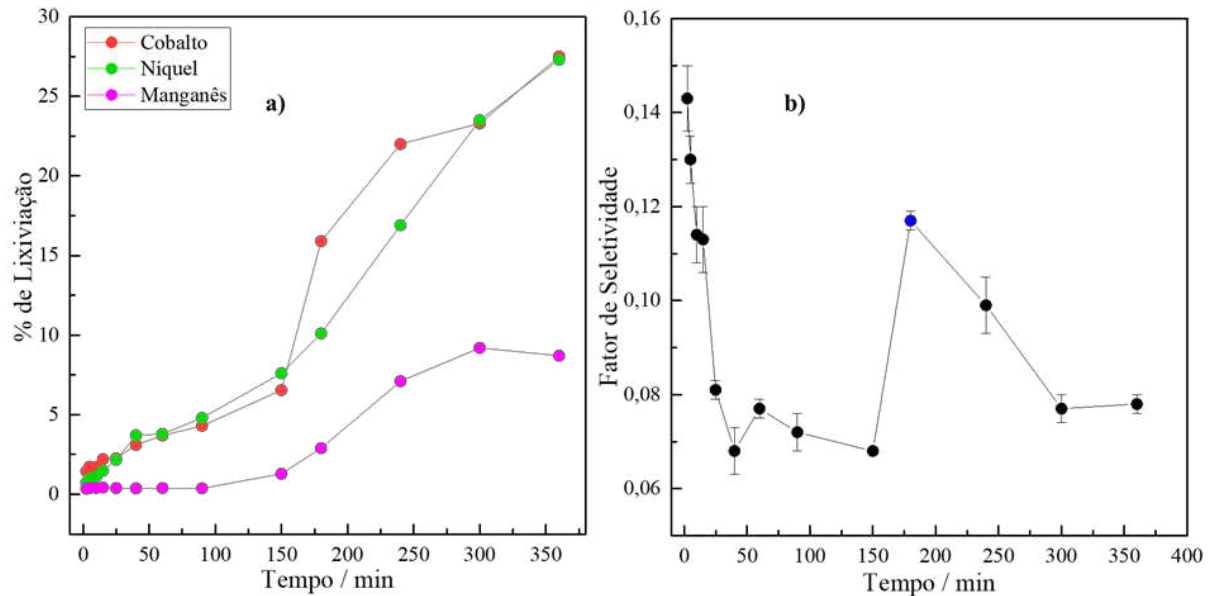


Figura 11: Variação de cores dos lixiviados de resíduos de baterias NiMH variando a temperatura de lixiviação com ácido acético ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$ por 180 min).

4.5. Estudo Cinético

O tempo de contato entre a solução lixiviante e a amostra, foi avaliado com o objetivo de verificar em quantos minutos ocorre o processo de dissolução ideal para os metais, atendendo a seletividade buscada para a lixiviação de Co. Os demais parâmetros otimizados neste trabalho, foram conduzidos a um tempo de lixiviação por 180 min, após conclusão dos experimentos, o efeito do tempo de lixiviação sobre a porcentagem de lixiviação dos metais de transição foi avaliado de 2,5 a 360 min, utilizando as condições previamente otimizadas

(ácido acético, $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ à 25°C) e a razão S/L 1:10. Os percentuais de lixiviação dos metais foram obtidos a partir de alíquotas recolhidas em determinados intervalos de tempo, e levados para análise no MP-AES ou FAAS. A Figura 12 mostra a porcentagem de lixiviação de Co,



Ni e Mn em função do tempo.

Figura 12. Representação do efeito do tempo no percentual de lixiviação para Ni, Co e Mn, obtido a cada alíquota removida nas condições (ácido acético, $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, S/L 1:10, à 25°C excluindo a etapa de lavagem na filtração).

Observa-se que por meio da faixa de tempo avaliada, para os metais em estudo, houve a formação de um platô apenas para Mn, enquanto os resultados plotados para Ni e Co trazem algumas observações que podem ser extraídas para avaliar a seletividade de Co. Durante os tempos iniciais, as alíquotas registram alto fator de seletividade, conforme ilustrado na Figura 12b. Este comportamento, pode ser associado a lixiviação do próprio Co, que nos tempos iniciais possui maior percentual de lixiviação comparado aos demais metais. Também é possível observar o salto em que porcentagem de lixiviação de Co transpassa Ni em 180 min, de forma que sua seletividade aumenta significativamente em comparação com a alíquota anterior, de $0,0683 \pm 0,0004$ para $0,117 \pm 0,002$.

No início da avaliação cinética, nota-se que a partir do momento em que a porcentagem de lixiviação de Ni e Mn começam a subir e a seletividade de Co diminui, conforme pode ser observado na Figura 13. Observa-se que Ni e Co apresentam em 2 estágios, tendências mais lineares em relação aos demais comportamentos (Mn/Co) e (Ni/Mn). A linearidade maior entre (Ni/Co) confirma a relação de ambos nos parâmetros anteriores, o quanto a

concentração de Ni influencia na seletividade de Co.

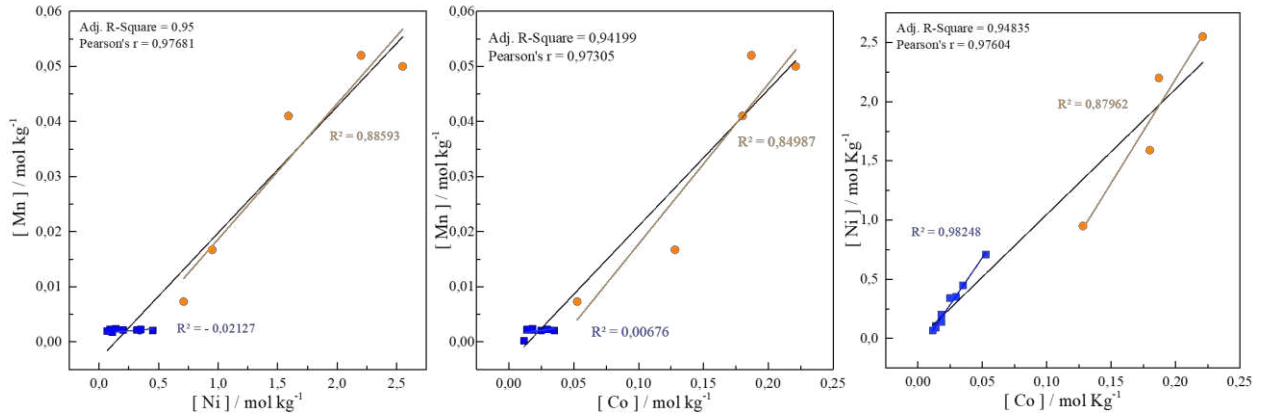


Figura 13. Representação da tendência de linearidade entre os metais críticos de transição (Mn/Ni, Mn/Co e Ni/Co), ao longo do experimento de cinética.

A análise cinética também permite a avaliação de alguns modelos que reverenciam o comportamento da amostra durante o processo de lixiviação, para este trabalho, 3 fatores foram considerados, sendo eles: (1) modelo de difusão do lixiviante sob a superfície das partículas sólidas (difusão no filme), (2) difusão do lixiviante através das partículas sólidas (difusão na camada de cinza) e (3) reação do lixiviante com o sólido (reação química). É possível modelar cada uma das etapas do processo via equações matemáticas em função do processo reacional [50]. Dentre os três modelos citados, a difusão no filme pode ser descrita pela Eq. (1) onde ocorre a difusão do lixiviante através da superfície das partículas sólidas presente na amostra – representado por X que equivale a razão entre o percentual de lixiviação obtido por 100, conforme a Eq. (1) [50].

$$X \propto \left(\frac{\%_{\text{lixiv.}}}{100} \right) \quad (1)$$

O processo foi avaliado também para os modelos (2) e (3), onde a difusão na camada de cinzas pode ser expressa pela a equação integrada Eq. (2), e para processos que são quimicamente controlados na superfície, o modelo de núcleo de contração pode ser representado pela equação integrada Eq. (3), onde X representa a fração lixiviada, t é o tempo de reação enquanto Kd e Kc são as constantes de velocidade para o processo químico e de difusão controlado.

$$K_d \cdot t \propto 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \quad (2)$$

$$K_c \cdot t \propto 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (3)$$

Com os dados obtidos nos experimentos de cinética para níquel, cobalto e manganês, foi possível ajustá-los para aplicar em os três modelos, com o objetivo de avaliar seu ajuste ao modelo de núcleo de contração, conforme apresentado na Figura 14. Os resultados demonstram que para os metais de transição críticos estudados, maiores ajustes foram determinados para níquel tendo seus R^2 em aproximadamente 0,97 e 0,96, enquanto cobalto apresentou um ajuste menor, com R^2 em aproximadamente 0,94 e 0,95. Os dados sugerem que tanto para Ni como para o Co parece que a difusão no filme como a reação química podem ser os passos limitantes da cinética de lixiviação para este processo.

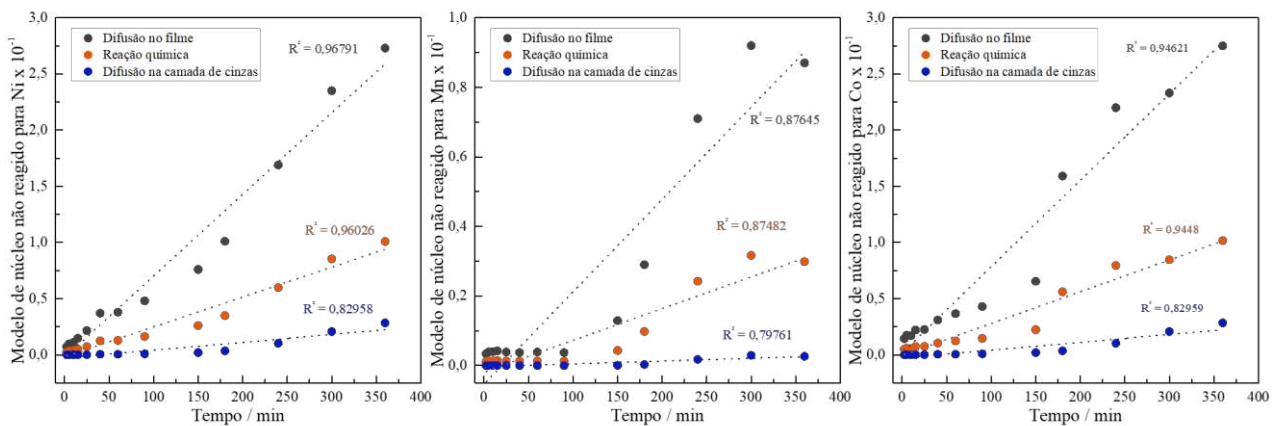


Figura 14. Modelo cinético de núcleo de contração para a lixiviação de (a) níquel, (b) manganês e (c) cobalto, á 25 °C.

4.6. Aplicação das condições ótimas

Neste trabalho, as condições ótimas de lixiviação foram identificadas com o objetivo de solubilizar os metais para recuperações futuras, minimizando os impactos ambientais e custos associados. Dessa forma, alguns parâmetros foram avaliados de acordo com a seletividade apresentada para o cobalto em relação aos demais metais de transição estudados (níquel e manganês), tendo as melhores condições apresentadas na Tabela 4.

O estudo de Sethurajan, M. et al. (2019) ^[25] relata o H_2O_2 sendo um agente redutor comum em processos de lixiviação, devido ao seu potencial de reduzir o $Co(III)$ a $Co(II)$, possibilitando maior possibilitando dissolução do metal. Dessa forma, foi acrescentado as

condições ótimas deste trabalho, uma lixiviação com a presença do agente redutor com a adição de H_2O_2 (30% v/v). Os resultados de quantificação apresentaram um aumento significativo nas concentrações lixiviadas de Ni, Co e Mn, conforme representado na Figura 15.

Tabela 4. Parâmetros otimizados para a lixiviação de resíduos de baterias NiMH nas condições ótimas.

PARÂMETROS ESTABELECIDOS PARA LIXIVIAÇÃO:	
Ácido orgânico lixiviante	Ácido Acético
Concentração (mol L^{-1})	2
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	25
Tempo de lixiviação (min)	180

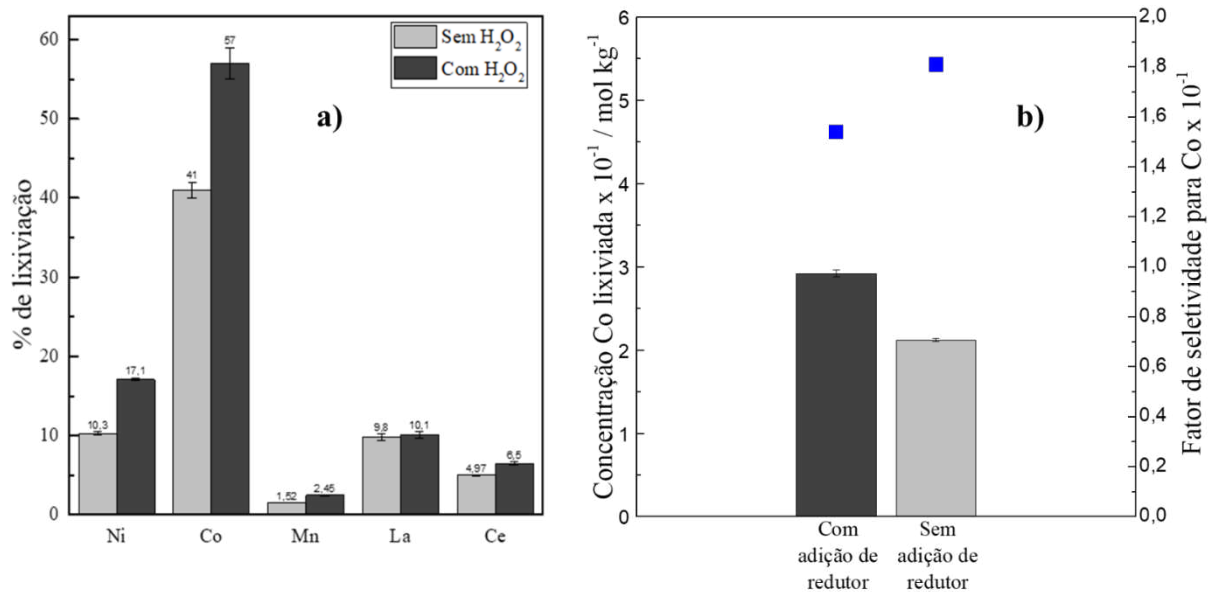


Figura 15. Efeito da presença de agente redutor (H_2O_2 30% v/v) nas lixiviações de Ni, Co, Mn, La e Ce com ácido acético (razão S/L 1:10, 2 mol L^{-1} á 25°C por 180 min).

Os percentuais de lixiviação dos metais avaliados sob as condições definidas foram 17,1, 57, 2,45, 10,1, 6,5 e % para Ni, Co, Mn, La e Ce, respectivamente. Enquanto, o fator de seletividade reduziu em 85 % para $0,154 \pm 0,002$. Esse efeito pode ser justificado pelo aumento nas concentrações lixiviadas de Ni, Co e Mn na presença do agente redutor. Assim como

defendido por Tanong, K. et al. (2016) ^[51] a ciência deve investir em novos estudos com a presença do agente redutor, propondo melhorar os processos de lixiviação para alguns metais, como por exemplo Mn, La, Ce e Ni, a partir de resíduos de baterias NiMH.

4.7. Proposta de trabalho futuro – Lixiviação sequencial

Anualmente o número de trabalhos publicados na área de recuperação de metais críticos de resíduos de baterias é crescente, onde pesquisas fornecem uma visão ampla das atuais estratégias de lixiviação e recuperação, identificando suas vantagens, limitações e possíveis soluções futuras. Baseando-se nos resultados obtidos neste trabalho, ainda há muito que possa ser investigado para atender as necessidades ambientais. Um desses propósitos é a realização de uma lixiviação sequencial, conforme ilustrado na Figura 16, onde está representado a primeira lixiviação e seus resultados, conforme realizado neste trabalho, e as demais lixiviações que são sugeridas para estudo.

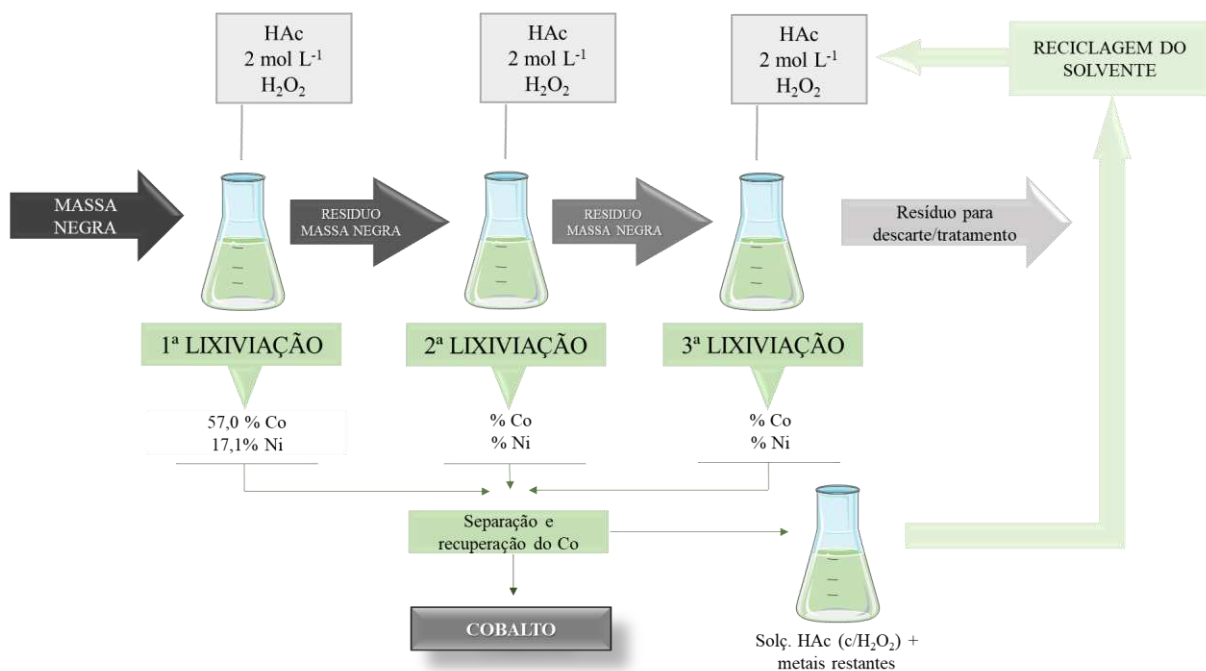


Figura 16. Proposta de lixiviação sequencial de resíduos de baterias NiMH, a partir dos parâmetros otimizados e com a implementação da reciclagem do solvente após o processo.

A lixiviação sequencial, permite que o resíduo de massa negra seja levado à exaustão, isto é, permite extrair 100 % de um ou mais metais de interesse, minimizando assim a geração de novos resíduos que ainda fossem ricos em metais. Visto que os parâmetros otimizados não

permitem obter uma recuperação de 100% do metal, nomeadamente do Co, a lixiviação sequencial é uma sugestão que pode vir a chegar mais próximo deste resultado. Outro fator também importante do ponto de vista econômico e ambiental é realizar a reciclagem do solvente após o processo de lixiviação, este pode ser recuperado e novamente implementado nas demais etapas de lixiviação.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, o material em pó do cátodo e o ânodo obtidos a partir de resíduos de baterias de NiMH, foi avaliado como fontes secundárias para a recuperação de metais críticos, como Co e REEs, além de outros metais como Ni e Mn. O método hidrometalúrgico foi utilizado e os parâmetros de lixiviação foram otimizados para a recuperação seletiva de Co: solução de ácido acético como lixiviante em concentração $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, razão sólido:líquido sendo 1:10, á temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por 180 min, com a adição do agente redutor H_2O_2 30% (v/v). A lixiviação máxima alcançada dos metais avaliados nessas condições foi: 17,1% de Ni, 57% de Co, 2,45% de Mn, 10,1% de La e 6,5% de Ce. O estudo cinético atende ao modelo de núcleo não reagido, seguido pela reação do lixiviante procedendo na difusão do filme presente na parte superior das partículas de massa negra. Este trabalho é importante pois retrata uma metodologia viável para a recuperação seletiva de metais críticos e ao mesmo tempo compatível com os princípios da química verde.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PAWLEK, F.; METALLHÜTTENKUNDE. Walter de Gruyter, Berlin, 1983.
- [2] Barandas, Ana Paula Mauro Gonçalves et al. Recuperação de cobalto de baterias de níquel metal-hidreto (Ni-MH) via extração seletiva com cyanex 272. *Matéria* (Rio de Janeiro) [online]. 2007, v. 12, n. 1 [Acessado 27 Março 2022] , pp. 215-225. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1517-70762007000100027>>. Epub 26 Jun 2007. ISSN 1517-7076. <https://doi.org/10.1590/S1517-70762007000100027>.
- [3] METALS HANDBOOK, Tenth edition, Volume 2, 1990.
- [4] Queiroz, C. A. S.; Ávila, D. M.; Muccillo, E. N. S.; Síntese e caracterização de precursores de cério de alta pureza; *Cerâmica*, 2001, 47 (301), 45-50.
- [5] Ribeiro, J. S., Moreira, T. F. M., Santana, I. L., Ferreira, S. A. D., Lelis, M. F. F., & Freitas, M. B. J. G. (2018). Sol-gel synthesis, characterization, and catalytic properties of Ni, Cd, Co, and Fe oxides recycled from spent Ni-Cd batteries using citric acid as a leaching agent. *Materials Chemistry and Physics*, 205, 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.025>
- [6] Rasoulnia, P., Barthen, R., Lakaniemi, A.: Uma revisão crítica da biolixiviação de elementos de terras raras: os mecanismos e o efeito dos parâmetros do processo. *Crítico. Rev. Ambiente. Sci. Tecnol.* (2020). <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1727718>
- [7] Hopfe, S., Flemming, K., Lehmann, F., Möckel, R., Kutschke, S., Pollmann, K.: Lixiviação de elementos de terras raras de pó fluorescente usando o fungo do chá Kombucha . *Gestão de Resíduos*. 62 , 211-221 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.005>
- [8] Li, L., Lu, J., Ren, Y., Zhang, X. X., Chen, R. J., Wu, F., & Amine, K. (2012). Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 218, 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.068>
- [9] Li, L., Fan, E., Guan, Y., Zhang, X., Xue, Q., Wei, L., Wu, F., & Chen, R. (2017). Sustainable Recovery of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries Using Lactic Acid Leaching System. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(6), 5224–5233. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00571>
- [10] Meng, Q., Zhang, Y., & Dong, P. (2017). Use of glucose as reductant to recover Co from spent lithium ions batteries. *Waste Management*, 64, 214–218. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.017>
- [11] Santana, I. L., Moreira, T. F. M., Lelis, M. F. F., & Freitas, M. B. J. G. (2017). Photocatalytic properties of Co₃O₄/LiCoO₂ recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as

- leaching agent. *Materials Chemistry and Physics*, 190, 38–44.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.003>
- [12] Zhang, Y., Chu, W., Chen, X., Wang, M., Cui, H., & Wang, J. (2019). Recovery of rare earth metals and synthesis of Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)₂ from spent asymmetric-capacitance power batteries. *Journal of Cleaner Production*, 235, 1295–1303.
<https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.07.072>
- [13] Srivastava, R. R., Ilyas, S., Kim, H., Choi, S., Trinh, H. B., Ghauri, M. A., & Ilyas, N. (2020). Biotechnological recycling of critical metals from waste printed circuit boards. In *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (Vol. 95, Issue 11, pp. 2796–2810). John Wiley and Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/jctb.6469>
- [14] European Commission, 2020. Critical raw materials for the EU. Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials. European Commission. Brussels, Belgium: 84. Available at: https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_pt. Acesso em: 29 de Janeiro 2022.
- [15] RICHA, Kirti; BABBIT, Callie W.; GAUSTAD, Gabrielle. Análise de ecoeficiência de uma hierarquia de resíduos de baterias de íons de lítio inspirada na economia circular. *Journal of Industrial Ecology*, v. 21, n. 3, pág. 715-730, 2017.
- [16] HAGELÜKEN, Christian et al. The EU circular economy and its relevance to metal recycling. *Recycling*, v. 1, n. 2, p. 242-253, 2016.
- [17] Parvez Mahmud, M. A., Huda, N., Farjana, S. H., & Lang, C. (2019). Comparative life cycle environmental impact analysis of lithium-ion (Liio) and nickel-metal hydride (nimh) batteries. *Batteries*, 5(1). <https://doi.org/10.3390/batteries5010022>
- [18] Rodrigues, L. E. O. C., & Mansur, M. B. (2010). Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel-metal-hydride batteries. *Journal of Power Sources*, 195(11), 3735–3741. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.071>
- [19] Moreau, V.; Sahakian, M.; van Griethuysen, P.; Vuille, F. Coming. Full Circle: Why Social and Institutional Dimensions Matter for the Circular Economy. *J. Ind. Ecol.* 2017, 21, 497–506.
- [20] CIRCULAR ECONOMY. Sobre Economia Circular. 2018. Disponível em:
<https://www.circulareconomy.pt/sobre-economia-circular/> Acesso em 30/01/2022.
- [21] Marins, A. A. L., Banhos, S. G., Muri, E. J. B., Rodrigues, R. V., Cruz, P. C. M., & Freitas, M. B. J. G. (2020). Synthesis by coprecipitation with oxalic acid of rare earth and nickel oxides from the anode of spent Ni–MH batteries and its electrochemical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 242, 122440. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122440>

- [22] Lv, W., Wang, Z., Cao, H., Sun, Y., Zhang, Y., & Sun, Z. (2018). *A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries*.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03811>
- [23] Agarwal, V., Khalid, M. K., Porvali, A., Wilson, B. P., & Lundström, M. (2019). Recycling of spent NiMH batteries: Integration of battery leach solution into primary Ni production using solvent extraction. *Sustainable Materials and Technologies*, 22.
<https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00121>
- [24] DEGHANI-SANIJ, A. R. et al. Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 104, p. 192-208, 2019.
- [25] SETHURAJAN, Manivannan et al. Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes-a review. *Critical reviews in environmental science and technology*, v. 49, n. 3, p. 212-275, 2019.
- [26] V. Innocenzi, F. Vegliò, Recovery of rare earths and base metals from spent nickel- metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective pre- cipitations, *J. Power Sources* 211 (2012) 184–191.
- [27] Becker, K., Chmielarz, A., Szolomicki, Z., Gotfryd, L., Piwowońska, J., Pietek, G., & Pokora, M. (2016). Hydrometalurgiczny recykling akumulatorów Ni-MH i Li-ion. *Rudy i Metale Nie_żelazne Recykling*, 61 (6), 235–243. doi:10.15199/67.2016.6.1
- [28] Petranikova, M., Herdzik-Koniecko, I., Steenari, B. M., & Ekberg, C. (2017). Hydrometallurgical processes for recovery of valuable and critical metals from spent car NiMH batteries optimized in a pilot plant scale. *Hydrometallurgy*, 171, 128–141. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.05.006>
- [29] ROLLAT, Alain et al. Prospective analysis of the flows of certain rare earths in Europe at the 2020 horizon. *Waste Management*, v. 49, p. 427-436, 2016.
- [30] STA SISTEMAS E TECNOLOGIA APLICADA. Formatos de Baterias NiMH. Disponível em: <<https://www.Sta-eletronica.Com.Br/artigos/baterias-recarregaveis/baterias-de-nicd/formatos-de-baterias>> acesso em 20/08/2020
- [31] DE SOTO, Angelina Correia; DE ARMANDO, María Luisa Martín. Potencial impacto ambiental de la disposición final de baterías usadas de teléfonos celulares en vertederos municipales. *Revista Ingeniería UC*, v. 11, n. 3, p. 41-51, 2004.

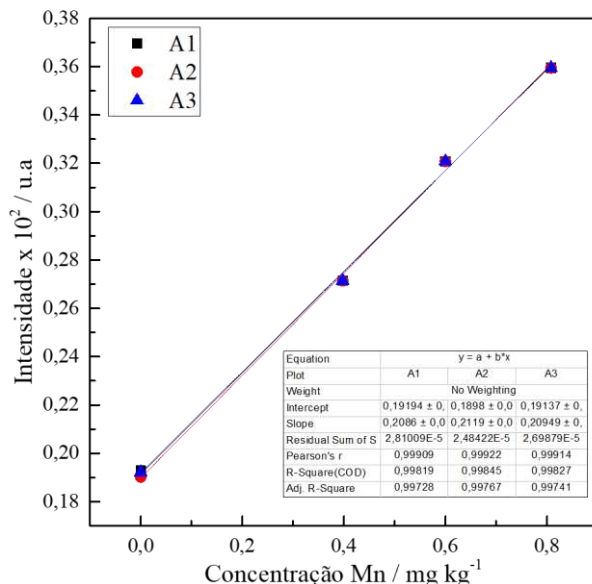
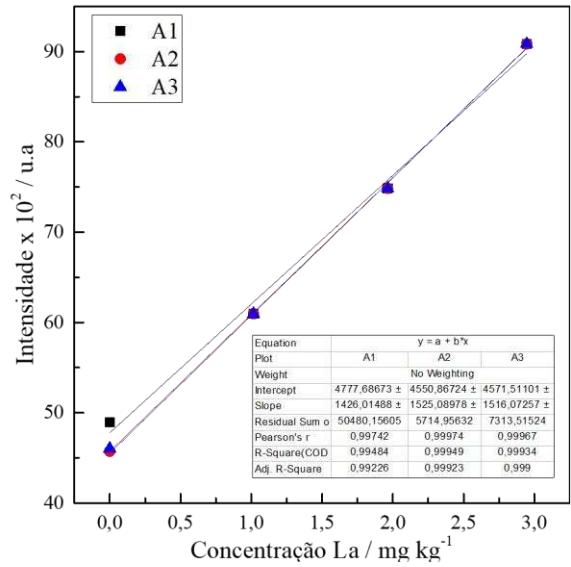
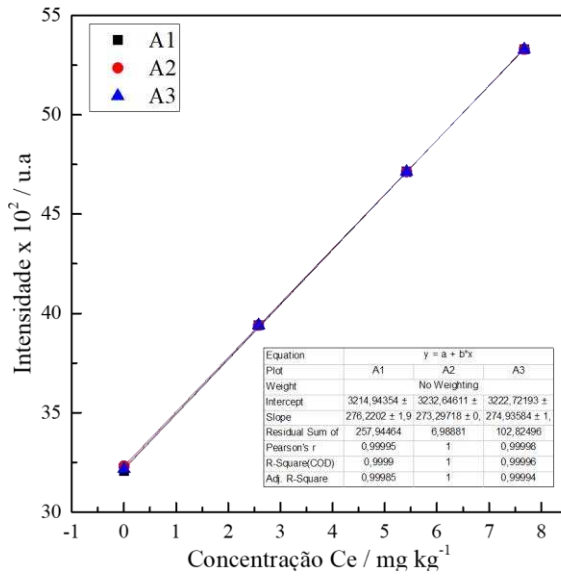
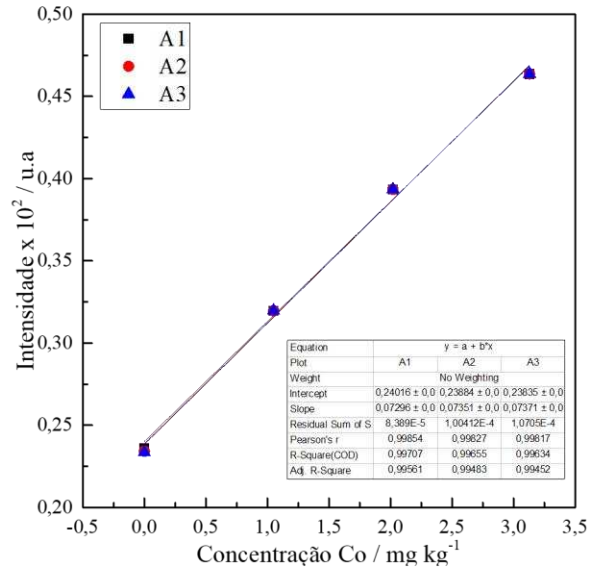
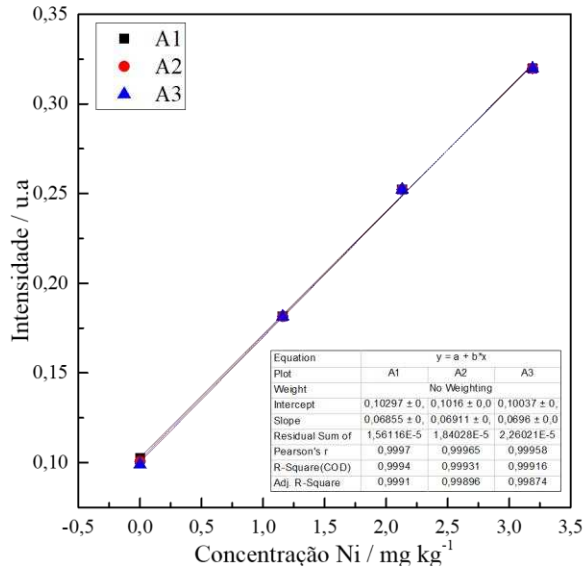
- [32] NAYAKA, G. P. et al. Recovery of valuable metal ions from the spent lithium-ion battery using aqueous mixture of mild organic acids as alternative to mineral acids. *Hydrometallurgy*, v. 151, p. 73-77, 2015.
- [33] Korkmaz, K., Alemrajabi, M., Rasmuson, Å. C., & Forsberg, K. M. (2020). Separation of valuable elements from NiMH battery leach liquor via antisolvent precipitation. *Separation and Purification Technology*, 234(July 2019). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115812>
- [34] Ebin, B., Petranikova, M., & Ekberg, C. (2018). Physical separation, mechanical enrichment and recycling-oriented characterization of spent NiMH batteries. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 0(0), 0. <https://doi.org/10.1007/s10163-018-0751-4>
- [35] Ahn, N. K., Shim, H. W., Kim, D. W., & Swain, B. (2020). Valorization of waste NiMH battery through recovery of critical rare earth metal: A simple recycling process for the circular economy. *Waste Management*, 104, 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.014>
- [36] Porvali, A., Ojanen, S., Wilson, B. P., Serna-Guerrero, R., & Lundström, M. (2020). Nickel Metal Hydride Battery Waste: Mechano-hydrometallurgical Experimental Study on Recycling Aspects. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 6(1), 78–90. <https://doi.org/10.1007/s40831-019-00258-2>
- [37] Sobianowska-Turek, A., Szczepaniak, W., Maciejewski, P., & Gawlik-Kobylińska, M. (2016). Recovery of zinc and manganese, and other metals (Fe, Cu, Ni, Co, Cd, Cr, Na, K) from Zn-MnO₂ and Zn-C waste batteries: Hydroxyl and carbonate co-precipitation from solution after reducing acidic leaching with use of oxalic acid. *Journal of Power Sources*, 325(79), 220–228. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.042>
- [38] Marins, A.A.L., Banhos, S.G., Cruz, P.C.M. et al. Synthesis of Ni and rare earth metal (La, Pr, and Nd) oxides from spent Ni–MH batteries by selective precipitation with formic acid an investigation of photoluminescence properties. *Ionics* 26, 311–321 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03158-3>
- [39] ZAMBRANO-COLMENARES, Antonio; DIAZ-SALAVERRIA, Jeaniscar; DELVASTO, Pedro. Caracterización de los compuestos químicos obtenidos al emplear ácido acético como agente lixivante en el tratamiento hidrometalúrgico de pilas Ni-MH desechadas. *Rev. P+L, Caldas*, v.13, n.1, p.19-29, (2018). <https://doi.org/10.22507/pml.v13n1a2>.

- [40] Gernon, M. D., Wu, M., Buszta, T., & Janney, P. (1999). Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages. *Green Chemistry*, 1(3), 127–140. <https://doi.org/10.1039/a900157c>
- [41] Nicolas Schaeffer, Silvia J. R. Vargas, Helena Passos, Paula Brandão, Helena I. S. Nogueira, Lenka Svecova, Papaiconomou, João A. P. Coutinho. A HNO₃ -Responsive Aqueous Biphasic System for Metal Separation: Application towards Ce IV Recovery. *ChemSusChem* 2021, 14 (14), 3018-3026. <https://doi.org/10.1002/cssc.202101149>
- [42] Lie, J., & Liu, JC (2021). Recuperação seletiva de elementos de terras raras (REEs) de baterias NiMH gastas por lixiviação ácida de dois estágios. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (5), 106084.
- [43] RASOULNIA, Payam et al. Impacts of Phosphorous Source on Organic Acid Production and Heterotrophic Bioleaching of Rare Earth Elements and Base Metals from Spent Nickel-Metal-Hydride Batteries. *Waste and Biomass Valorization*, v. 12, n. 10, p. 5545-5559, 2021.
- [44] WANG, Qingsong et al. Environmental impact analysis and process optimization of batteries based on life cycle assessment. *Journal of cleaner production*, v. 174, p. 1262-1273, 2018.
- [45] LD⁵⁰ values (oral, rat) were obtained from Safety Data Sheet (Merck, Fisher Scientific and LabChem)
- [46] VIERA, E. V. CONCENTRAÇÃO DE MINÉRIOS DE TERRAS RARAS: UMA REVISÃO. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1997. ISSN 0103-7382.
- [47] Palden, T., Onghena, B., Regadío, M., Binnemans, K., 2019. Methanesulfonic acid: a sustainable acidic solvent for recovering metals from the jarosite residue of the zinc industry. *Green Chem.* 21, 5394–5404. <https://doi.org/10.1039/c9gc02238d>.
- [48] Binnemans, K., Jones, P.T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., Buchert, M., 2013. Recycling of rare earths: a critical review. *J. Clean. Prod.* 51 (0), 1–22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>
- [49] Binnemans, K. ; Jones, PT Solvometalurgia: Um Ramo Emergente da Metalurgia Extrativa . *J. Sust. Metal.* 2017 , 3 , 570 – 600 , DOI: 10.1007/s40831-017-0128-2
- [50] Levenspiel, O., 1999. *Chemical Reaction Engineering* New York. Wiley, New York.
- [51] Tanong, K., Coudert, L., Mercier, G., & Blais, J. F. (2016). Recovery of metals from a mixture of various spent batteries by a hydrometallurgical process. *Journal of Environmental Management*, 181, 95–107. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.084>

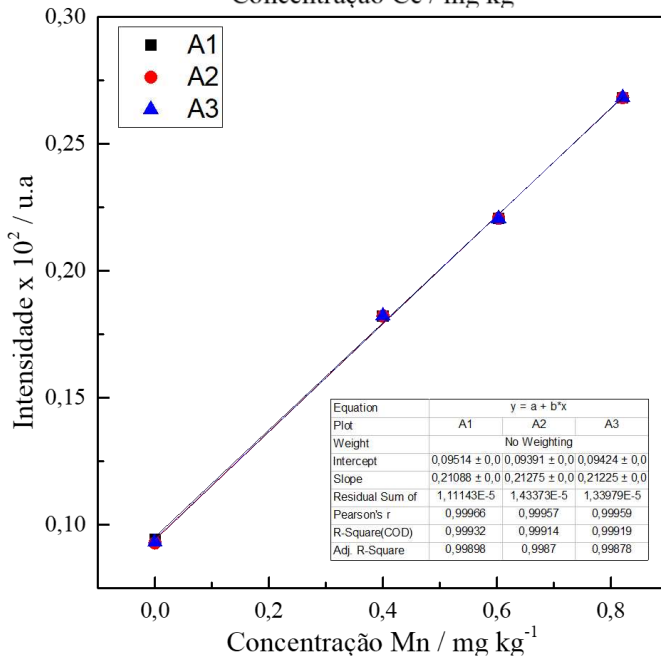
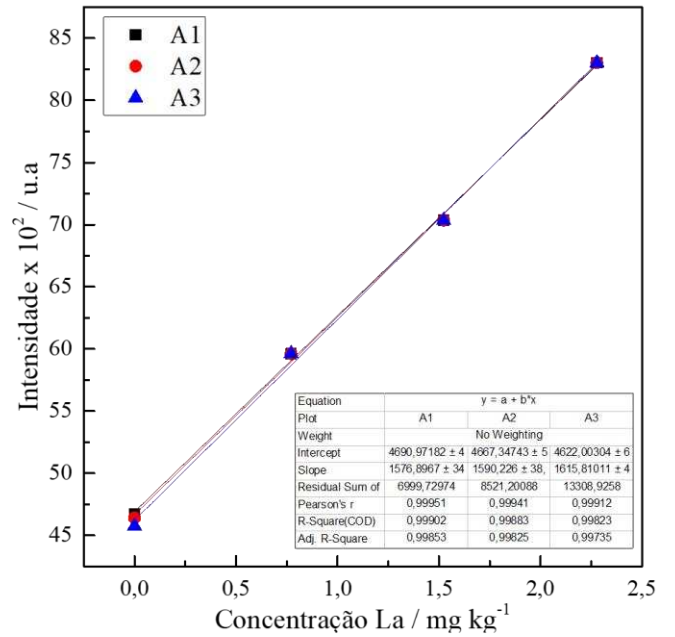
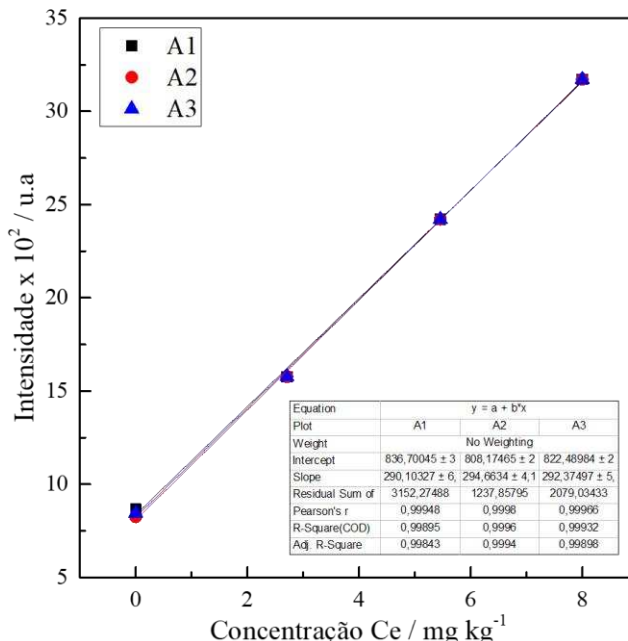
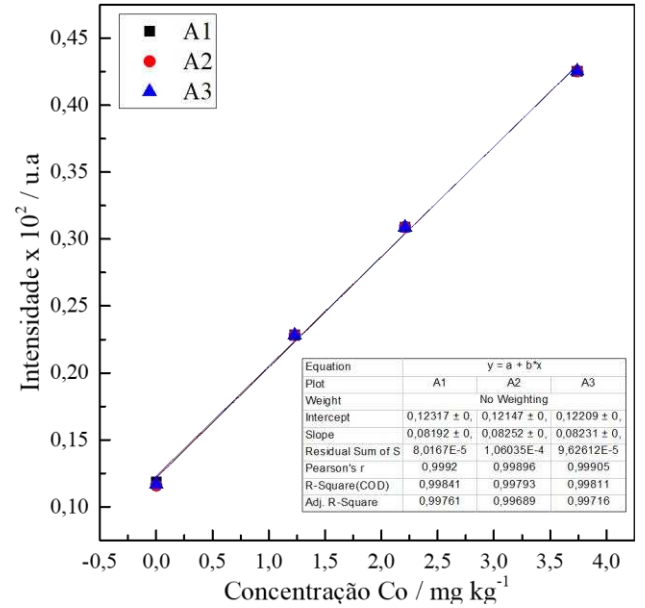
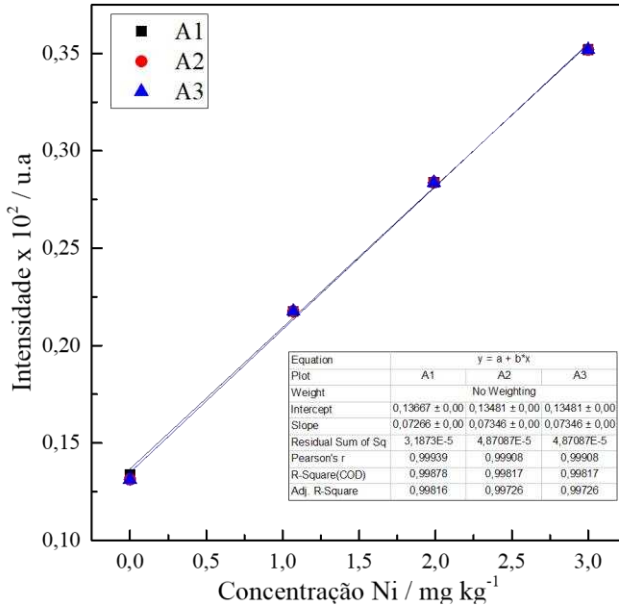
7. ANEXO A

Curvas analíticas correspondentes á figura 7, utilizadas para calcular a concentração de metal lixiviado para cada ácido.:

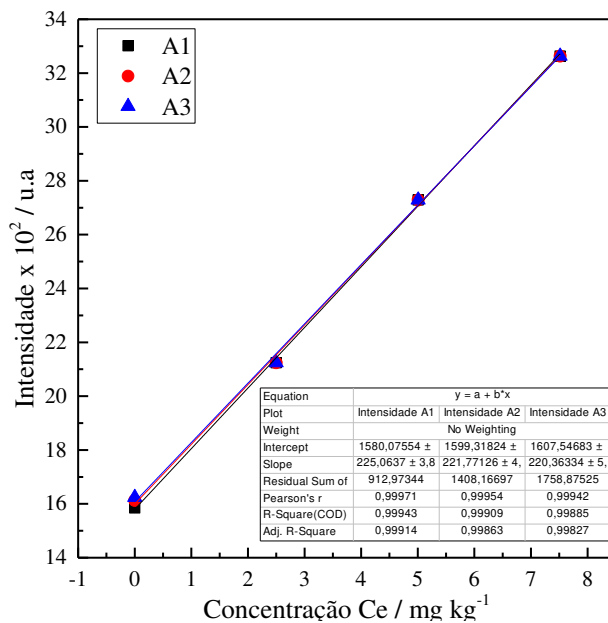
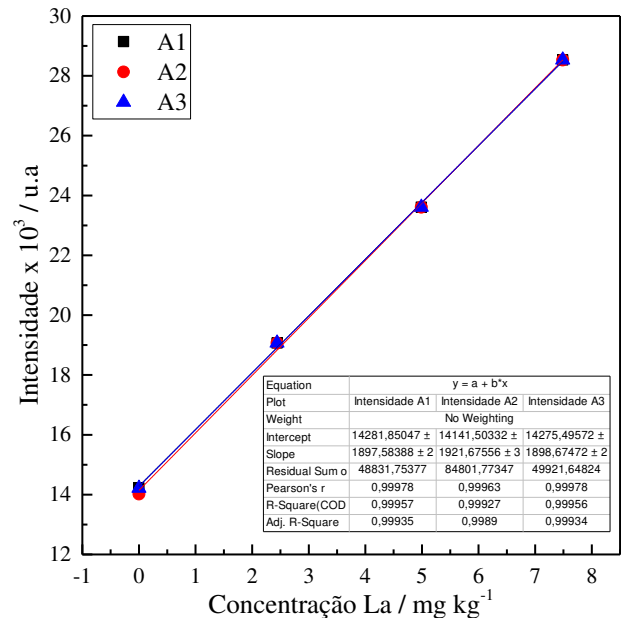
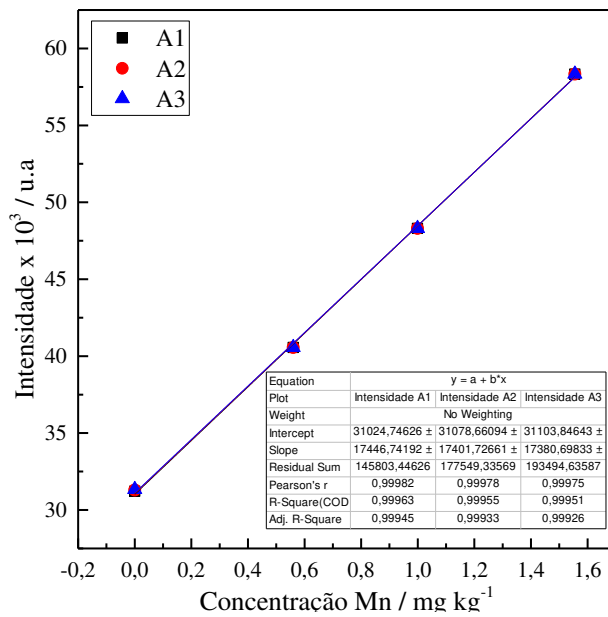
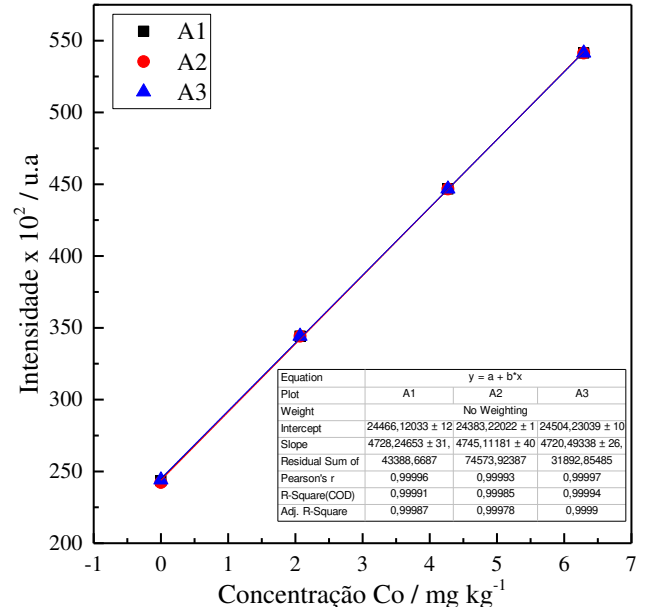
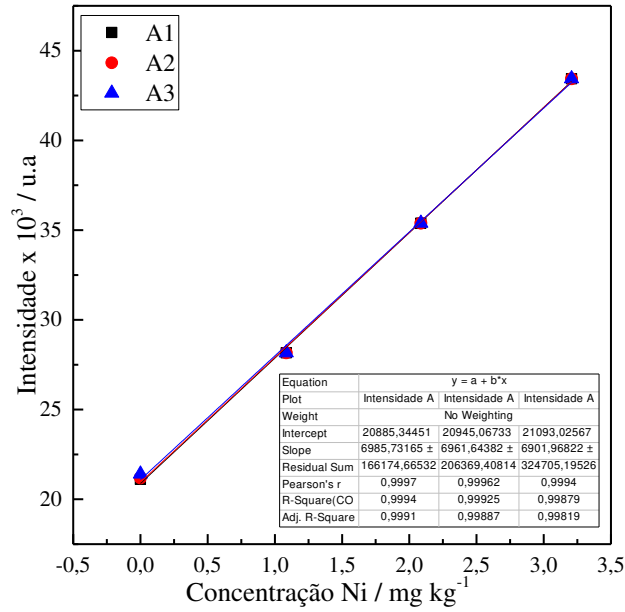
ÁCIDO ACÉTICO (2 mol L⁻¹)



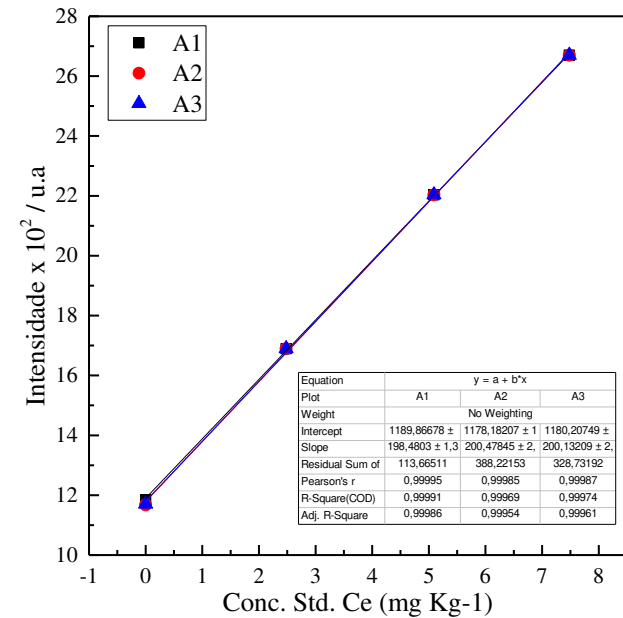
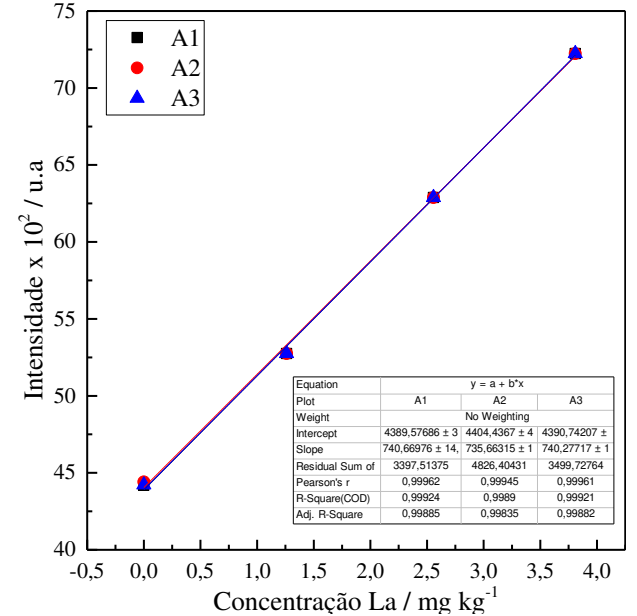
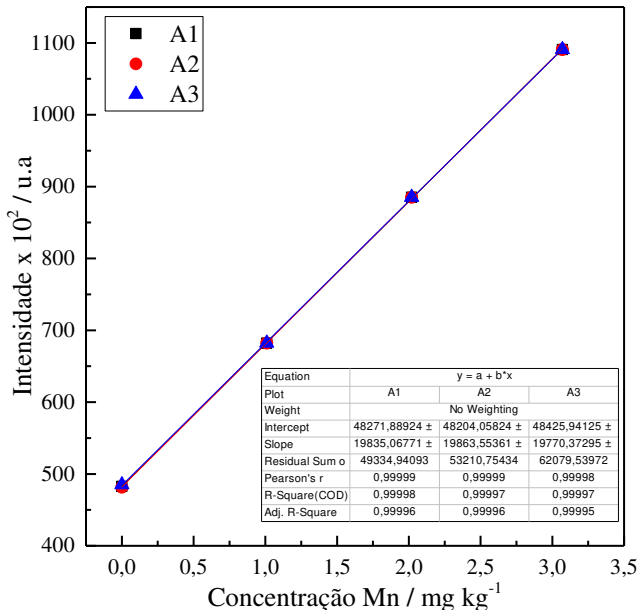
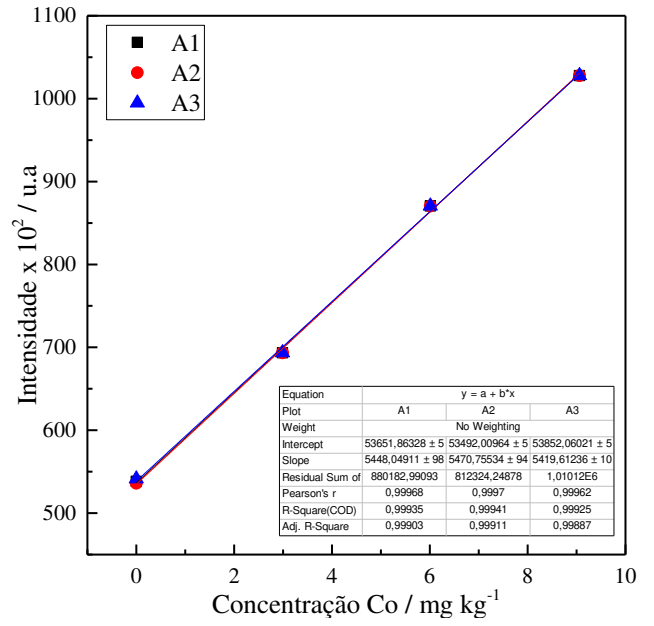
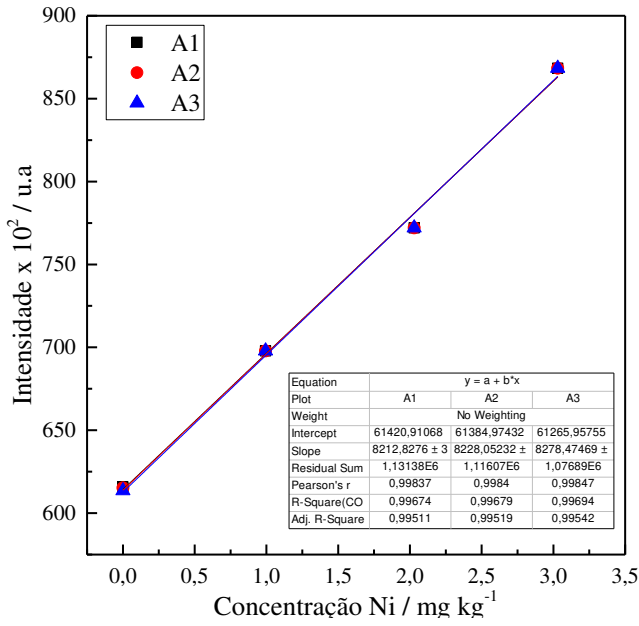
ÁCIDO LÁCTICO (2 mol L⁻¹)



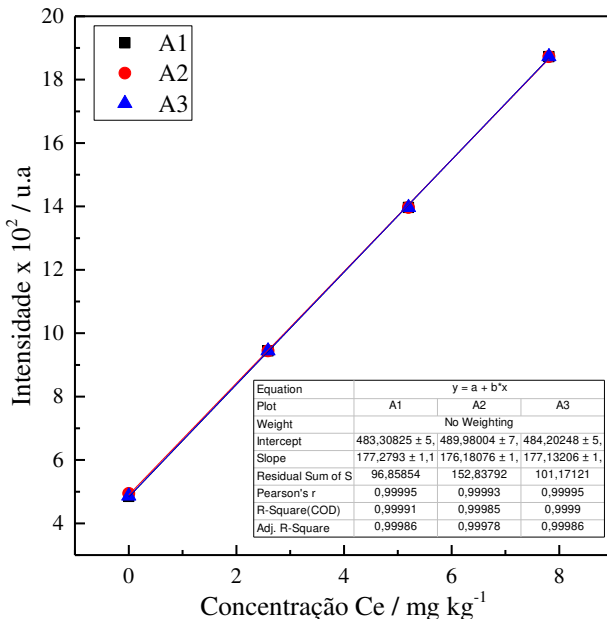
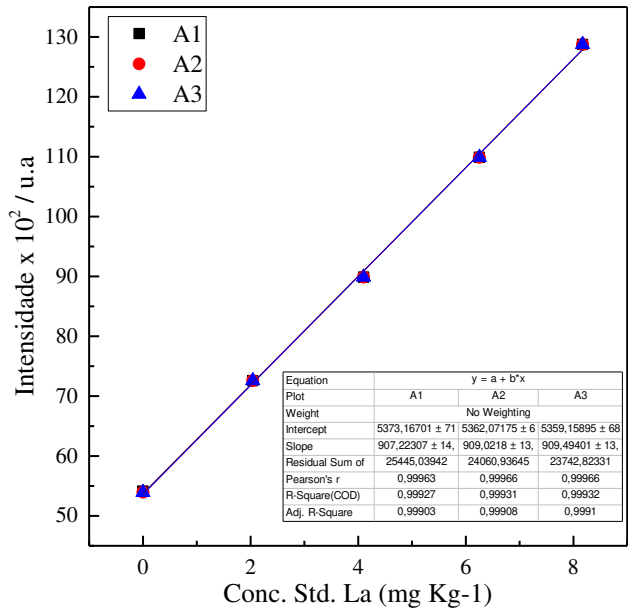
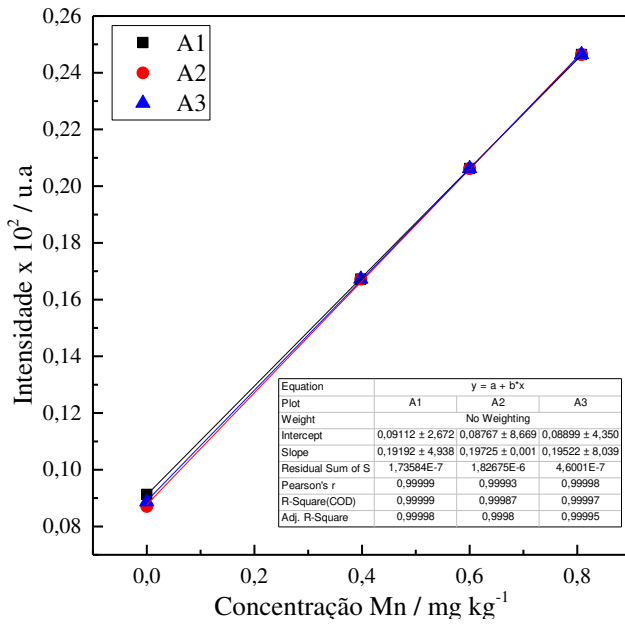
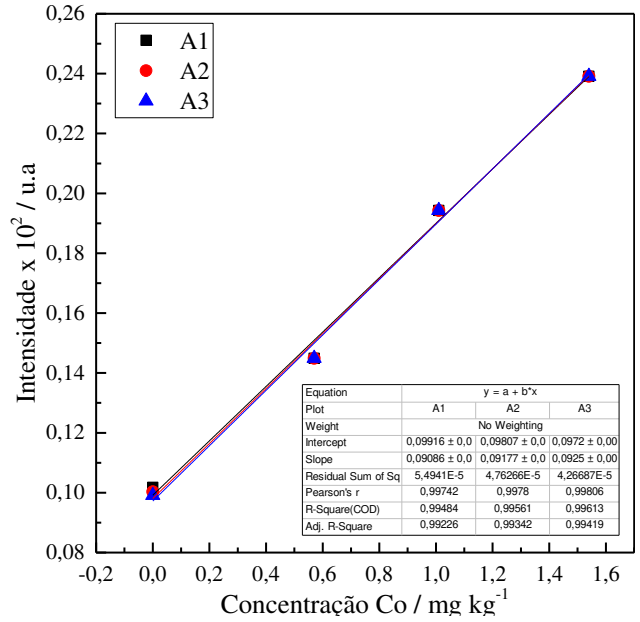
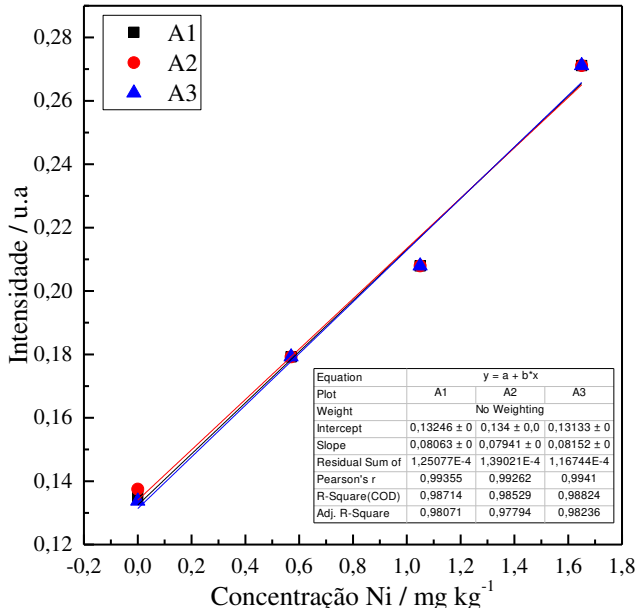
ÁCIDO METANOSSULFÔNICO (2 mol L⁻¹)



ÁCIDO CÍTRICO (2 mol L⁻¹)

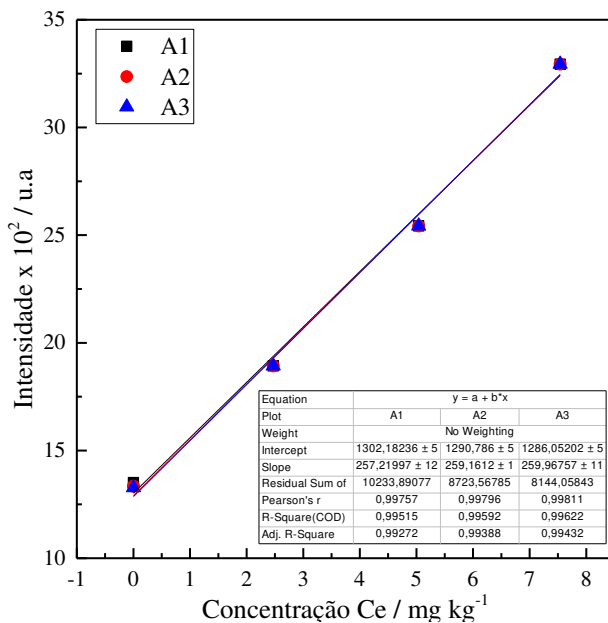
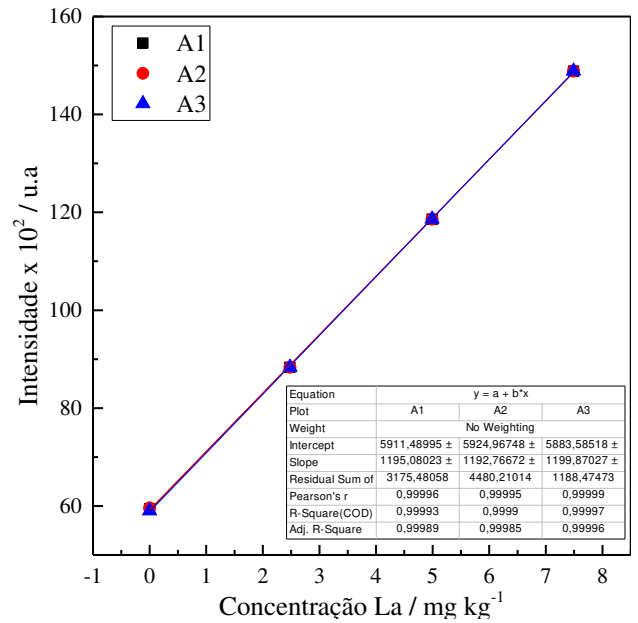
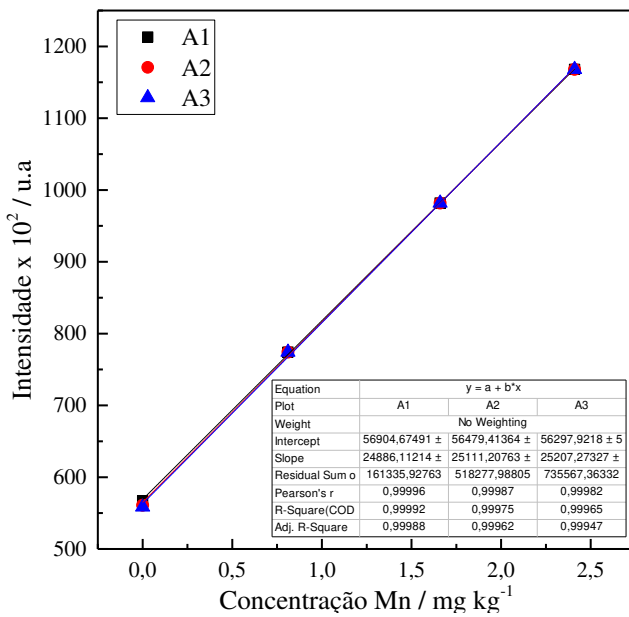
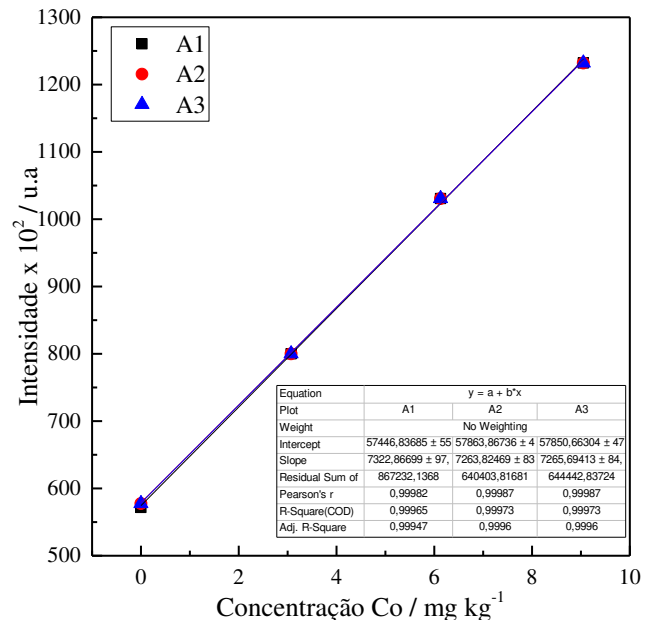
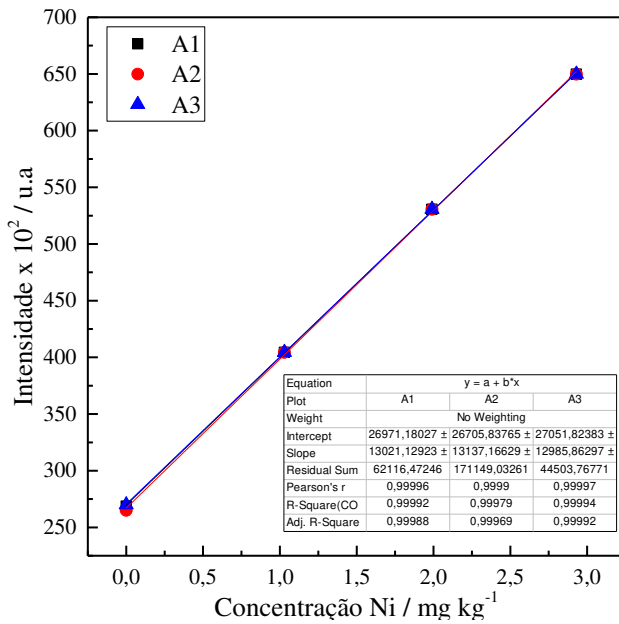


ÁCIDO TARTÁRICO (2 mol L⁻¹)

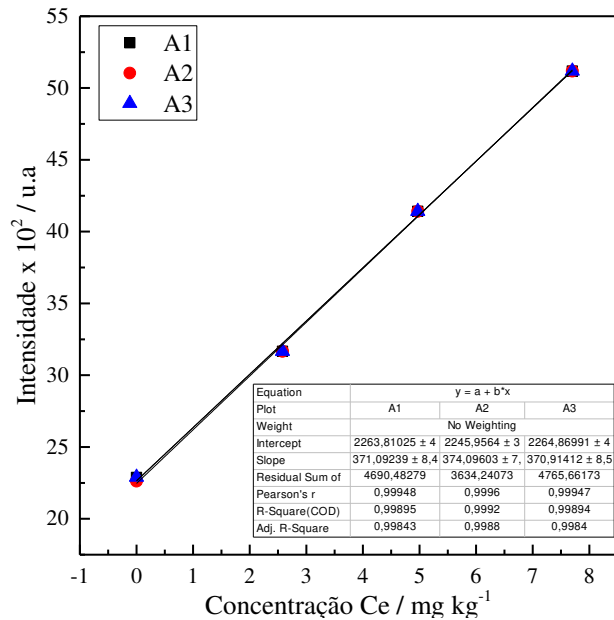
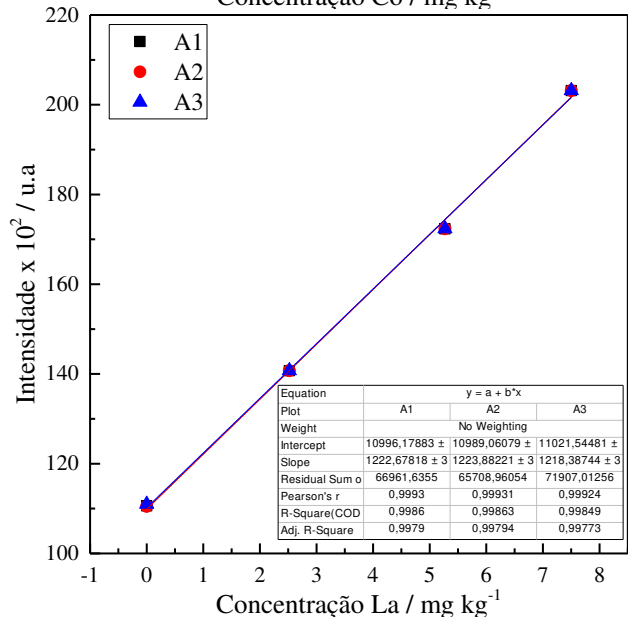
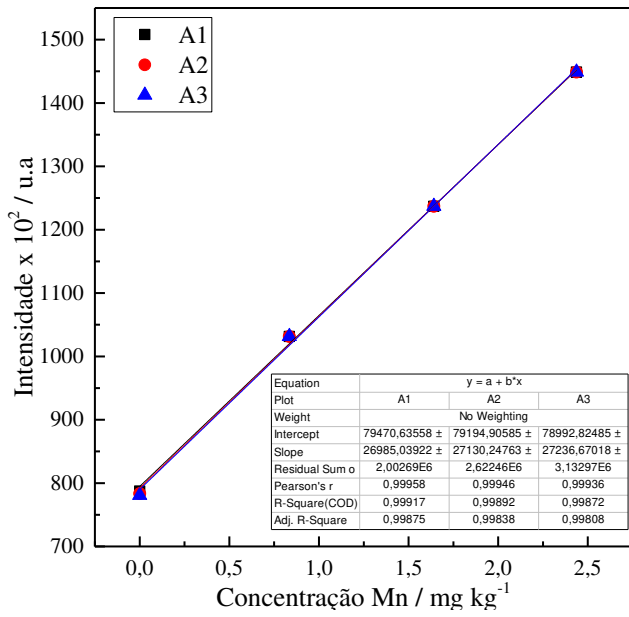
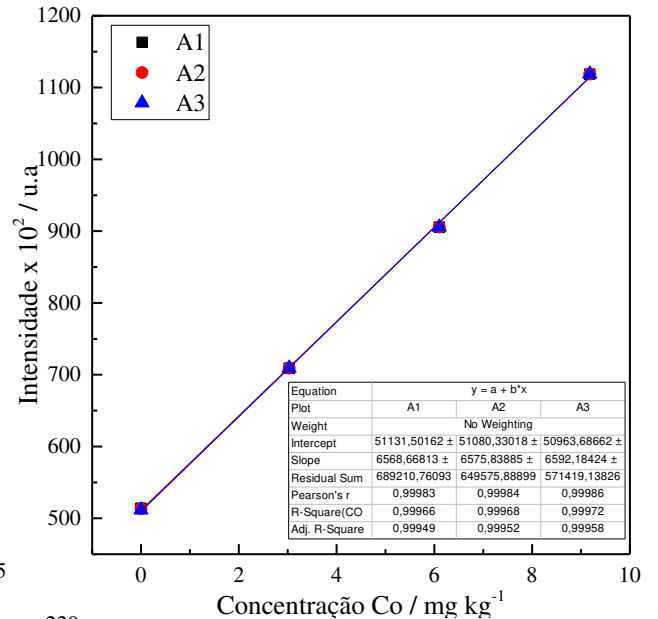
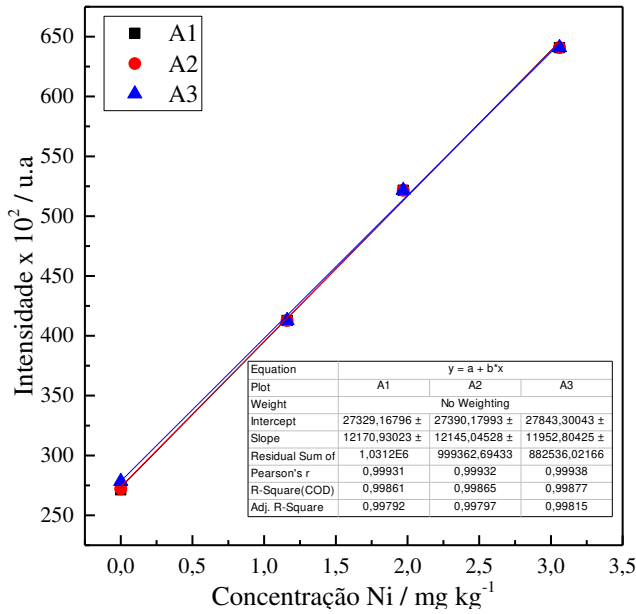


Curvas analíticas correspondentes á figura 8, utilizadas para calcular a concentração de metal lixiviado para cada concentração estudada de ácido acético:

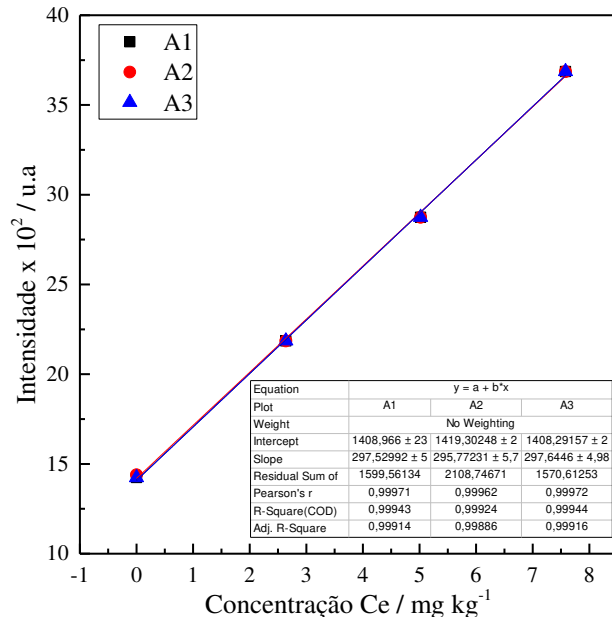
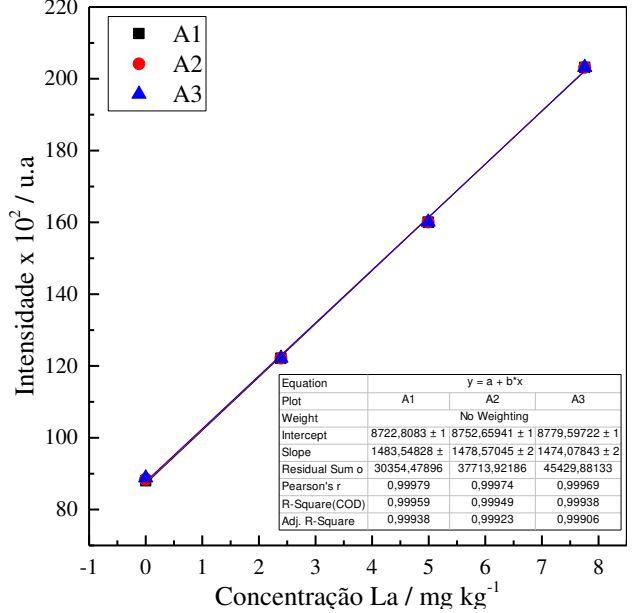
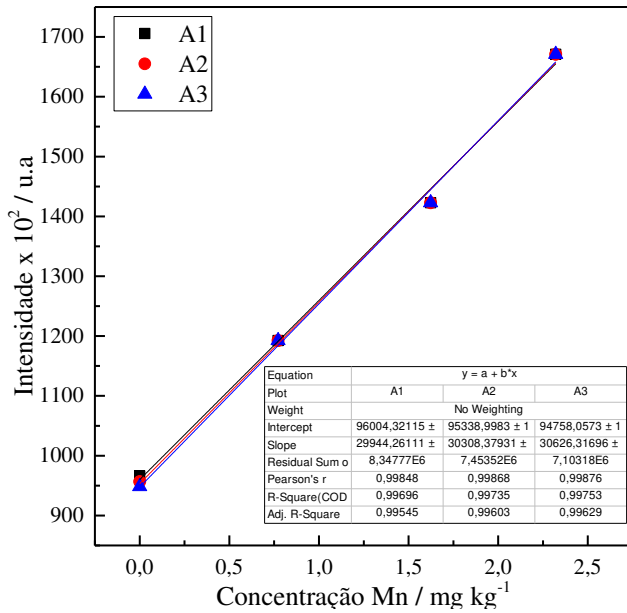
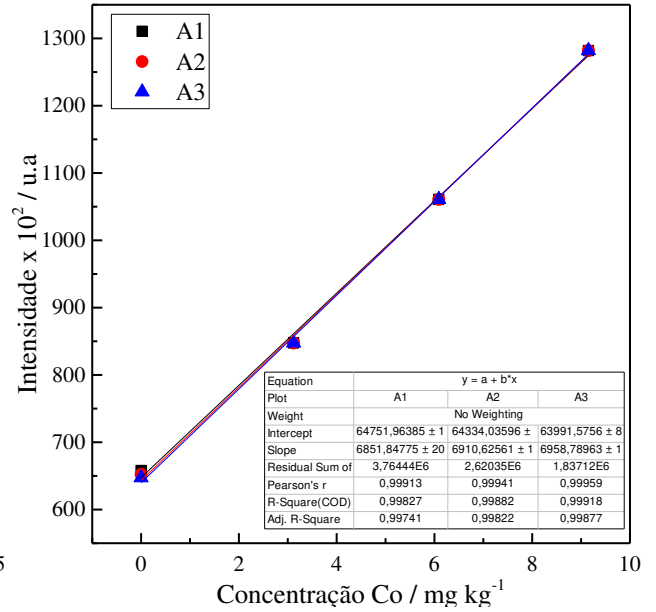
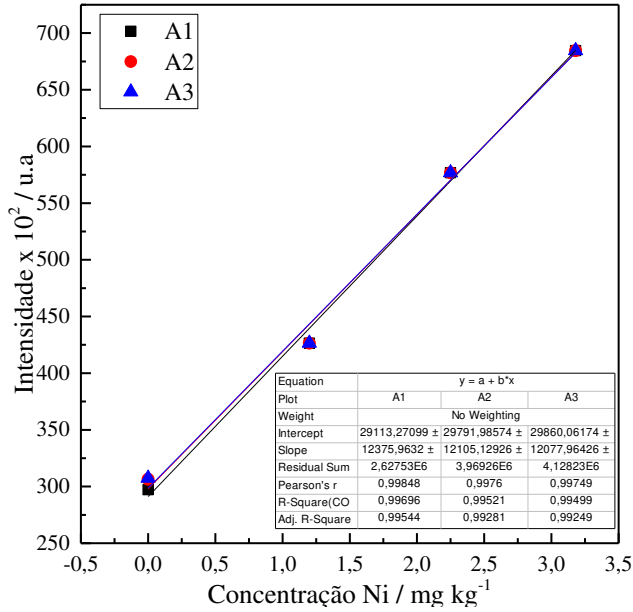
ÁCIDO ACÉTICO (1 mol L⁻¹)



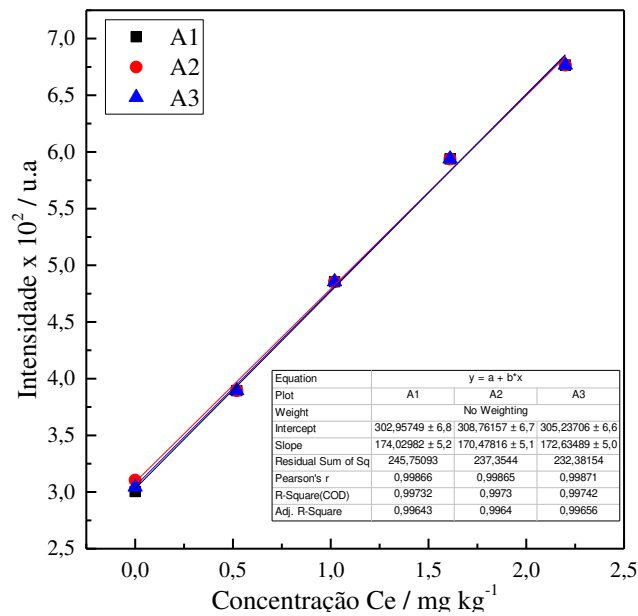
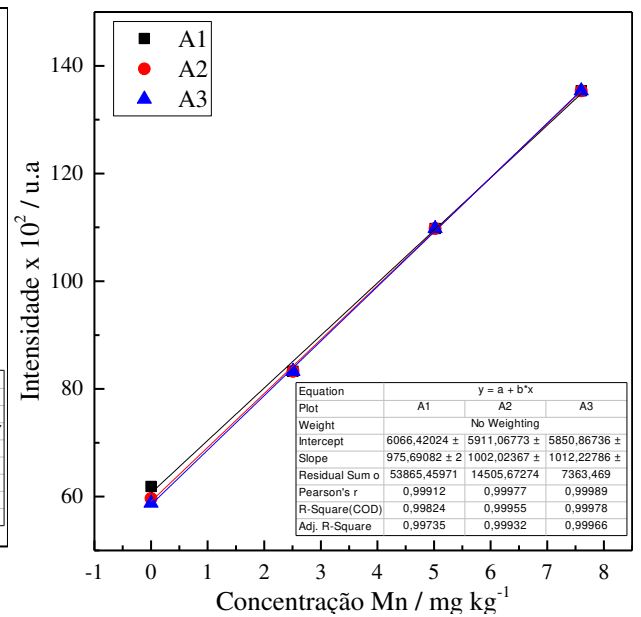
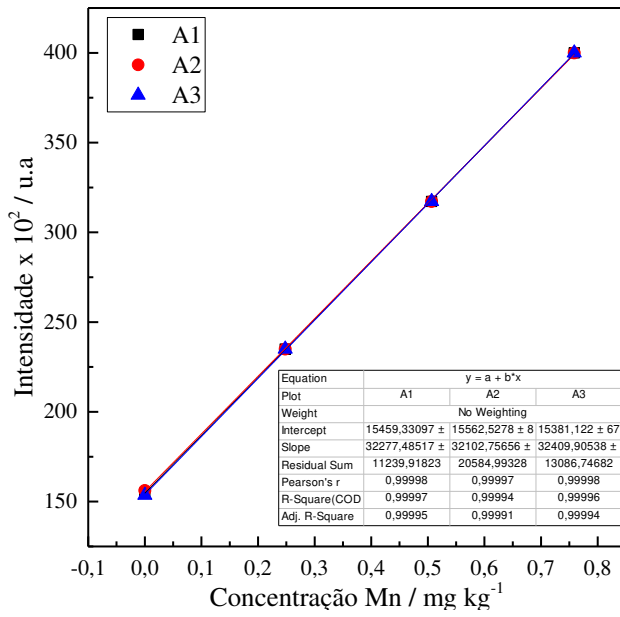
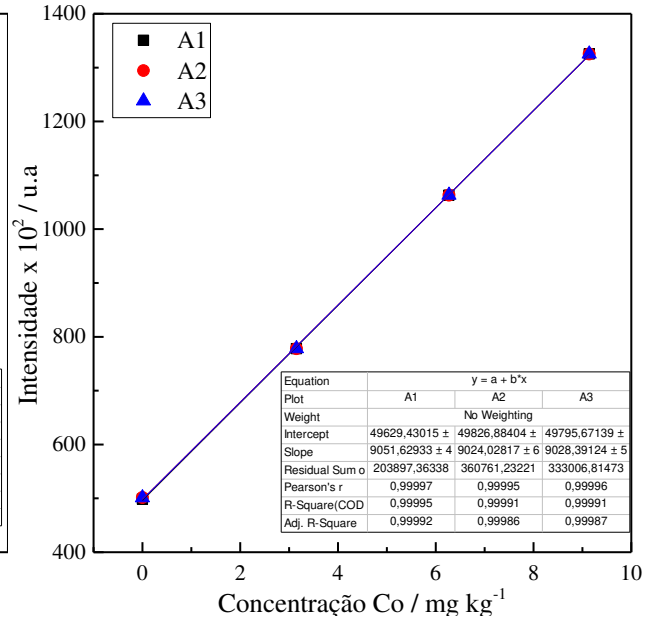
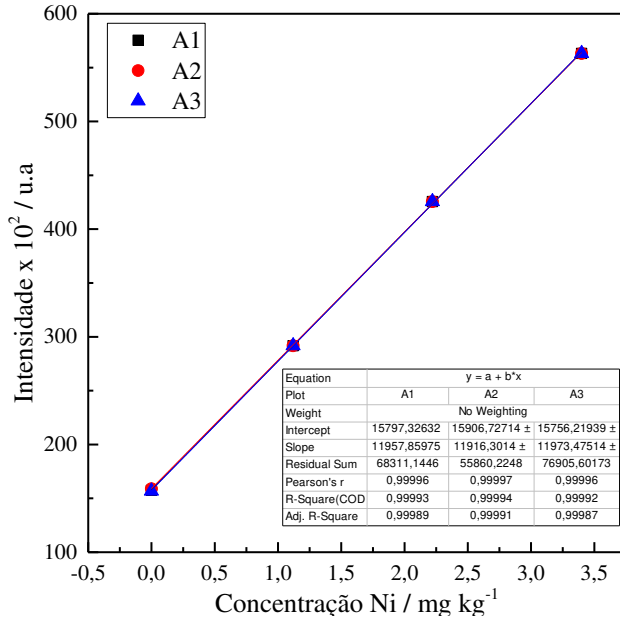
ÁCIDO ACÉTICO (4 mol L⁻¹)



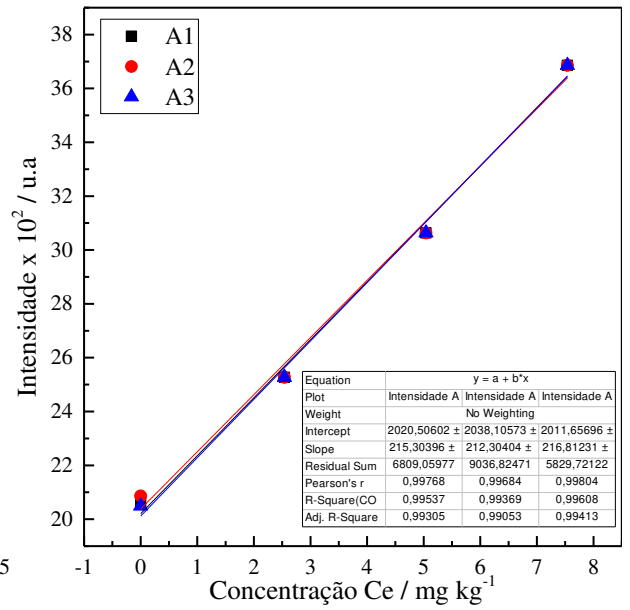
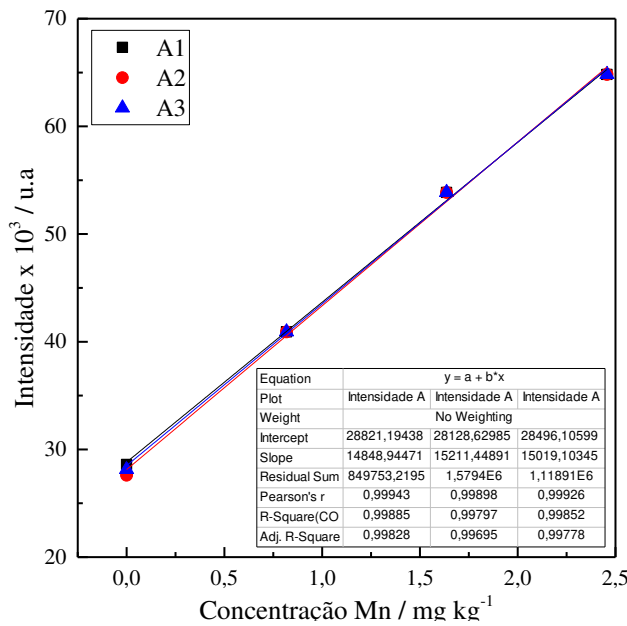
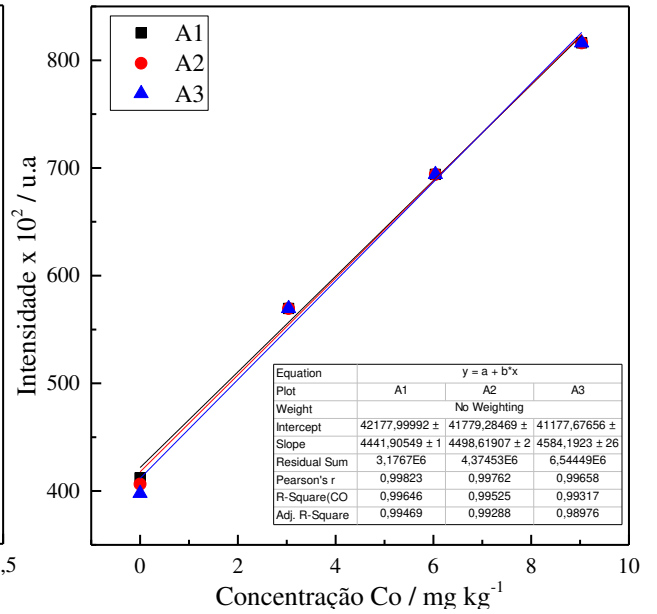
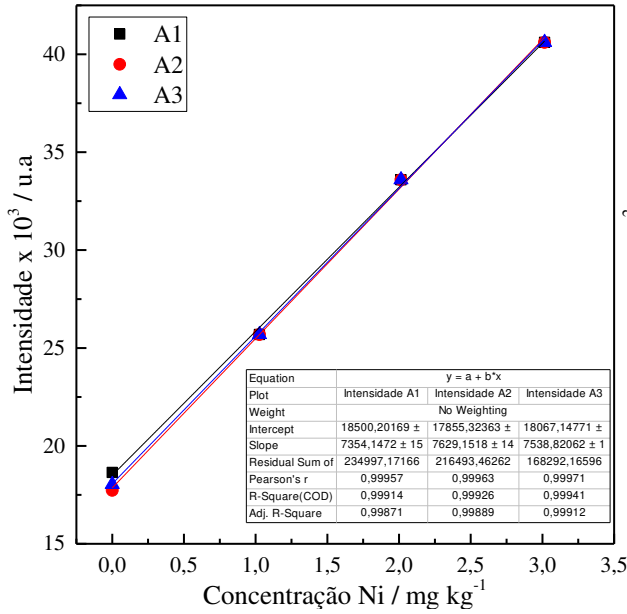
ÁCIDO ACÉTICO (6 mol L⁻¹)



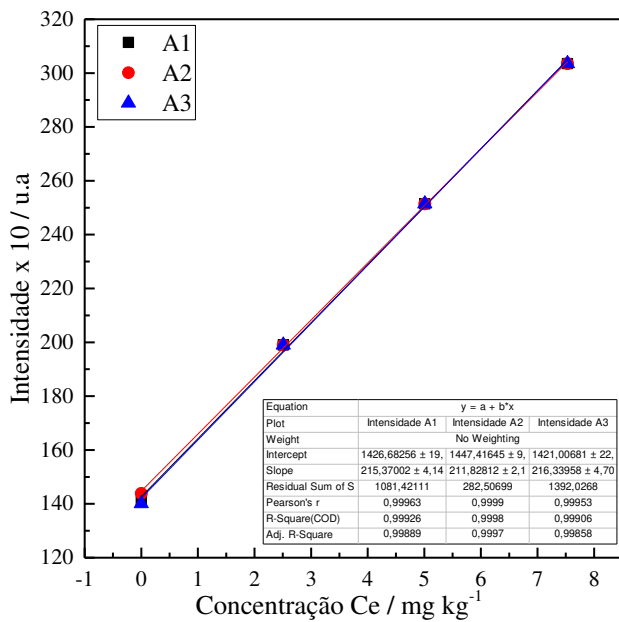
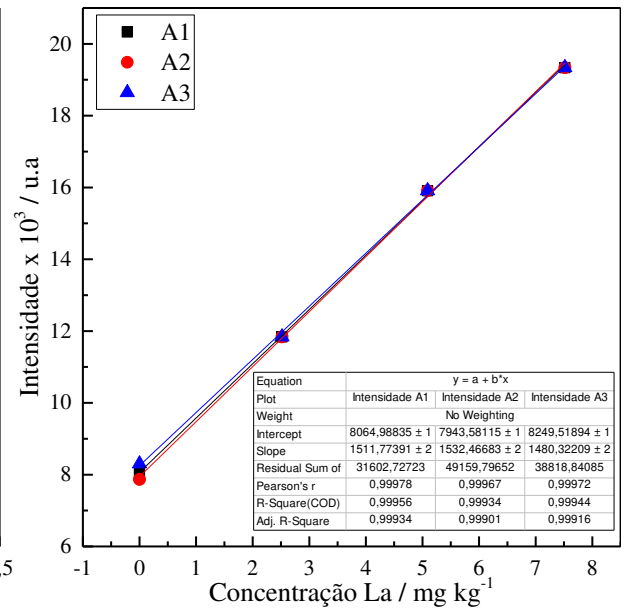
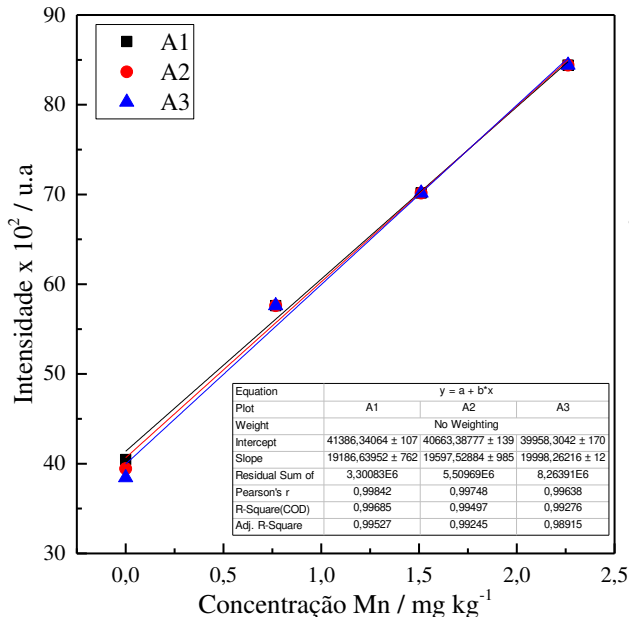
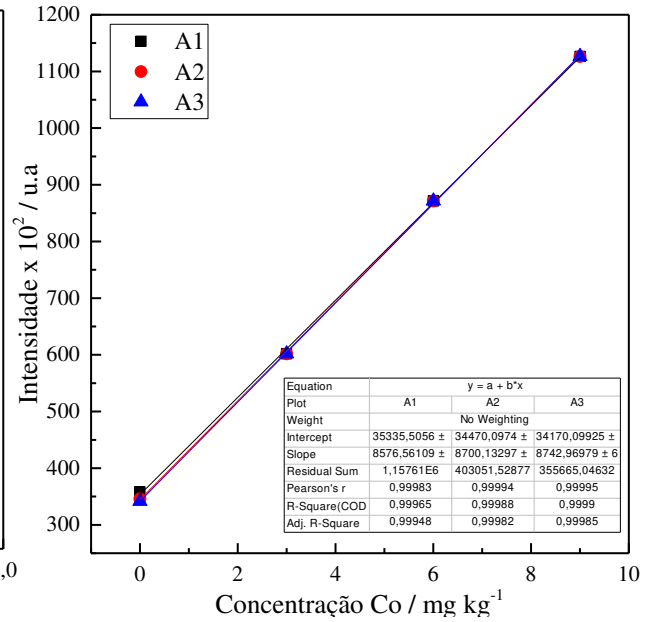
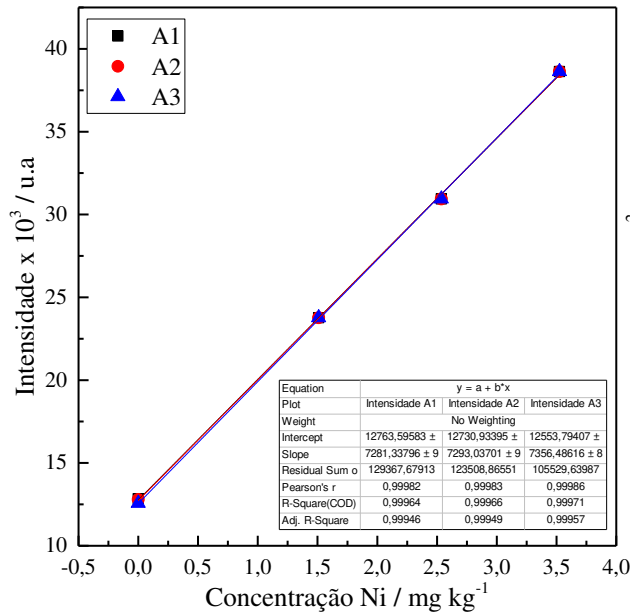
ÁCIDO ACÉTICO (8 mol L⁻¹)



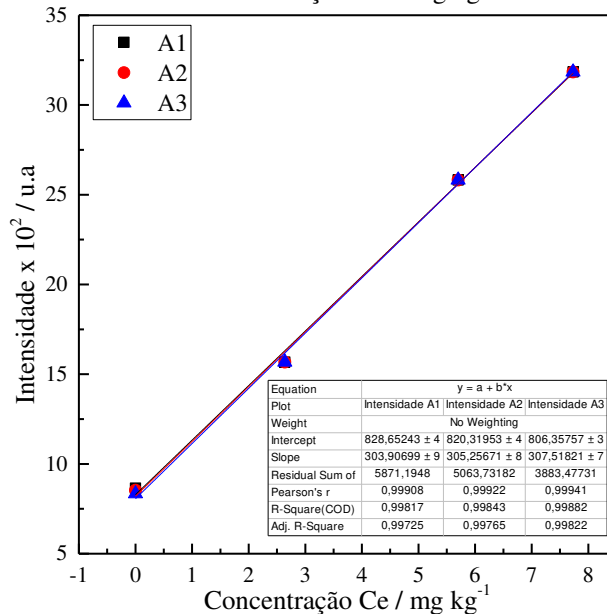
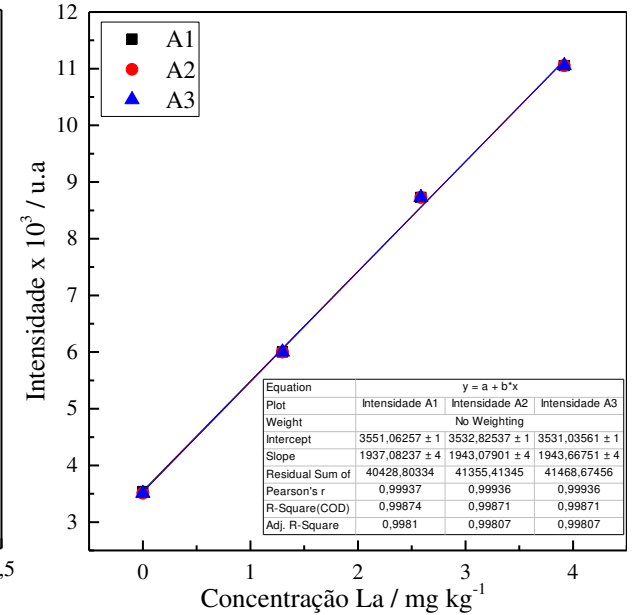
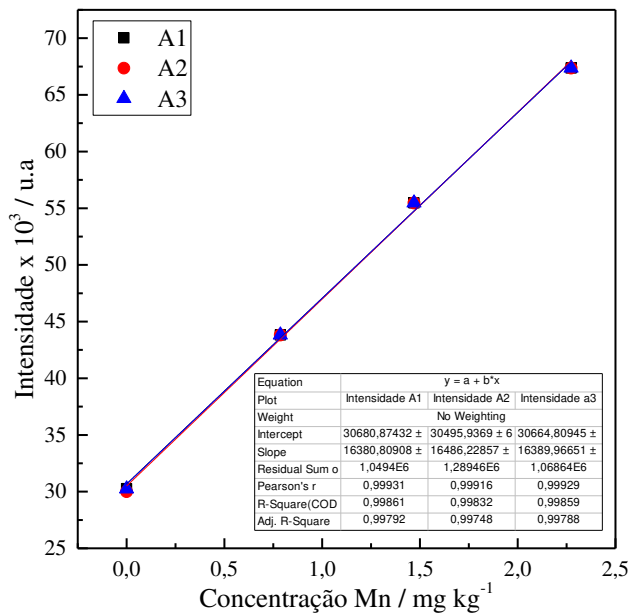
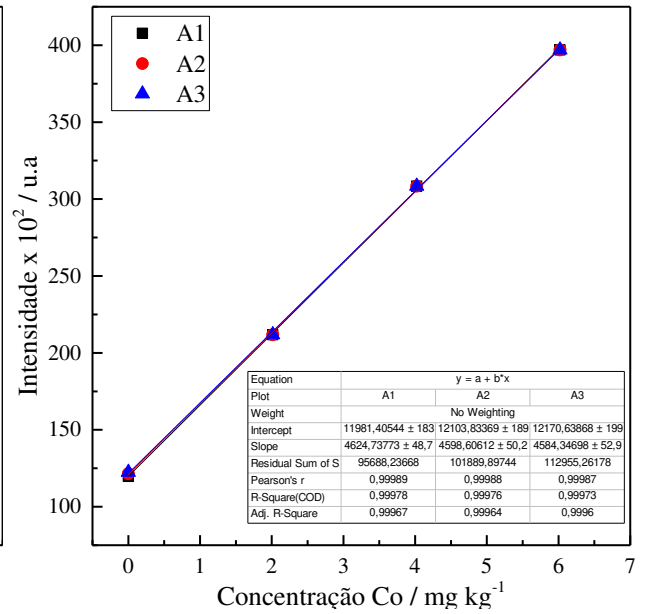
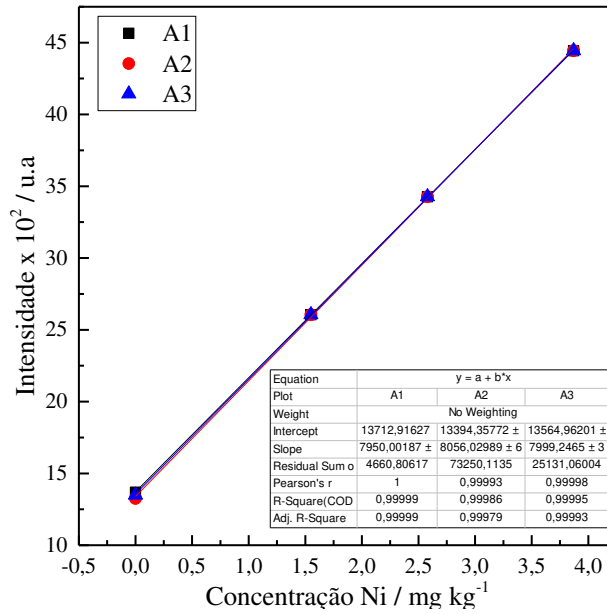
Curvas analíticas correspondentes á figura 9, utilizadas para calcular a concentração de metal lixiviado para cada concentração estudada de ácido metanossulfônico:
ÁCIDO METANOSSULFÔNICO (1 mol L⁻¹)



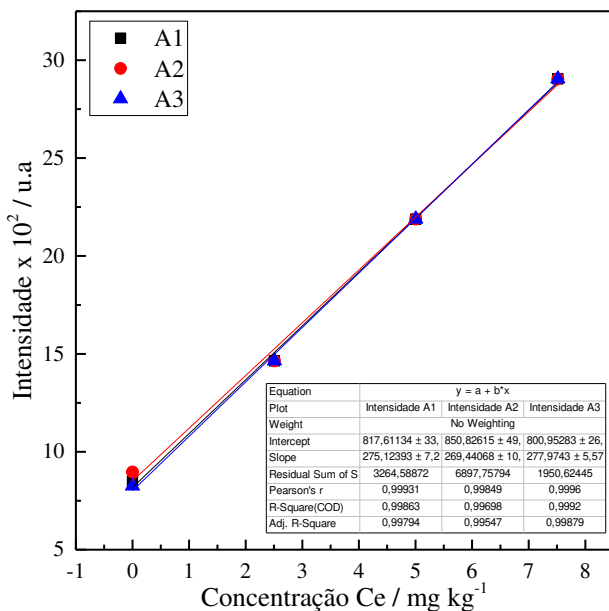
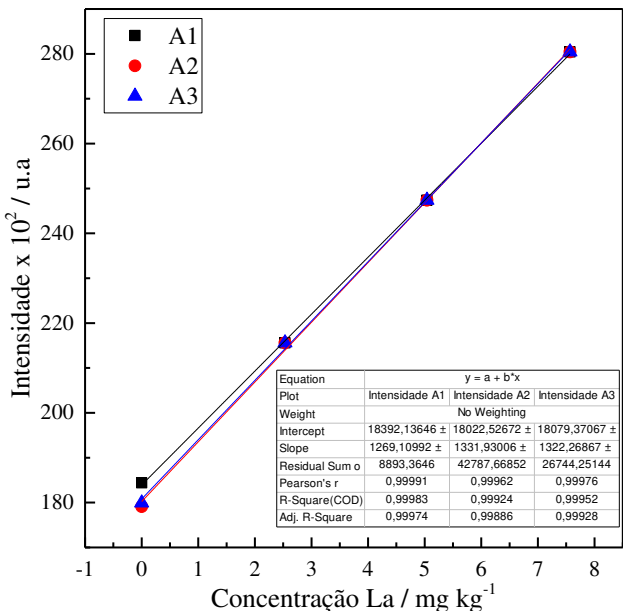
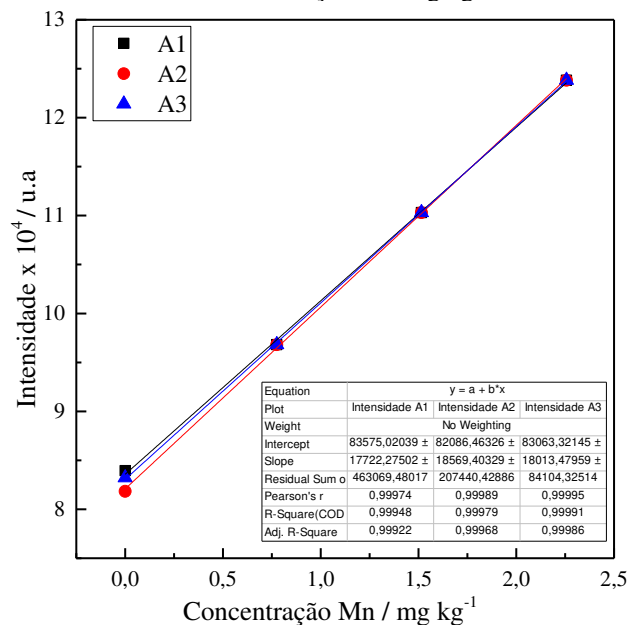
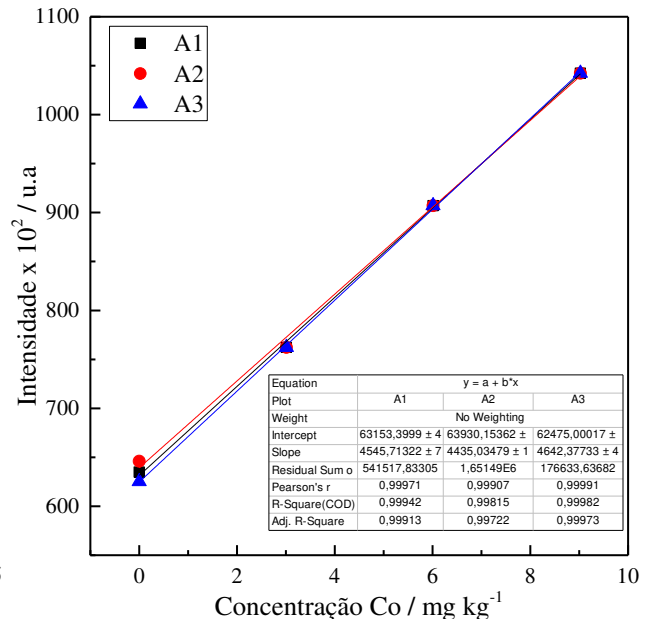
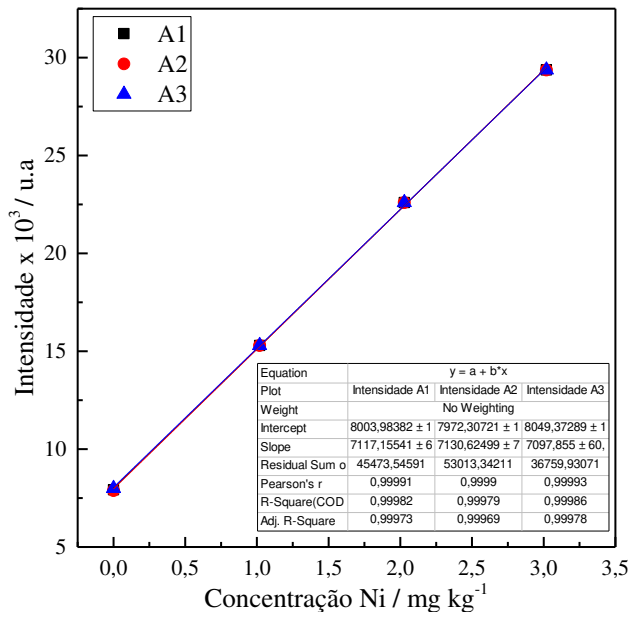
ÁCIDO METANOSSULFÔNICO (4 mol L⁻¹)



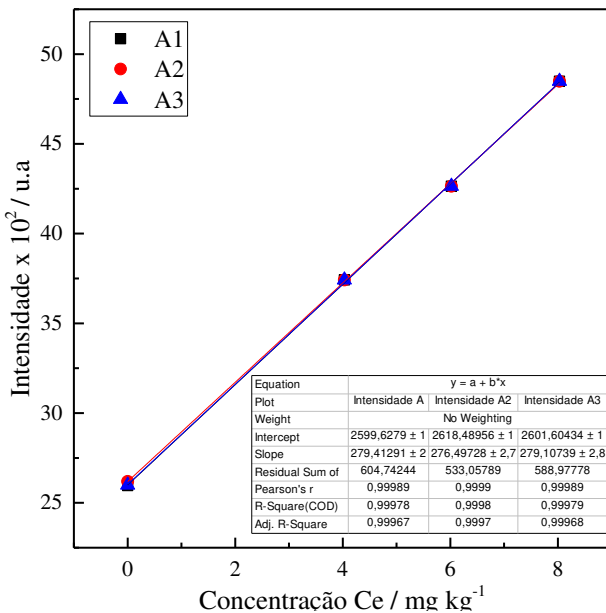
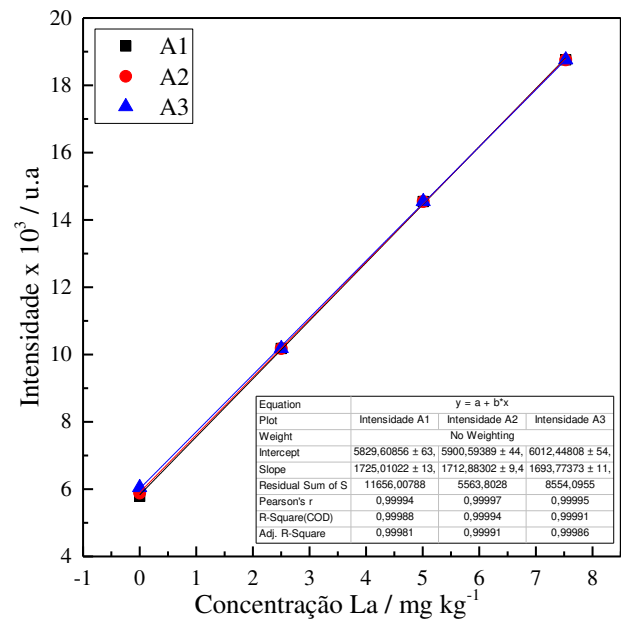
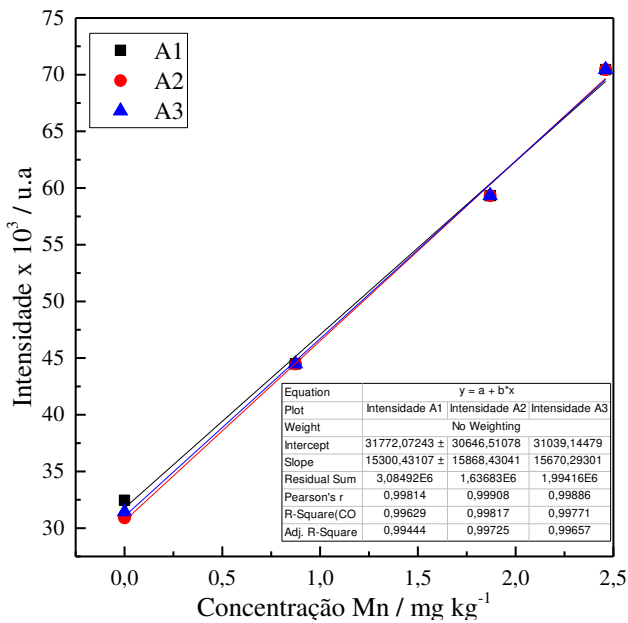
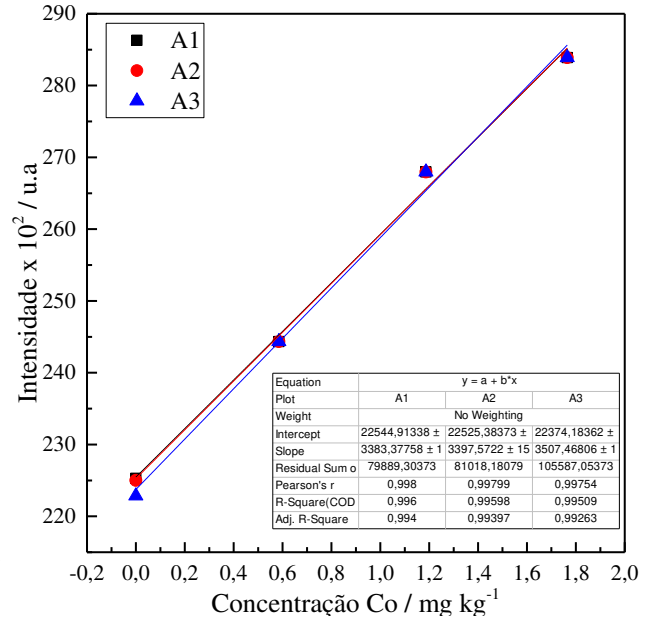
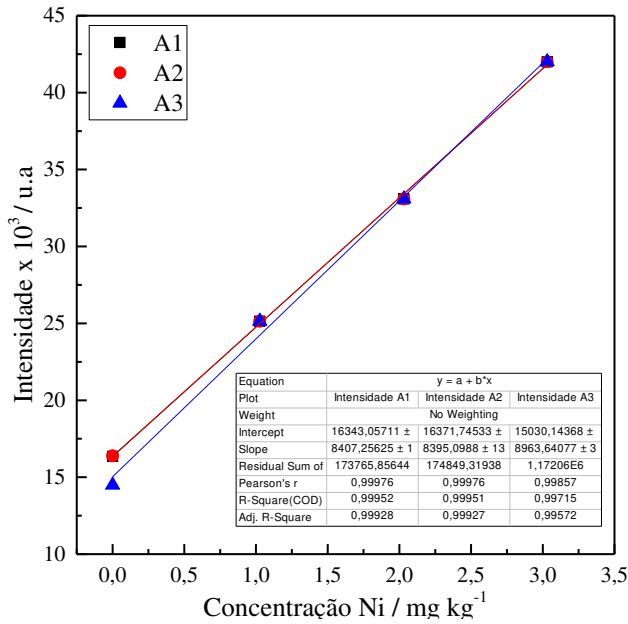
ÁCIDO METANOSSULFÔNICO (6 mol L⁻¹)



ÁCIDO METANOSSULFÔNICO (8 mol L⁻¹)

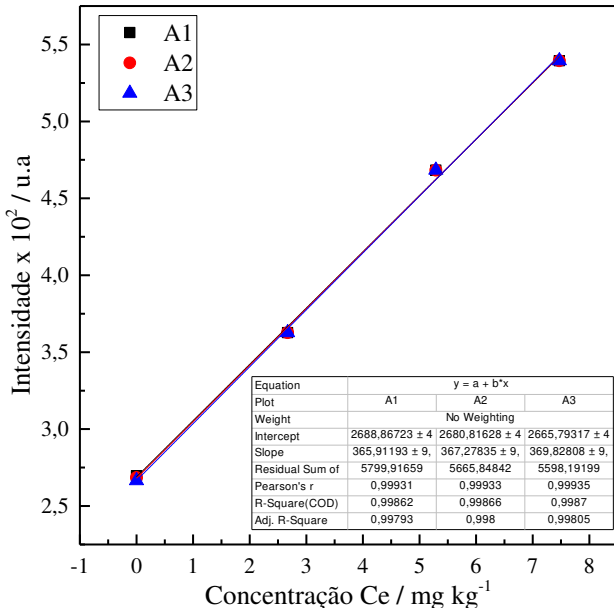
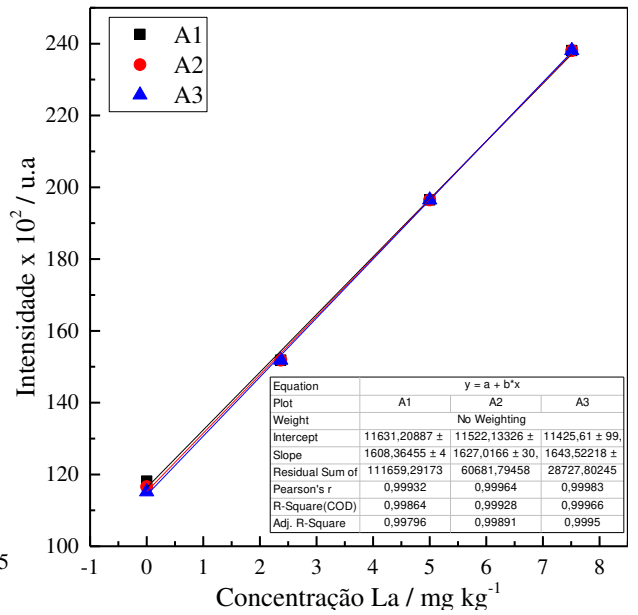
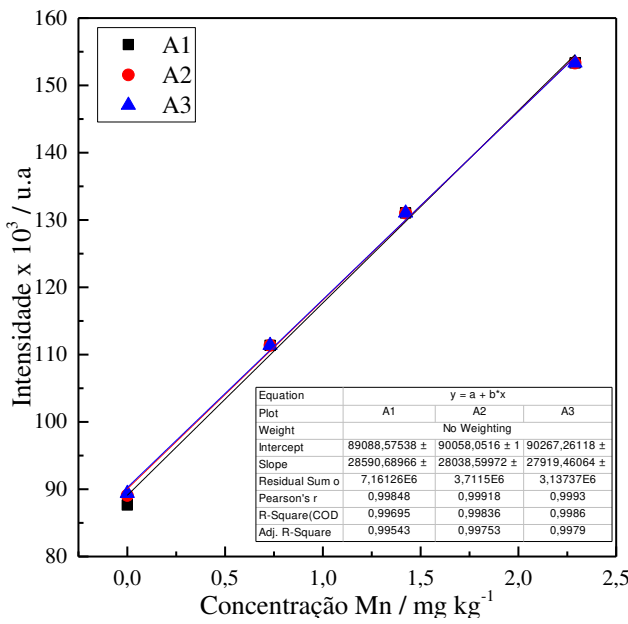
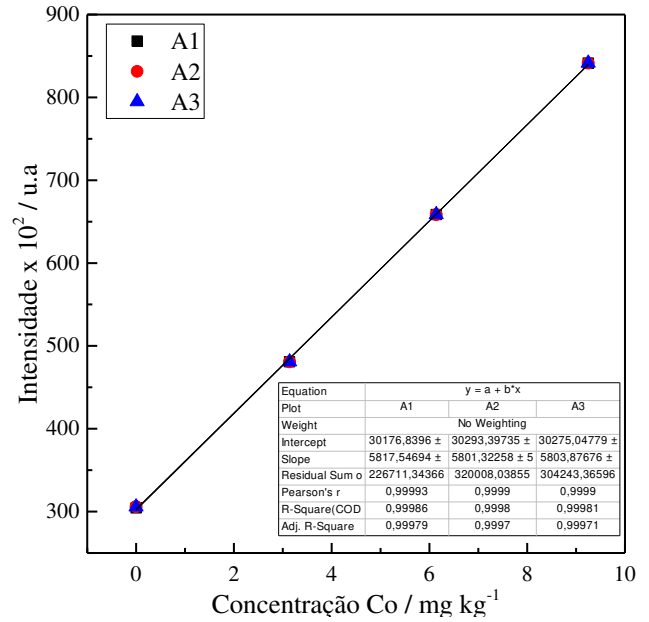
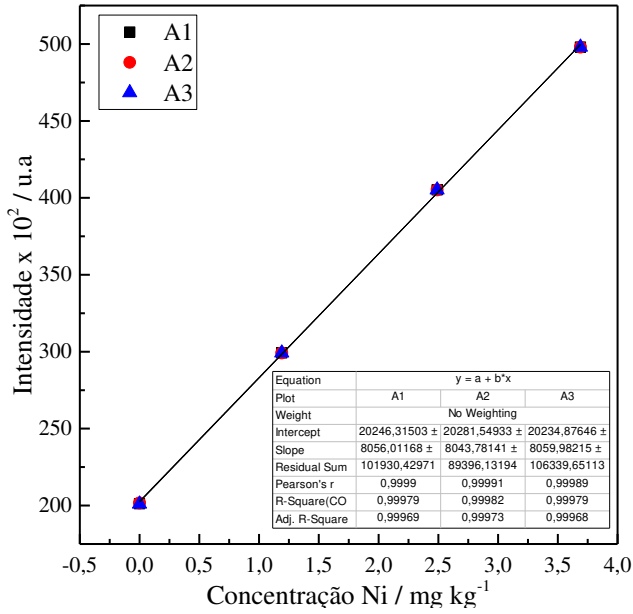


ÁCIDO METANOSSULFÔNICO (10,46 mol L⁻¹)

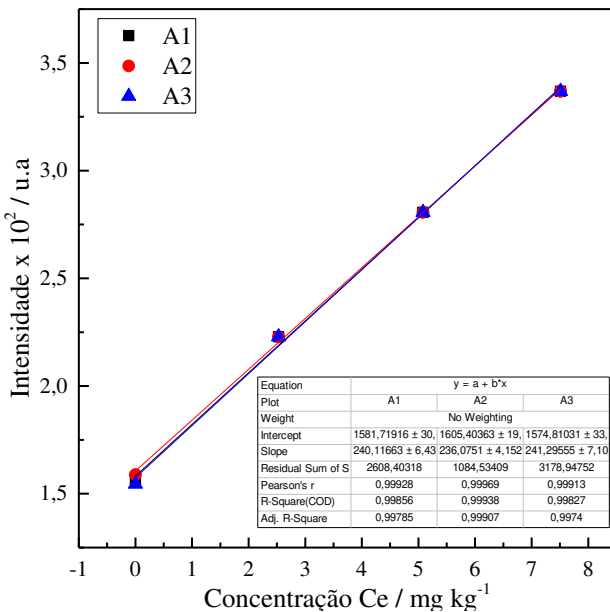
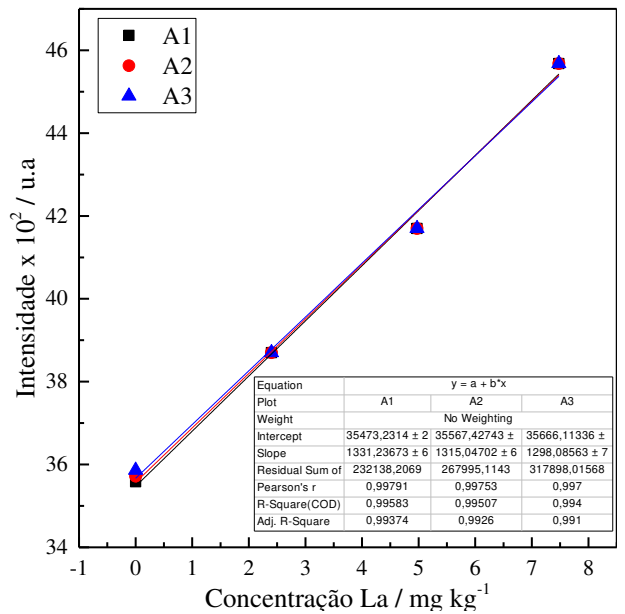
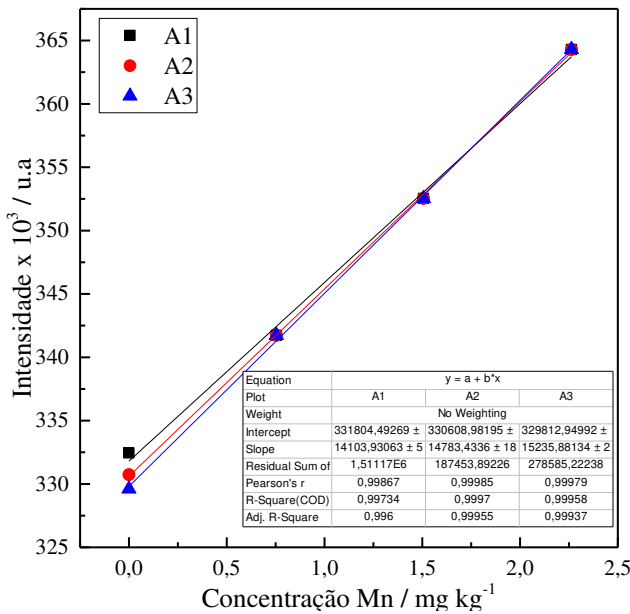
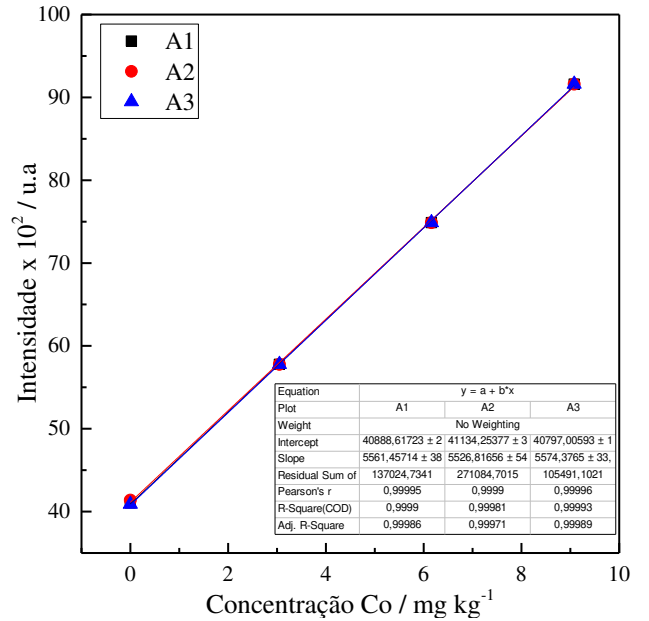
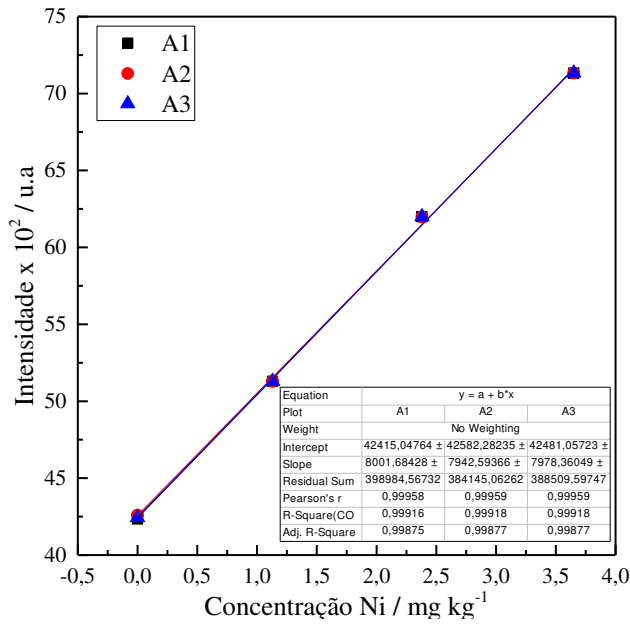


Curvas analíticas correspondentes á figura 10, utilizadas para calcular a concentração de metal lixiviado para cada temperatura estudada de ácido acético:

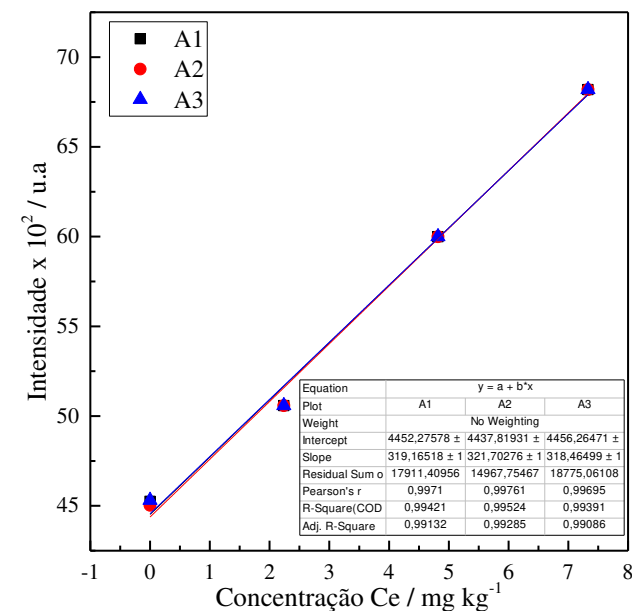
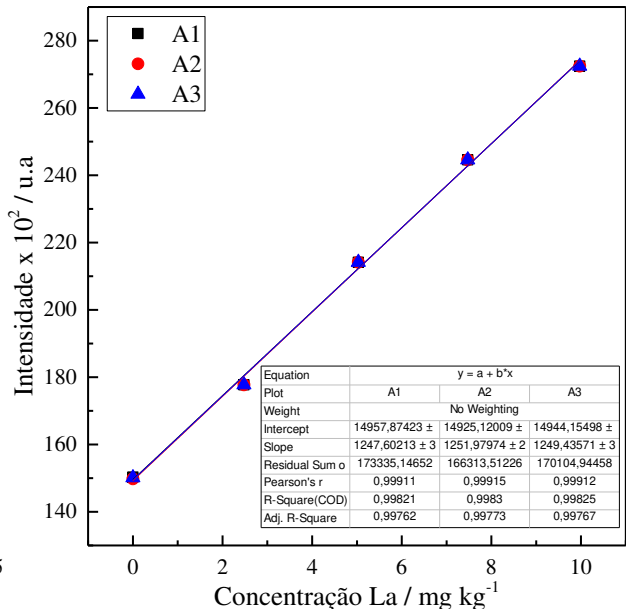
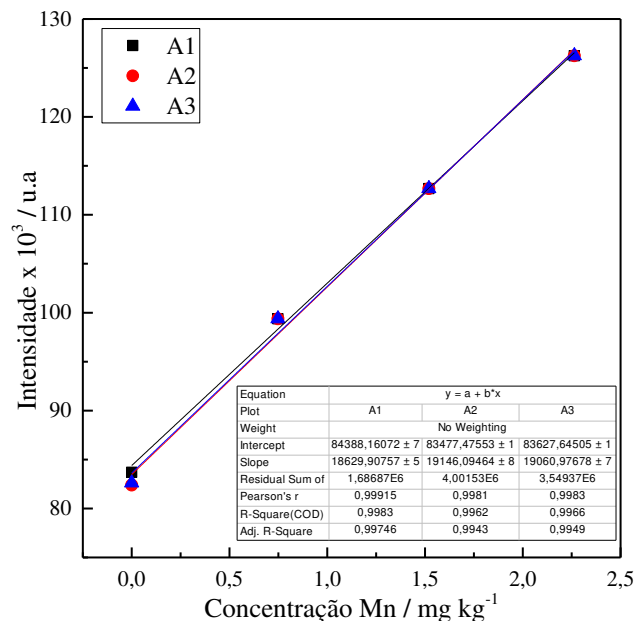
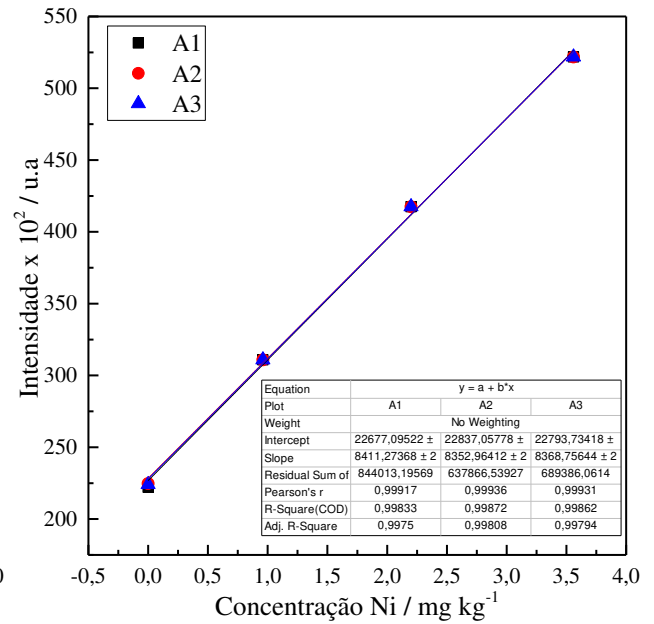
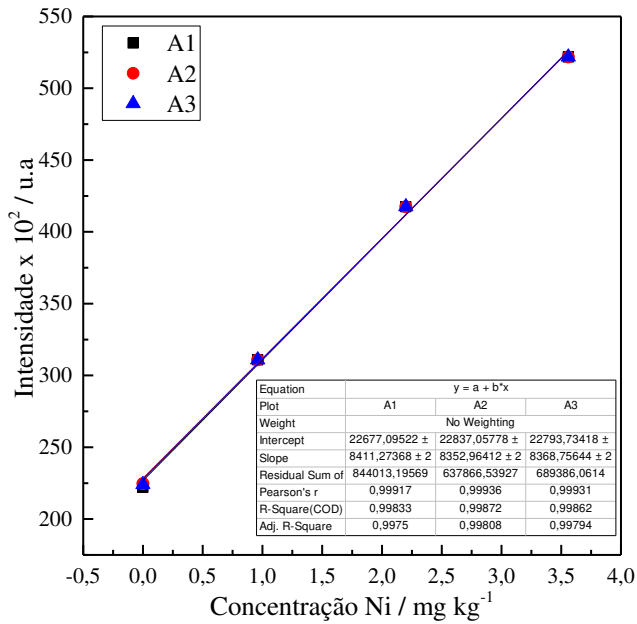
ÁCIDO ACÉTICO (2 mol L⁻¹ – 40 °C)



ÁCIDO ACÉTICO (2 mol L⁻¹ – 60 °C)

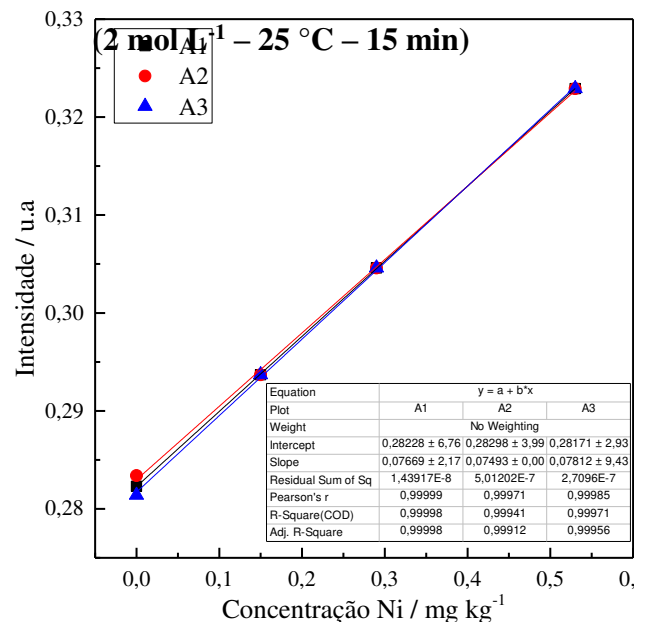
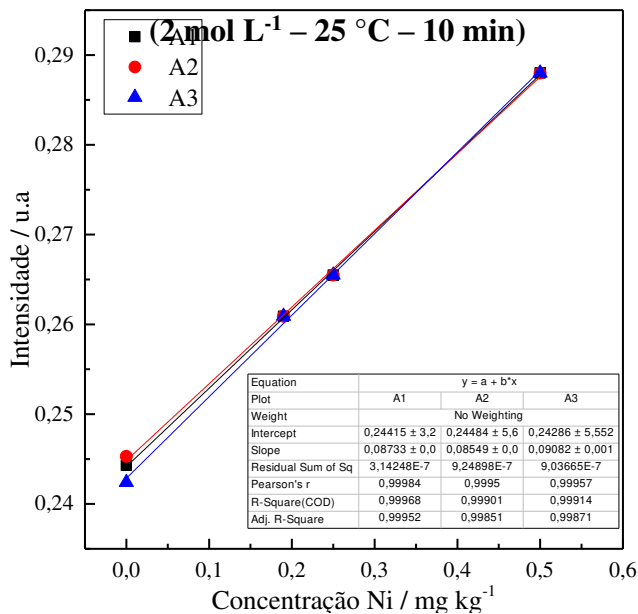
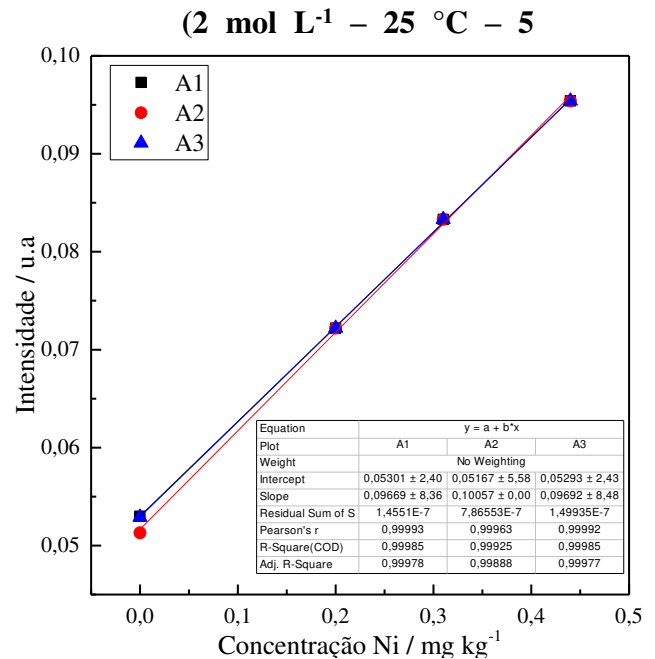
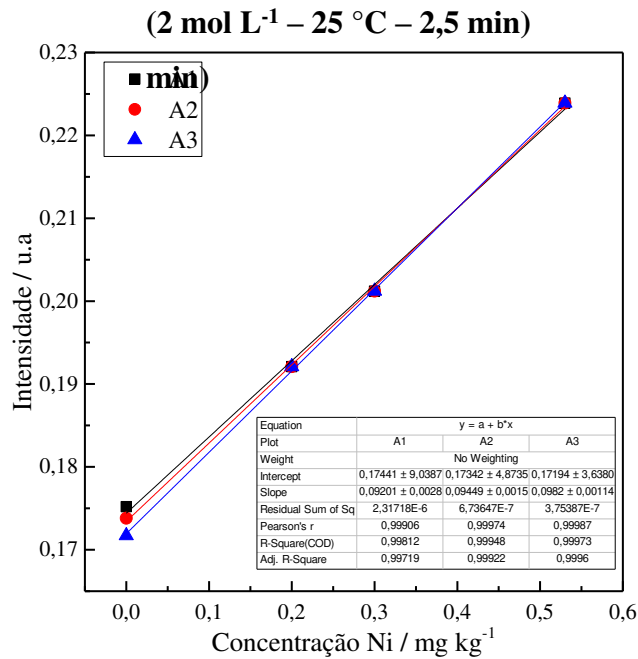


ÁCIDO ACÉTICO (2 mol L⁻¹ – 90 °C)



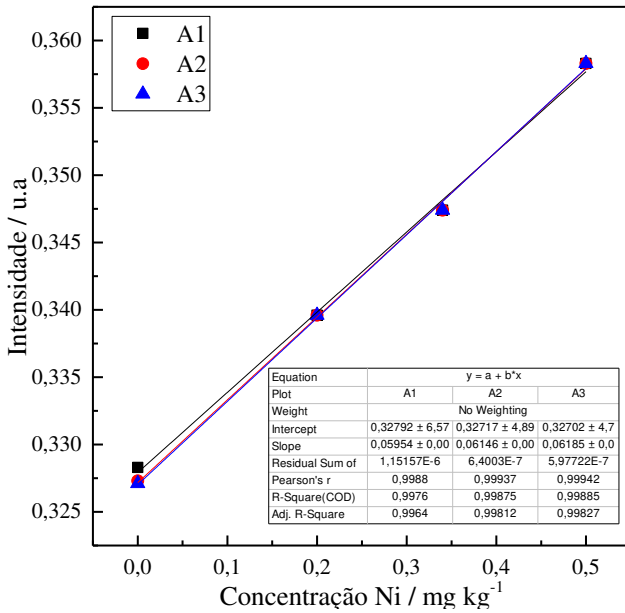
Curvas analíticas correspondentes á figura 12, utilizadas para calcular a concentração de metal lixiviado sendo níquel, cobalto e manganês respectivamente, para cada tempo avaliado nos experimentos de cinética:

ÁCIDO ACÉTICO – NÍQUEL

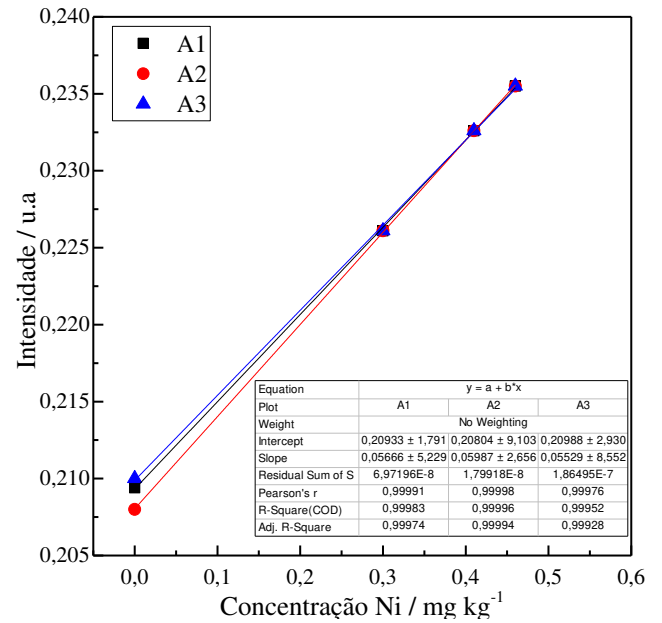


ÁCIDO ACÉTICO – NÍQUEL

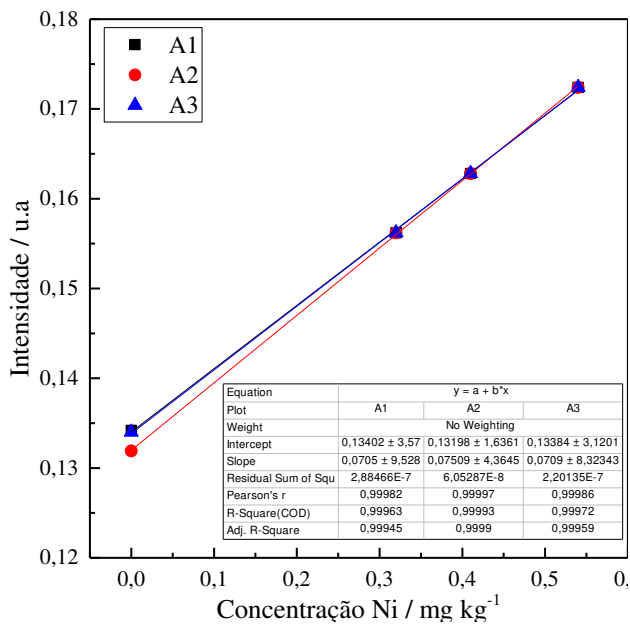
(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 25 min)



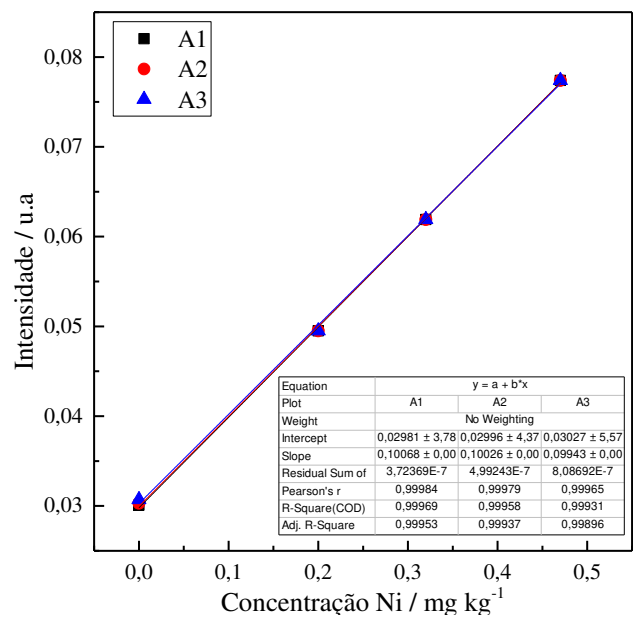
(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 40 min)



(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 60 min)

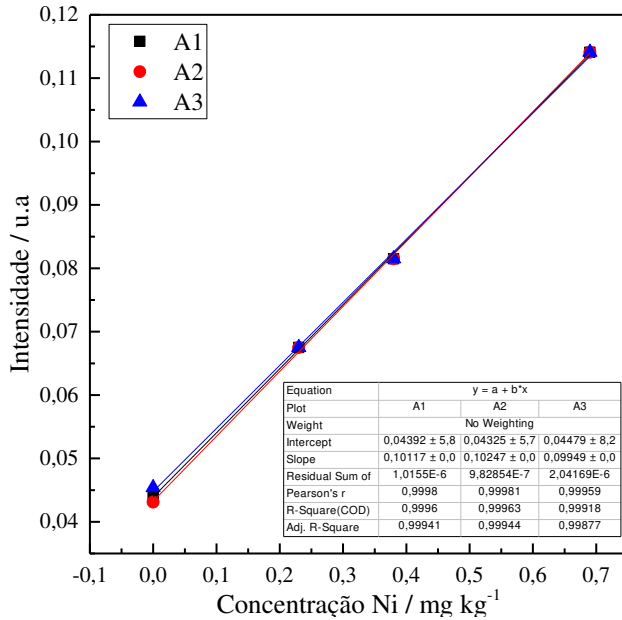


(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 90 min)

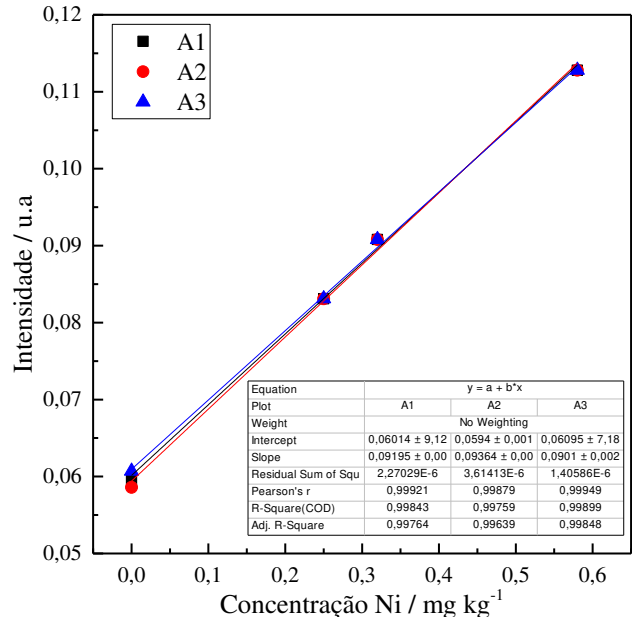


ÁCIDO ACÉTICO – NÍQUEL

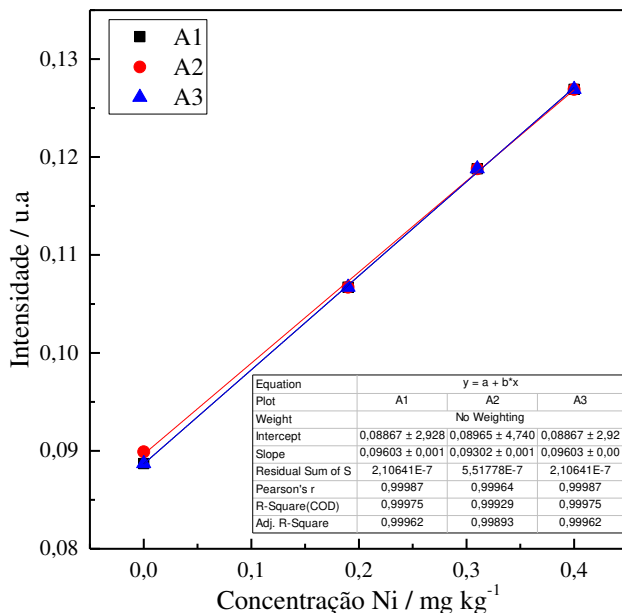
(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 150 min)



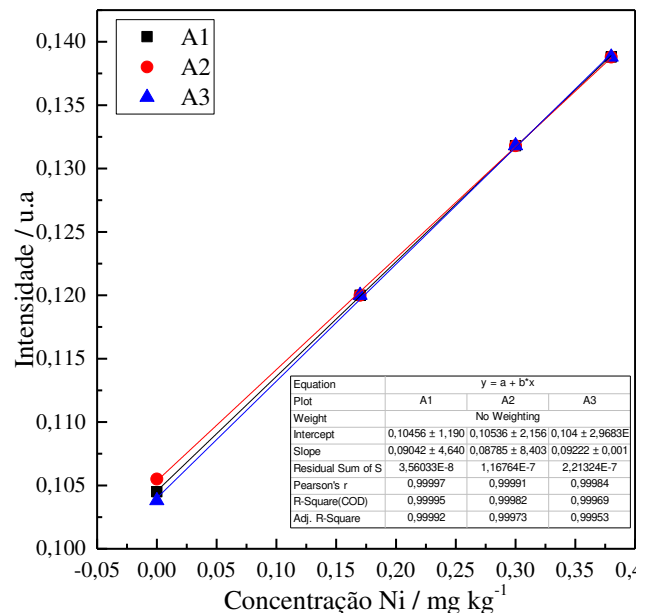
(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 180 min)

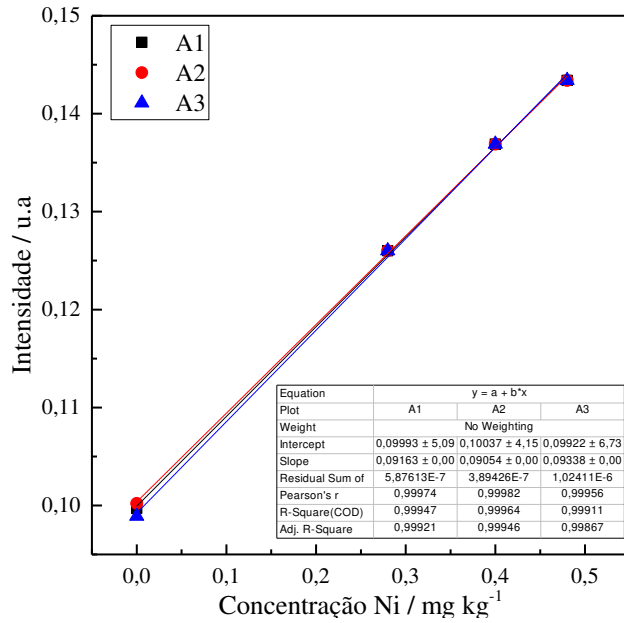


(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 240 min)

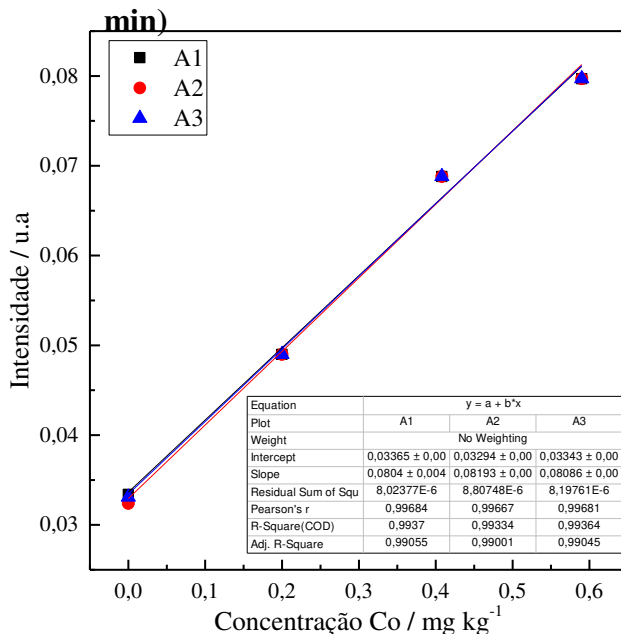
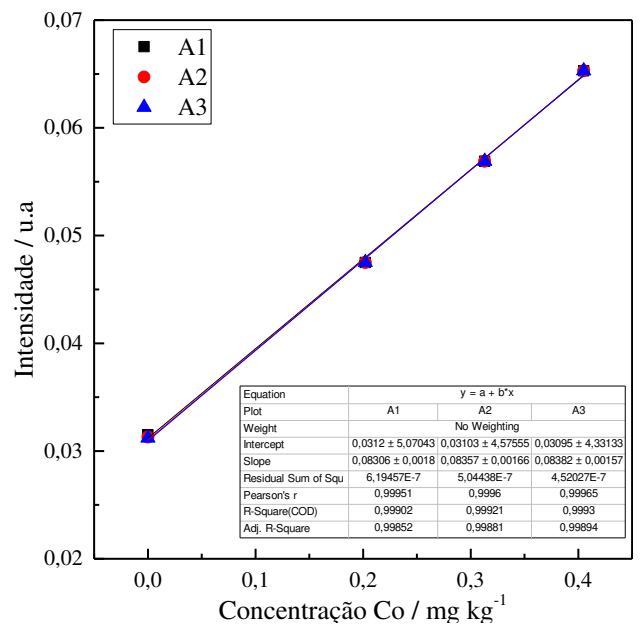


(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 300 min)



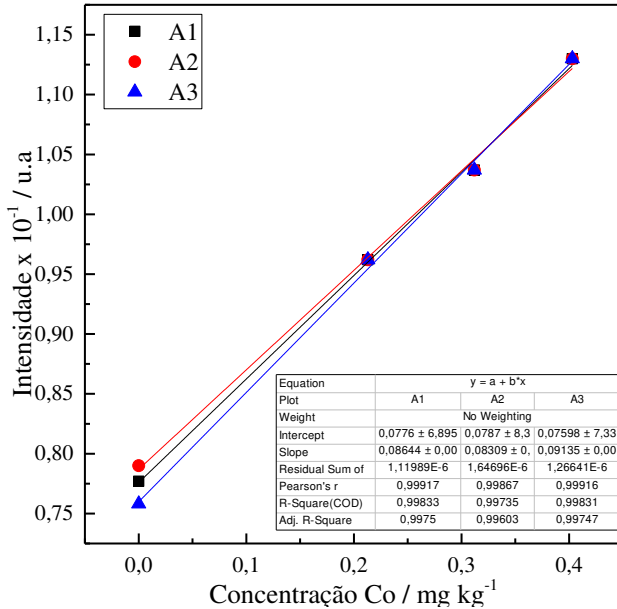
(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 360 min)

ÁCIDO ACÉTICO – COBALTO

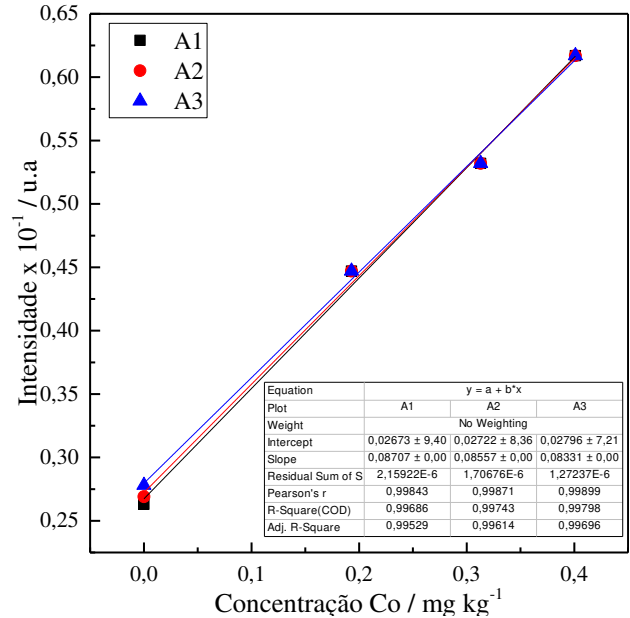
(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 2,5 min)(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 5 min)

ÁCIDO ACÉTICO – COBALTO

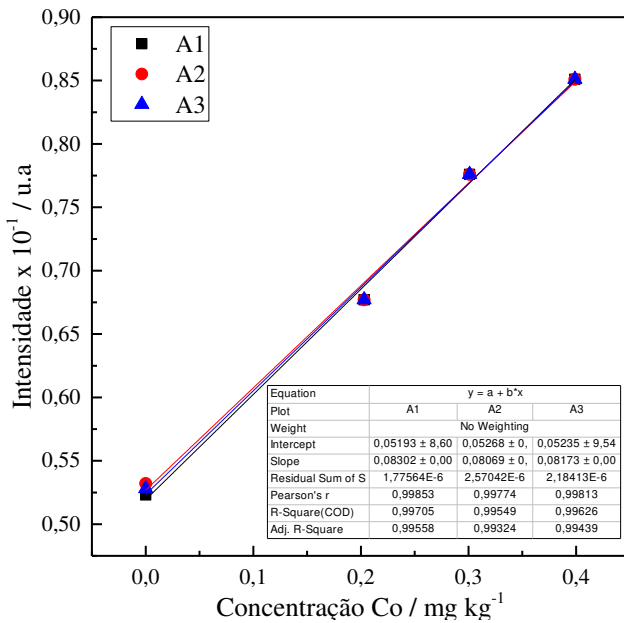
(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 10 min)



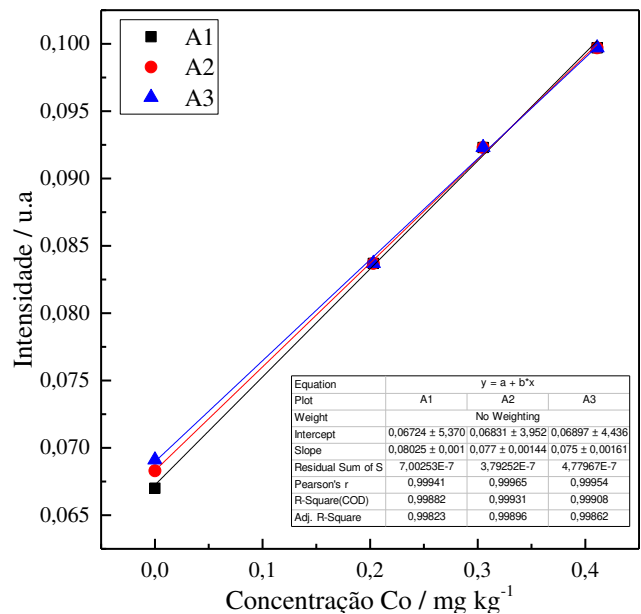
(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 15 min)



(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 25 min)

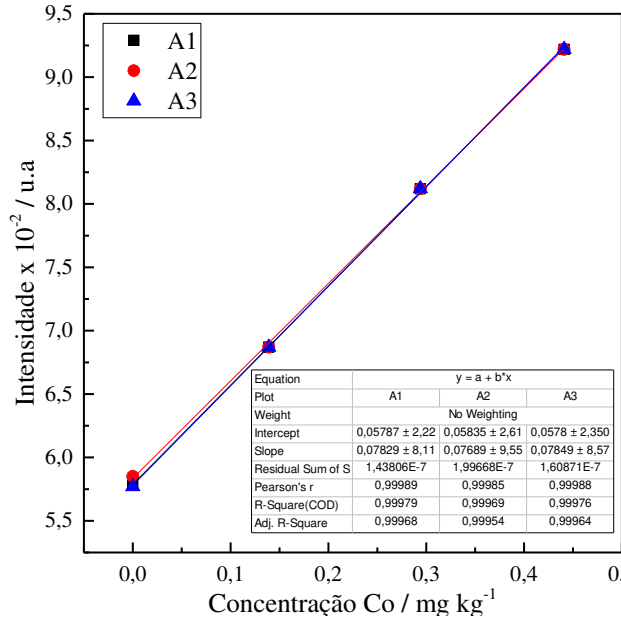


(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 40 min)

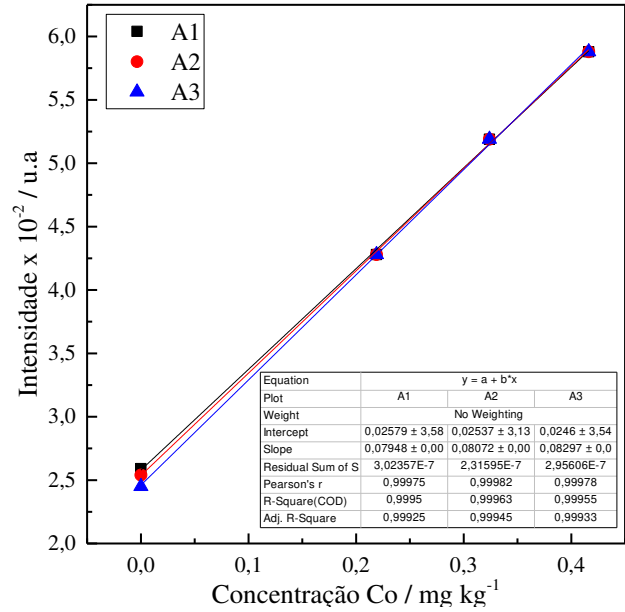


ÁCIDO ACÉTICO – COBALTO

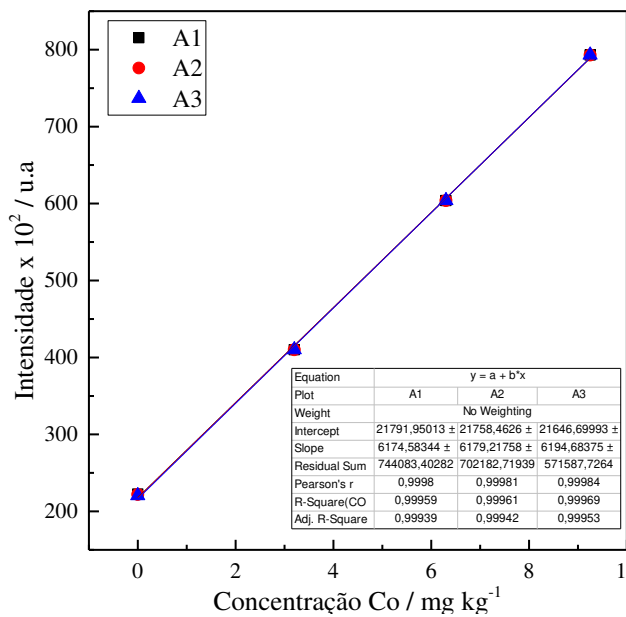
(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 60 min)



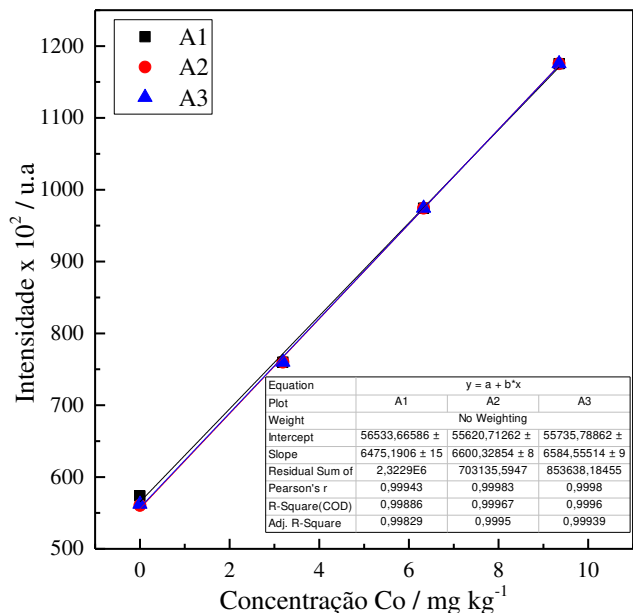
(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 90 min)



(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 150 min)

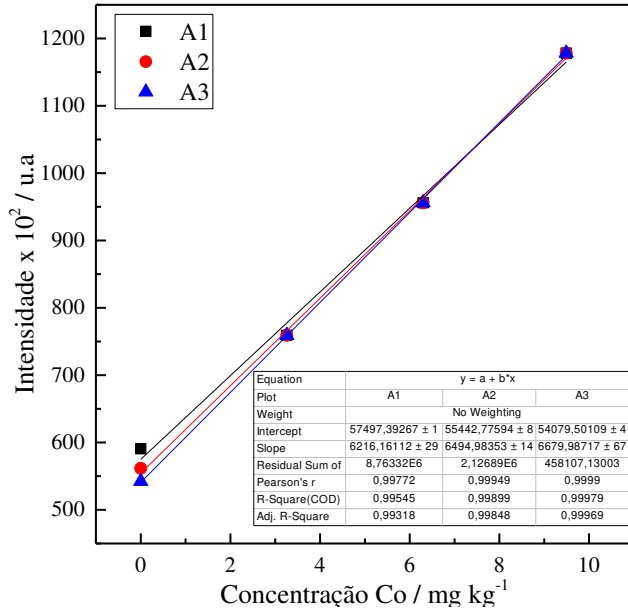


(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 180 min)

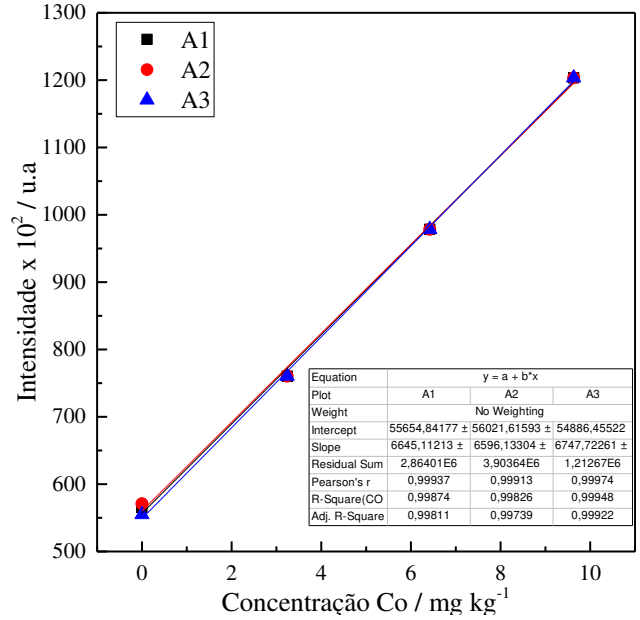


ÁCIDO ACÉTICO – COBALTO

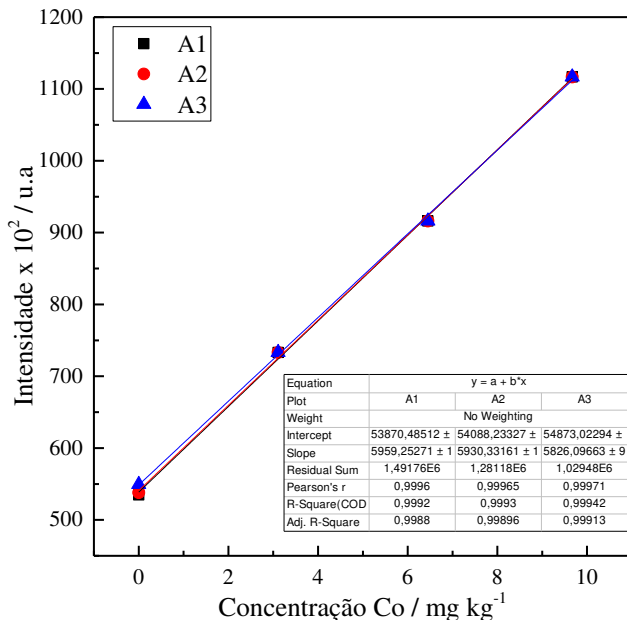
(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 240 min)



(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 300 min)

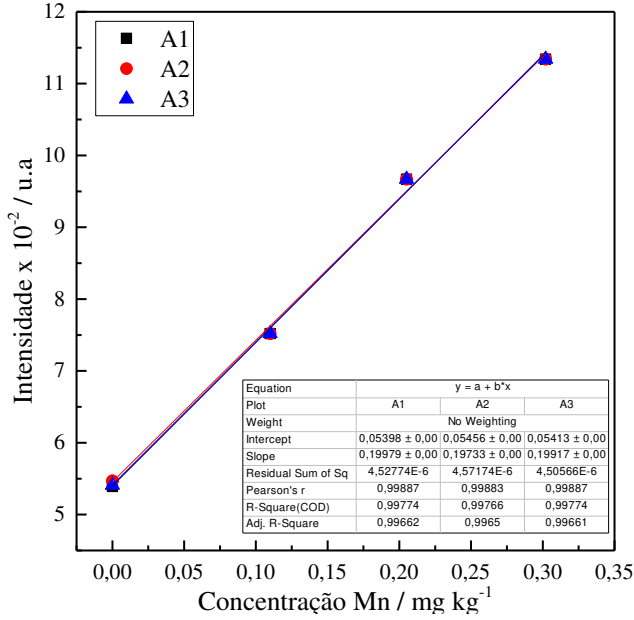


(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 360 min)

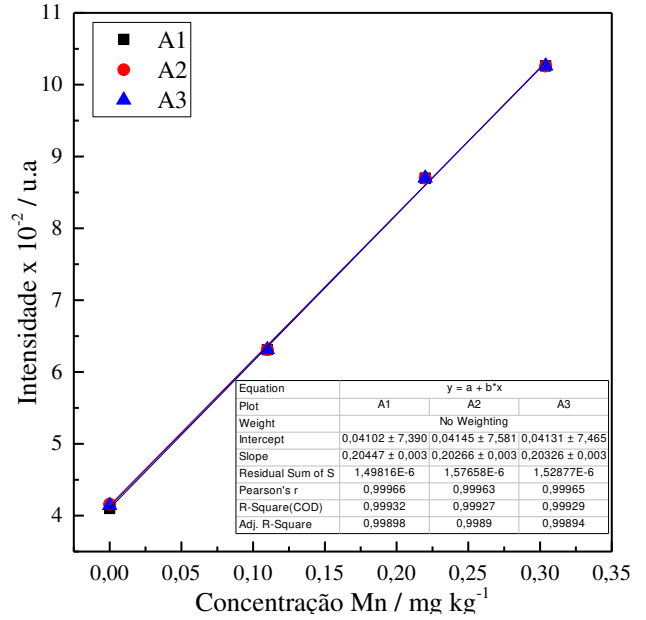


ÁCIDO ACÉTICO – MANGANÊS

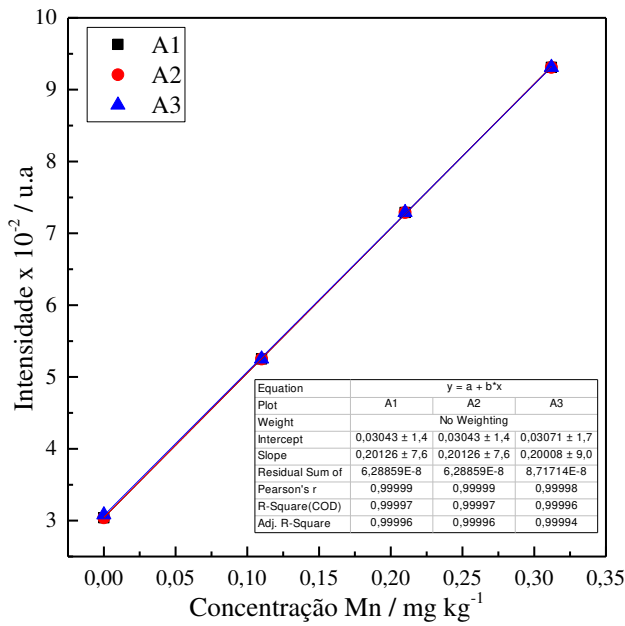
(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 2,5 min)



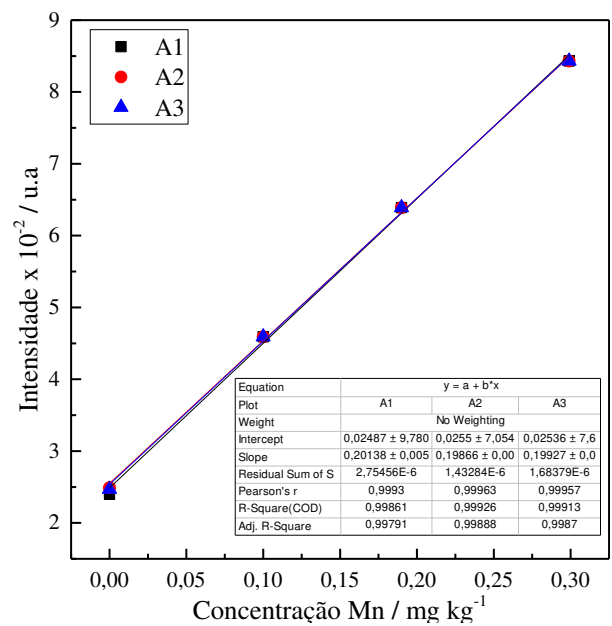
(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 5 min)



(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 10 min)

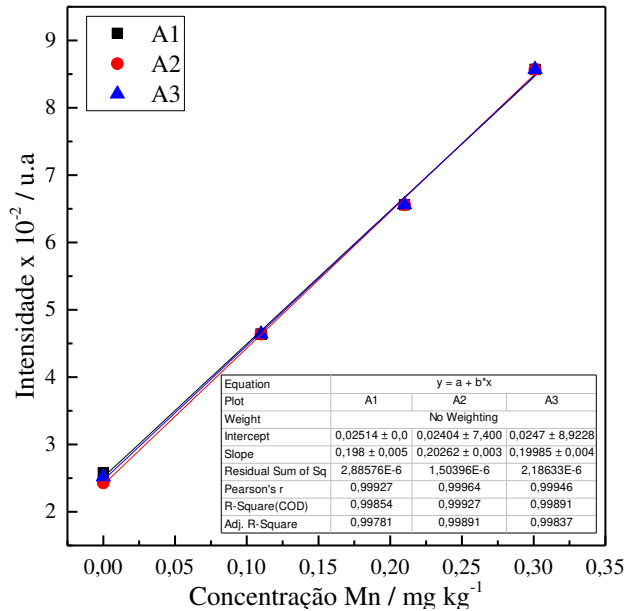


(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 15 min)

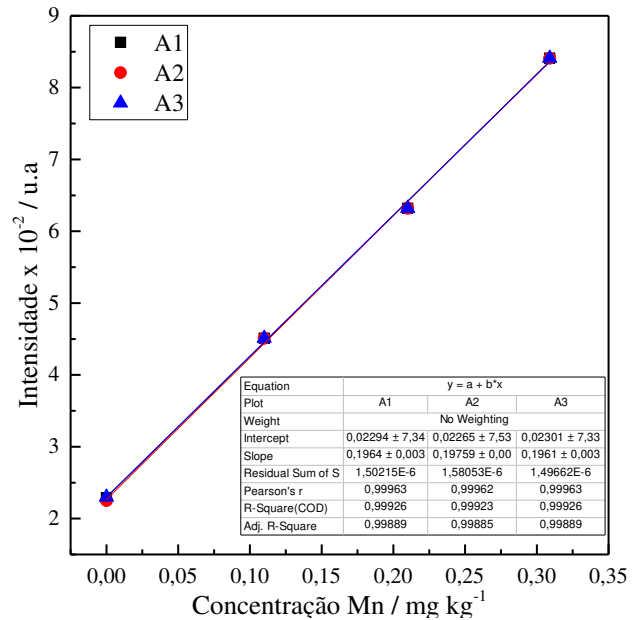


ÁCIDO ACÉTICO – MANGANÊS

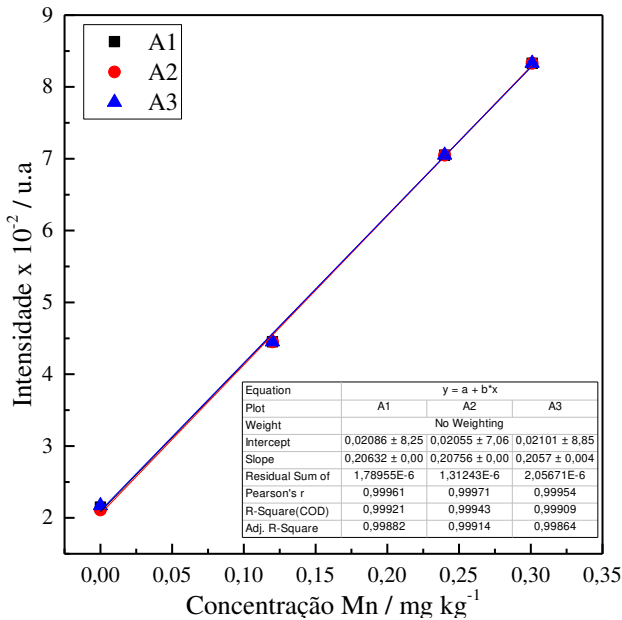
(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 25min)



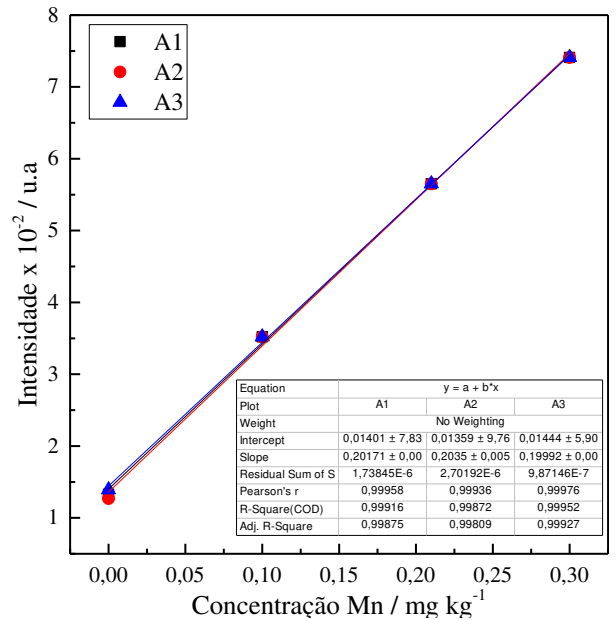
(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 40 min)



(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 60 min)

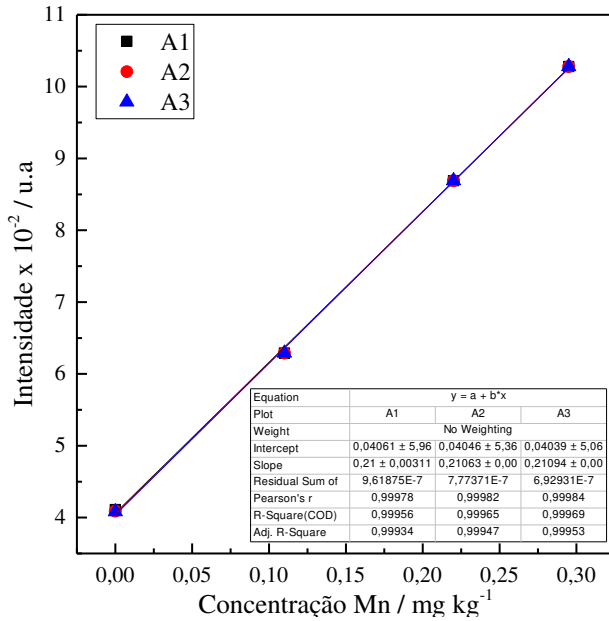


(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 90 min)

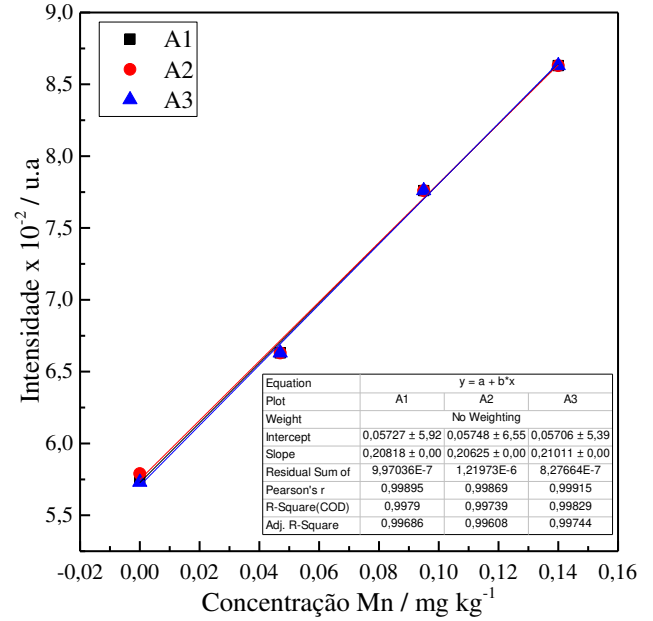


ÁCIDO ACÉTICO – MANGANÊS

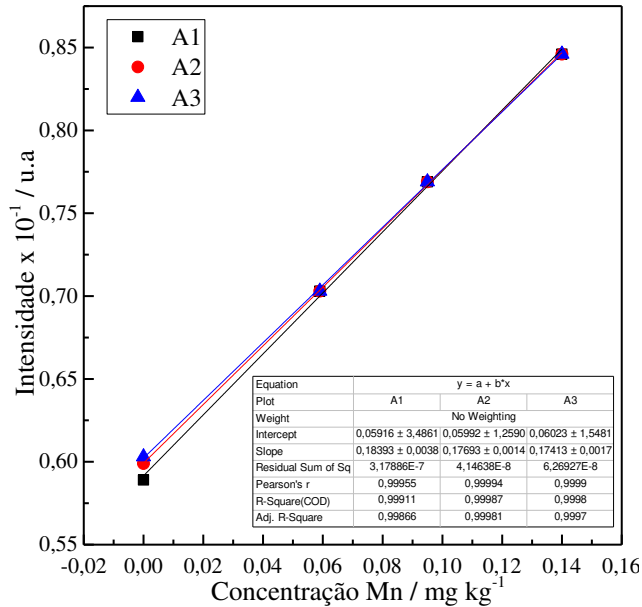
(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 150 min)



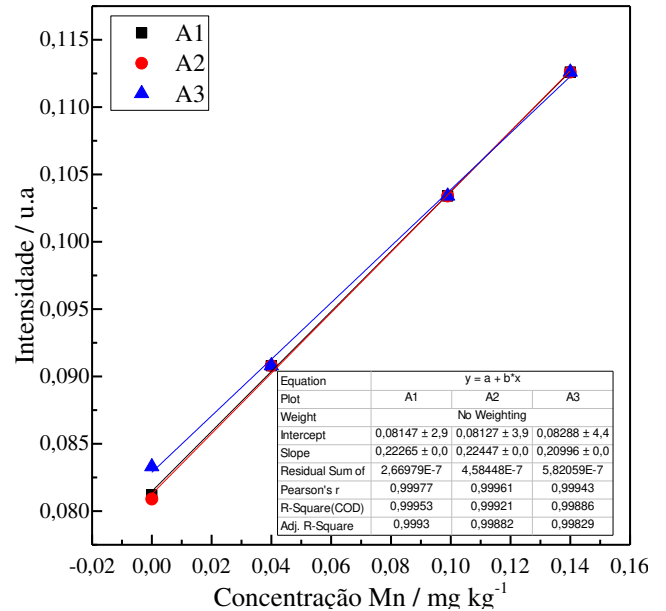
(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 180 min)



(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 240 min)

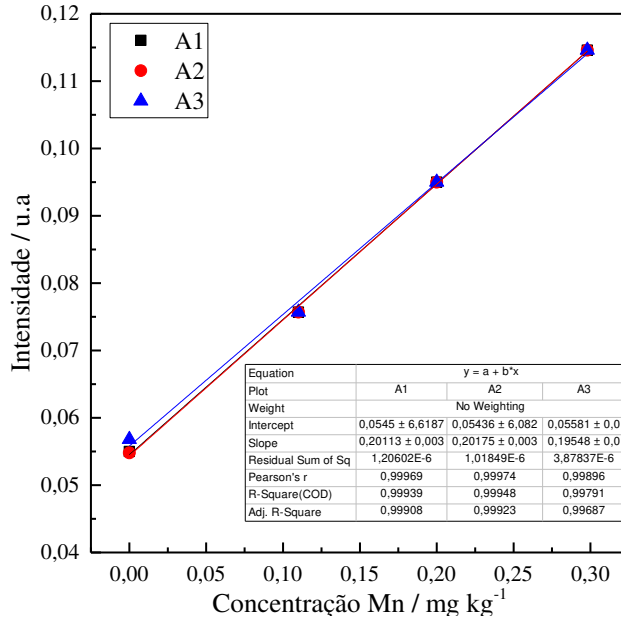


(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 300 min)



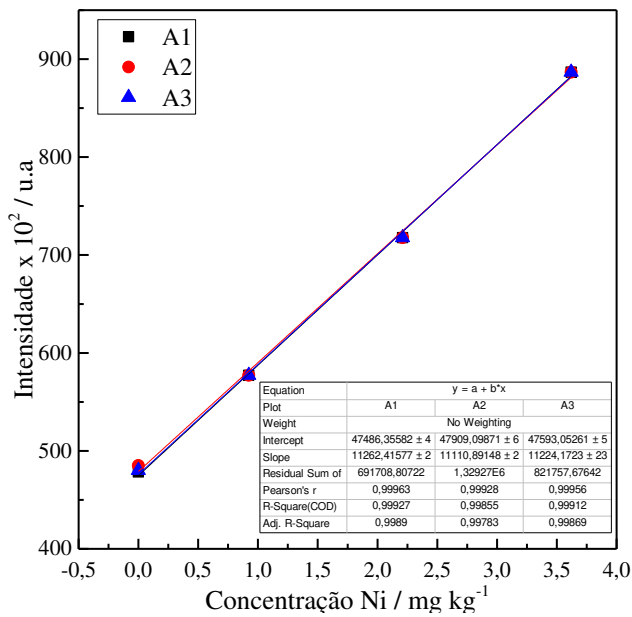
ÁCIDO ACÉTICO – MANGANÊS

(2 mol L⁻¹ – 25 °C – 360 min)

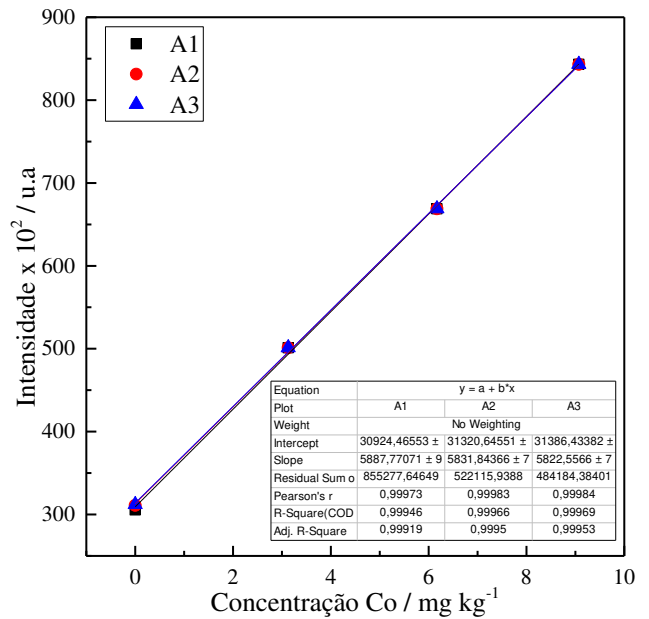


Curvas analíticas correspondentes á figura 15, utilizadas para calcular a concentração de metal lixiviado para as condições ótimas definidas por este trabalho, na tabela 3:

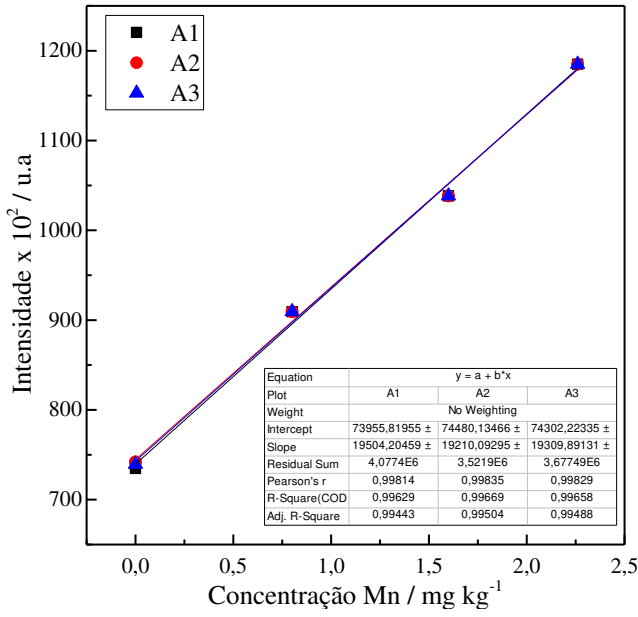
NÍQUEL



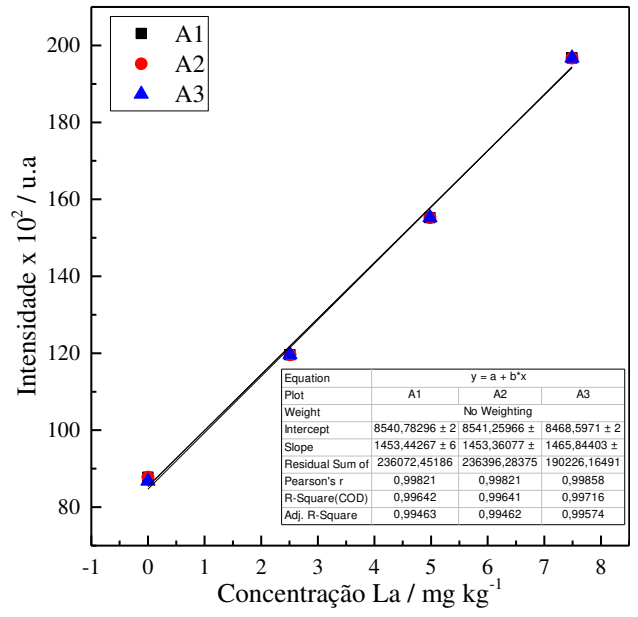
COBALTO



MANGANÊS



LANTÂNIO



CÉRIO

