

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Jessica de Oliveira Demarco

**APLICAÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS NA RECUPERAÇÃO DE
METAIS A PARTIR DE RESÍDUOS DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO
E CATALISADORES AUTOMOTIVOS**

Santa Maria, RS
2019

Jessica de Oliveira Demarco

**APLICAÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS NA RECUPERAÇÃO DE METAIS A
PARTIR DE RESÍDUOS DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO E CATALISADORES
AUTOMOTIVOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol

Santa Maria, RS
2019

de Oliveira Demarco, Jessica
APLICAÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS NA RECUPERAÇÃO DE
METAIS A PARTIR DE RESÍDUOS DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO
E CATALISADORES AUTOMOTIVOS / Jessica de Oliveira
Demarco.- 2019.
93 p.; 30 cm

Orientador: Daniel Assumpção Bertuol
Coorientador: Eduardo Hiromitsu Tanabe
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2019

1. Reciclagem 2. Lixiviação 3. LIB 4. Conversores
catalíticos 5. Metais valiosos I. Assumpção Bertuol,
Daniel II. Hiromitsu Tanabe, Eduardo III. Título.

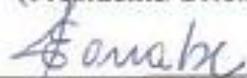
Jessica de Oliveira Demarco

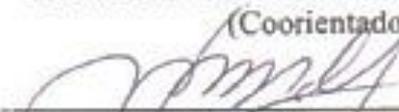
**APLICAÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS NA RECUPERAÇÃO DE METAIS A
PARTIR DE RESÍDUOS DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO E CATALISADORES
AUTOMOTIVOS**

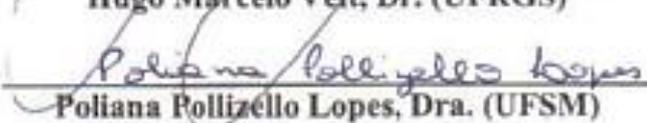
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Aprovado em 17 de janeiro de 2019:


Daniel Assumpção Bertuol, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)


Eduardo Hiromitsu Tanabe, Dr. (UFSM)
(Coorientador)


Hugo Marcelo Veit, Dr. (UFRGS)


Poliana Pollizello Lopes, Dra. (UFSM)

Santa Maria, RS
2019

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Gildo e Maria, exemplos de amor, honestidade, determinação e força; ao meu irmão Jovani, minha motivação e auxílio; e ao meu namorado Carlos, por todo o amor, apoio e coragem. Vocês são meus exemplos de força, determinação e zelo. O amor de vocês é a minha fortaleza.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus pelas boas oportunidades, saúde, força e por possibilitar que meus sonhos se tornem reais. Sem minha Fé depositada no Senhor, nada seria possível.

Aos meus pais, Gildo Demarco e Maria de Oliveira Demarco, que sempre estiveram do meu lado, me aconselhando, incentivando e me dando forças para continuar a trilhar o caminho que escolhi. Muitas vezes tiveram que trabalhar dobrado e sacrificaram seus sonhos em favor dos meus.

Ao meu irmão Jovani de Oliveira Demarco que sempre fez entender a importância da constante dedicação aos estudos e não mediu esforços para me auxiliar nos experimentos quando mais precisei.

Ao meu companheiro, amigo e namorado, Carlos Augusto Bonini Pires, pelos momentos compartilhados, por todo o amor, compreensão e, principalmente, por todo o apoio. As tuas palavras de força e motivação são essenciais na concretização dos meus sonhos. Sou muito feliz em poder compartilhar mais essa conquista contigo!

Ao meu orientador, Prof. Daniel Assumpção Bertuol, por acreditar em mim e aceitar me orientar mesmo à distância, pela paciência, compreensão, dedicação e por todo o conhecimento transmitido. Obrigada pelas palavras de motivação e pelas incríveis ideias que nunca faltaram. É um exemplo que vou levar para toda a vida, merecedor de reconhecimento e admiração como ser humano e pela sua competência profissional.

Ao Prof. Eduardo Hiromitsu Tanabe, pela motivação, paciência e discussões em prol do melhoramento do trabalho. Com certeza, é um grande mestre e exemplo a ser seguido. Obrigada por todos os conselhos e palavras de apoio.

Ao Prof. Hugo Marcelo Veit, pela realização das análises por ICP-OES que possibilitaram o andamento deste trabalho.

Aos demais professores que fizeram parte da minha formação, por compartilharem seu conhecimento e suas experiências.

À minha amiga e colega Jéssica Stefanello Cadore, por todos os anos de amizade e confiança, por ser meu ombro de amparo em todos os momentos, por toda a parceria dedicada e por não economizar conselhos durante a minha trajetória. Obrigada pela amizade linda que temos, pela ajuda nos experimentos e por podermos contar uma com a outra em qualquer hora do dia.

À Fernanda Cantoni, Andressa Glusczak, Jéssica Cadore, Liliane Buligon e Selton Fernandes, pela convivência, parceria, amizade, conversas e por terem feito esse período em que estive em Santa Maria ser uma experiência incrível. Vocês são pessoas sensacionais!

Às alunas de iniciação científica Franciele da Silveira de Oliveira e Heloísa Breem Madalosso, por me auxiliarem na realização dos experimentos, por todo o comprometimento na realização deste trabalho e pela disponibilidade. Este trabalho também é de vocês!

Às técnicas de laboratório, Mariana Bassaco, Margiani Fortes e Liege Abelin, por toda a ajuda na realização deste trabalho, pelos momentos de boa conversa e torcida para que tudo desse certo.

À todos os membros do Laboratório de Processos Ambientais – LAPAM, principalmente Daliomar Júnior, André Vicente e Juliano Missau pela ajuda na realização das análises e experimentos.

Aos membros do Departamento de Engenharia Química, pelo auxílio e convivência durante o mestrado. Aos queridos amigos e colegas pela troca de ideias, conhecimento e pela convivência nesse período.

À Universidade Federal de Santa Maria, é uma honra fazer parte dela.

À CAPES pela bolsa de estudos.

Enfim, meus sinceros agradecimentos à todos que fizeram parte da minha caminhada e de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. Muito obrigada!

Descobri como é bom chegar quando se tem paciência. E para se chegar, onde quer que seja, aprendi que não é preciso dominar a força, mas a razão. É preciso, antes de mais nada, querer.

(Amyr Klink)

RESUMO

APLICAÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS NA RECUPERAÇÃO DE METAIS A PARTIR DE RESÍDUOS DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO E CATALISADORES AUTOMOTIVOS

AUTOR: Jessica de Oliveira Demarco
ORIENTADOR: Prof. Daniel Assumpção Bertuol

Nas últimas décadas, os processos hidrometalúrgicos receberam considerável atenção para a recuperação de metais preciosos como os Metais do Grupo da Platina (MGP), bem como para a recuperação de metais com alto valor agregado provenientes de baterias de íons de lítio (LIBs). Os processos hidrometalúrgicos são considerados adequados para a recuperação de metais valiosos devido à baixa necessidade de energia, ao produto obtido com alta pureza e à mínima emissão de poluentes na atmosfera. Contudo, quando uma solução fortemente ácida é utilizada para a lixiviação, Cl_2 , SO_3 e NO_x são liberados durante esse processo e o resíduo ácido obtido após a lixiviação é uma ameaça ao meio ambiente. Portanto, este trabalho está focado no desenvolvimento de rotas ambientalmente amigáveis para recuperar metais a partir de LIBs e a partir de catalisadores automotivos exauridos que não causem uma nova ameaça ambiental. A recuperação de metais presentes em LIBs foi realizada através de processamento mecânico seguido de tratamento térmico e lixiviação usando os ácidos málico, cítrico e fórmico. As técnicas de TGA, DSC, XRD, SEM, FT-IR e EDXRF foram utilizadas para a caracterização. A lixiviação foi realizada em diversas condições experimentais de temperatura, volume de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), relação S/L e tempo de extração. As soluções lixiviadas foram analisadas por FAAS. Os resultados de caracterização mostraram a eficiência do tratamento térmico à 700 °C por 2 horas na degradação do grafite e PVDF. Os resultados mostraram que mais de 90% de Co, Li e Mn podem ser lixiviados usando uma solução de ácido DL-málico 2 M, 6% H_2O_2 (v/v), relação S/L de 1:20 (g/mL), 95 °C e tempo de extração de 60 minutos. A recuperação de metais a partir de catalisadores automotivos exauridos foi realizada através de processamento mecânico, seguido de tratamento térmico e lixiviação empregando os ácidos málico, cítrico e fórmico. As técnicas empregadas para caracterizar o pó de catalisador automotivo foram DRX, MEV/EDS, Granulometria a laser e EDXRF. Avaliou-se os parâmetros de concentração de ácidos, proporção de ácido inorgânico e ácidos orgânicos, razão S/L e tempo de extração. As soluções obtidas após lixiviação foram analisadas por ICP-OES. As diferentes técnicas confirmaram a presença de Pt e Pd, além das composições distintas quando dois catalisadores automotivos são comparados. Através do processo de lixiviação com uma concentração de HCl de 6 M, razão S/L de 1:30 e 20% de ácido cítrico, mais de 90% de Pt e Pd podem ser recuperados. Através do uso de ácidos orgânicos, foi possível desenvolver processos eficazes e ambientalmente amigáveis para a recuperação de metais presentes em resíduos de LIBs e em catalisadores automotivos desativados, substituindo (no caso das LIBs) e reduzindo (no caso dos catalisadores) ácidos com efeitos nocivos ao meio ambiente e recuperando metais de alto valor agregado que podem ser utilizados na fabricação de novos produtos.

Palavras-chave: LIB; Conversores catalíticos; Reciclagem; Lixiviação; Metais valiosos; Metais preciosos.

ABSTRACT

APPLICATION OF ORGANIC ACIDS IN THE RECOVERY OF METALS FROM WASTES OF LITHIUM IONS AND AUTOMOTIVE CATALYSTS

AUTHOR: Jessica de Oliveira Demarco
ADVISOR: Prof. Daniel Assumpção Bertuol

In the last decades, hydrometallurgical processes have received considerable attention for the recovery of precious metals such as Platinum Group Metals (PGM), as well as recovery of metals with high added value from lithium-ion batteries (LIBs). Hydrometallurgical processes are considered suitable for the recovery of valuable metals due to the low energy requirements, the product obtained with high purity and the minimum emission of pollutants to the atmosphere. However, when a solution strongly acidic is used for the leaching, Cl_2 , SO_3 and NO_x are released during this process and the acid residue obtained after leaching is a threat to the environment. Thus, this work is focused on the development of environmentally friendly process to recover metals from spent LIBs and from spent automotive catalysts that do not cause a new environmental threat. The recovery of metals present in LIBs was performed through mechanical processing followed by heat treatment and leaching using malic, citric and formic acids. The techniques of TGA, DSC, XRD, SEM, FT-IR, and EDXRF were used for the characterization. The leaching was carried out in several experimental conditions of temperature, volume of hydrogen peroxide (H_2O_2), S/L ratio, and extraction time. The leached solutions were analyzed by FAAS. The characterization results showed the efficiency of the heat treatment at $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 hours in the degradation of the graphite and PVDF. The results showed that more than 90% of Co, Li, and Mn can be leached using a solution of DL-malic acid 2 M, 6% (v/v) H_2O_2 , S/L ratio of 1:20 (g/mL), $95\text{ }^\circ\text{C}$, and an extraction time of 60 minutes. The recovery of metals from spent automotive catalysts was performed through mechanical processing, followed by heat treatment and leaching using the malic, citric and formic acids. The techniques employed to characterize the automotive catalyst powder were XRD, SEM/EDS, particle size distribution by laser diffraction, and EDXRF. The parameters of acid concentration, proportion of inorganic acid and organic acids, S/L ratio and extraction time were evaluated. The solutions obtained after leaching were analyzed by ICP-OES. The different techniques confirmed the presence of Pt and Pd, in addition to the different compositions when two automotive catalysts are compared. Through the leaching process with a concentration of HCl of 6 M, S/L ratio of 1:30 and 20% citric acid, more than 90% Pt and Pd can be recovered. Through the use of organic acids, it was possible to develop efficient and environmentally friendly processes for the recovery of metals from spent LIBs and from spent automotive catalysts, replacing (in the case of LIBs) and reducing (in the case of automotive catalysts) acids with harmful effects to the environment and recovering metals with high added value that can be used in the manufacturing of new products.

Keywords: LIB; Catalytic converters; Recycling; Leaching; Valuable metal; Precious metals.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Princípio de funcionamento de uma LIB.....	18
Figura 2 – Composição química de uma LIB.....	19
Figura 3 – Estrutura de um catalisador automotivo.....	22
ARTIGO 1 – RECOVERY OF METALS FROM SPENT LITHIUM ION BATTERIES USING ORGANIC ACIDS	
Fig. 1. Processes carried out to recover metals from spent LIBs.....	32
Fig. 2. Different components of a dismantled spent lithium-ion battery. a) Lithium-ion battery; b) Polymeric involucre; c) Metallic involucre; d) Connectors; e) Anode; f) Polymer separator, g) Cathode; h) LiCoO ₂ powder.....	33
Fig. 3. Thermogravimetric Analysis (TGA) (a) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) (b).....	35
Fig. 4. X-ray diffractograms of LIBs powder before heat treatment and at different temperatures.....	37
Fig. 5. FTIR before (a) and after (b) the heat treatment at 700 °C.....	40
Fig. 6. SEM before (a) and after (b) heat treatment at 700 °C with magnification of 20 µm.....	40
Fig. 7. Effect of the S/L ratio for Co (a), Li (b), and Mn (c) using acid 2 M, vol. H ₂ O ₂ 1 %, and 65 °C, during 60 min.....	41
Fig. 8. Effect of the H ₂ O ₂ volume for Co (a), Li (b), and Mn (c), using acid 2 M, S/L ratio of 1:20, and 65 °C, during 60 min.....	43
Fig. 9. Effect of the temperature for Co (a), Li (b), and Mn (c) using acid 2 M, S/L ratio of 1:20, and H ₂ O ₂ 6 % vol. for DL-malic acid and 1 % for formic and citric acids, during 60 min.....	45
Fig. 10. Effect of leaching time in 30 min, 60 min, 120 min, and 240 min for Co (a), Li (b), and Mn (c), using acid 2 M, S/L ratio of 1:20, H ₂ O ₂ 6 % vol. and 95 °C for DL-malic acid, and H ₂ O ₂ 1 % vol. and 65 °C for formic and citric acids.....	47
Fig. 11. X-ray diffractogram of LIBs powder after leaching using citric acid.....	48
ARTIGO 2 – RECUPERAÇÃO DE METAIS DO GRUPO DA PLATINA DE CATALISADORES AUTOMOTIVOS UTILIZANDO ÁCIDOS ORGÂNICOS	
Figura 1: Difratoograma de raios X dos catalisadores automotivos usados.....	64
Figura 2: Microestrutura de um catalisador automotivo. a) seção transversal; b) seção externa do <i>washcoat</i> ; c) Região de microanálise do <i>washcoat</i>	65
Figura 3: Análise granulométrica do pó de catalisador automotivo, após cominuição.....	69
Figura 4: Efeito da concentração de HCl para Pt (a) e Pd (b), utilizando vol. ácido orgânico 20%, razão S/L 1:20, 90 °C, durante 60 min.....	70
Figura 5: Efeito do volume dos ácidos fórmico, málico e cítrico para Pt (a) e Pd (b), utilizando-se HCl 6 M, razão S/L 1:20, 90 °C, durante 60 min.....	71
Figura 6: Efeito da razão S/L para Pt (a) e Pd (b), utilizando-se HCl 6 M, vol. de 20% para os ácidos fórmico, málico e cítrico, 90 °C, durante 60 min.....	72
Figura 7: Efeito do tempo de extração para Pt (a) e Pd (b), utilizando-se HCl 6 M, vol. de 20% para os ácidos fórmico, málico e cítrico, razão S/L de 1:30 e 90 °C.....	72

LISTA DE TABELAS

ARTIGO 1 – RECOVERY OF METALS FROM SPENT LITHIUM ION BATTERIES USING ORGANIC ACIDS

Table 1 – Hydrometallurgy studies used for recovering of cobalt and lithium.....	29
Table 2 – Characterization of mass of the LIBs components.....	34
Table 3 – Semi-quantitative analysis by EDXRF.....	38

ARTIGO 2 – RECUPERAÇÃO DE METAIS DO GRUPO DA PLATINA DE CATALISADORES AUTOMOTIVOS UTILIZANDO ÁCIDOS ORGÂNICOS

Tabela 1: Condições utilizadas nos experimentos de lixiviação para cada ácido orgânico.....	63
Tabela 2: Análise dos catalisadores 1 e 2 obtida por EDS.....	66
Tabela 3: Análises obtidas por EDXRF.....	67
Tabela 4: Estudos empregados na recuperação de Pt, Pd e Rh.....	73

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	14
1.1 OBJETIVOS	16
1.1.1 Objetivo geral.....	16
1.1.2 Objetivos específicos.....	16
1.2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
1.2.1 Recuperação de metais a partir de Baterias de íons de lítio.....	16
1.2.2 Recuperação de Metais do Grupo da Platina a partir de catalisadores automotivos	20
1.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
1.3.1 Materiais e reagentes.....	25
1.3.2 Cominuição e caracterização das amostras	25
1.3.3 Recuperação de metais.....	26
2 ARTIGO 1 – RECOVERY OF METALS FROM SPENT LITHIUM ION BATTERIES USING ORGANIC ACIDS	27
ABSTRACT	27
1 INTRODUCTION	27
2 EXPERIMENTAL	30
2.1 MATERIALS AND REAGENTS.....	30
2.2 LIBS DISMANTLING AND CHARACTERIZATION.....	30
2.3 RECOVERY OF METALS	31
3 RESULTS AND DISCUSSION	33
3.1 CHARACTERIZATION OF LITHIUM-ION BATTERIES.....	33
3.1.1 Balance of mass.....	33
3.1.2 Evaluation of calcination processes and chemical composition	35
3.1.2.1 Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) ..	35
3.1.2.2 Characterization by X-Ray Diffraction	36
3.1.2.3 Energy Dispersive X-Ray Fluorescence – EDXRF.....	37
3.1.2.4 Fourier Transform Infrared Spectrometer – FTIR.....	39
3.1.2.5 Characterization by Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy – SEM	40
3.2 RECOVERY OF METALS	41
3.2.1 Effect of solid/liquid ratio	41
3.2.2 Effect of hydrogen peroxide volume	42
3.2.3 Effect of the temperature	44

3.2.4 Effect of leaching time	46
6 CONCLUSION	50
ACKNOWLEDGEMENTS	51
REFERENCES	52
3 ARTIGO 2 – RECUPERAÇÃO DE METAIS DO GRUPO DA PLATINA DE CATALISADORES AUTOMOTIVOS UTILIZANDO ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	58
1 INTRODUÇÃO	59
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
2.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	61
2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES AUTOMOTIVOS	61
2.3 RECUPERAÇÃO DE METAIS.....	62
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES AUTOMOTIVOS	63
3.1.1 Caracterização estrutural	63
3.1.2 Caracterização morfológica.....	64
3.1.3 Análise por Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia	66
3.1.4 Análise granulométrica	68
3.2 RECUPERAÇÃO DE METAIS DO GRUPO DA PLATINA	69
3.2.1 Efeito da concentração de HCl.....	69
3.2.2 Efeito do volume de ácidos orgânicos	70
3.2.3 Efeito da razão S/L	71
3.2.4 Efeito do tempo de extração	72
4 CONCLUSÃO.....	74
REFERÊNCIAS	75
5 DISCUSSÃO	79
5.1 RECUPERAÇÃO DE METAIS PROVENIENTES DE LIBs	79
5.2 RECUPERAÇÃO DE METAIS A PARTIR DE CATALISADORES AUTOMOTIVOS	83
6 CONCLUSÃO.....	85
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
REFERÊNCIAS	88

1 INTRODUÇÃO GERAL

A geração de resíduos sólidos vem crescendo constantemente, principalmente devido aos avanços tecnológicos, ao rápido crescimento econômico e à obsolescência de equipamentos no mercado, resultando no descarte de recursos naturais não-renováveis (KIM *et al.*, 2011). O esgotamento de recursos naturais e a necessidade de reduzir o impacto ambiental levam ao desenvolvimento de processos sustentáveis, os quais visam considerar o ciclo de vida de um produto do “berço ao túmulo”, exigindo atenção às rotas de reciclagem para um descarte seguro de resíduos. Além disso, aspectos econômicos, estratégicos e de segurança exigem considerar a reciclagem dos resíduos, visando proteger os recursos naturais e evitar a poluição ambiental (JOULIÉ; LAUCOURNET; BILLY, 2014).

A Lei Federal Nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos e tem como um de seus objetivos, no Art. 7º, inciso XIV, o incentivo ao desenvolvimento de sistemas de gestão ambiental e empresarial voltados para o reaproveitamento de resíduos sólidos, incluídos a recuperação e o aproveitamento energético (BRASIL, 2010). Ainda, a Lei Nº 12.305/2010 define como destinação final ambientalmente adequada, a destinação de resíduos que inclui a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e minimizar os impactos ambientais adversos (BRASIL, 2010).

Nas últimas décadas, os processos hidrometalúrgicos receberam considerável atenção para a recuperação de metais preciosos como os Metais do Grupo da Platina (MGP), bem como para a recuperação de metais com alto valor agregado provenientes de baterias de íons de lítio (LIBs) (KIM *et al.*, 2011). Os processos hidrometalúrgicos são considerados adequados para a recuperação de metais valiosos devido à baixa necessidade de energia, ao produto obtido com alta pureza e à mínima emissão de poluentes na atmosfera comparada aos processos pirometalúrgicos (DUTTA *et al.*, 2018).

A recuperação de MGP abrange diferentes métodos, entretanto, o tratamento hidrometalúrgico apresenta-se como o mais atraente em termos econômicos. Estes valiosos elementos são lixiviados utilizando solventes apropriados e posteriormente recuperados desta solução. Os principais solventes utilizados na extração sólido/líquido são solventes a base de ácido clorídrico e ácido sulfúrico, em diferentes concentrações, apresentando altas eficiências de extração (LILLKUNG; AROMAA; FORSEN, 2013).

Não obstante à recuperação de MGP, a recuperação de metais valiosos a partir de resíduos de LIBs geralmente emprega a lixiviação ácida na presença de um agente redutor que converte os metais em um estado de oxidação mais solúvel (BERTUOL *et al.*, 2016). Tendo em vista o crescente interesse na gestão sustentável dos recursos naturais e em reduzir a poluição ambiental, a recuperação de metais a partir de LIBs está se tornando cada vez mais importante, pois ajudará a aliviar as potenciais pressões ambientais e a solucionar a crise de escassez de Co e Li (WANG; ZHANG; ZHANG, 2016).

Contudo, quando uma solução fortemente ácida é utilizada para a lixiviação, Cl_2 , SO_3 e NO_x são liberados durante esse processo e o resíduo ácido obtido após a lixiviação é uma ameaça ao meio ambiente (Li *et al.*, 2010a). Este fato, associado ao valor econômico de metais que estão presentes na composição de resíduos e à prevenção de danos que os resíduos podem causar ao meio ambiente quando dispostos inadequadamente, estimulam o desenvolvimento de processos eficientes de reciclagem que não causem uma nova ameaça ambiental.

Os ácidos inorgânicos têm a desvantagem de serem corrosivos, além de requerer manuseio e armazenamento especial. Por outro lado, os ácidos orgânicos têm a capacidade de formar complexos solúveis com íons metálicos e podem ser usados para extrair metais de resíduos sólidos sob condições mais suaves. A composição do sólido, o tipo de metal, a cinética de formação do complexo e as condições de temperatura, pH e concentração de ácido são fatores importantes que influenciam a eficiência de remoção de metais pelos ácidos orgânicos (PINTO; SOARES, 2013). Além disso, diferentemente dos ácidos inorgânicos, os ácidos orgânicos podem ser empregados como agente lixiviante, redutor, precipitante ou quelante durante o processo de recuperação de metais (GAO *et al.*, 2017).

Portanto, este trabalho está focado no desenvolvimento de rotas ambientalmente amigáveis para recuperar Co e Li a partir de LIBs e Pt, Pd e Rh a partir de catalisadores automotivos exauridos. O estudo propõe um processo de recuperação de metais com ácidos orgânicos, substituindo e/ou reduzindo ácidos com efeitos nocivos ao meio ambiente, a fim de contribuir para o desenvolvimento de alternativas sustentáveis.

Os ácidos cítrico, málico e fórmico foram estudados como agentes lixiviantes para os metais presentes em LIBs, com a adição de H_2O_2 , e como agentes redutores para os metais presentes em catalisadores automotivos, com o uso de HCl como agente lixiviante. A influência de variáveis como razão sólido/líquido, volume de H_2O_2 , temperatura e tempo de extração foram estudadas para a recuperação de metais a partir de LIBs. Além disso, parâmetros como concentração de HCl, volume de ácidos orgânicos, razão sólido/líquido e tempo de extração

foram avaliados para a recuperação de MGP presentes em catalisadores automotivos. Em todos os casos, foram avaliadas as melhores condições de processo.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O presente trabalho possui como objetivo geral desenvolver um processo eficaz e ambientalmente amigável para a recuperação de metais presentes em LIBs e em catalisadores automotivos.

1.1.2 Objetivos específicos

- Realizar a caracterização de LIBs através de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Fluorescência de Raios X com Energia Dispersiva (EDXRF);
- Realizar a caracterização de catalisadores automotivos através das técnicas de DRX, MEV/EDS, Granulometria a laser e EDXRF;
- Propor um processo de recuperação de metais com ácidos orgânicos, substituindo e/ou reduzindo ácidos com efeitos nocivos ao meio ambiente;
- Avaliar as melhores condições para a extração de MGP pelo método de lixiviação à pressão atmosférica, variando-se os parâmetros de concentração de HCl, proporção de HCl e ácidos orgânicos, razão sólido/líquido e tempo de extração;
- Avaliar as melhores condições para a extração de metais presentes LIBs através do uso de ácidos orgânicos, variando-se parâmetros como volume de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), razão sólido/líquido, temperatura e tempo de extração, com o intuito de obter a maior eficiência de extração possível dos metais.

1.2 REFERENCIAL TEÓRICO

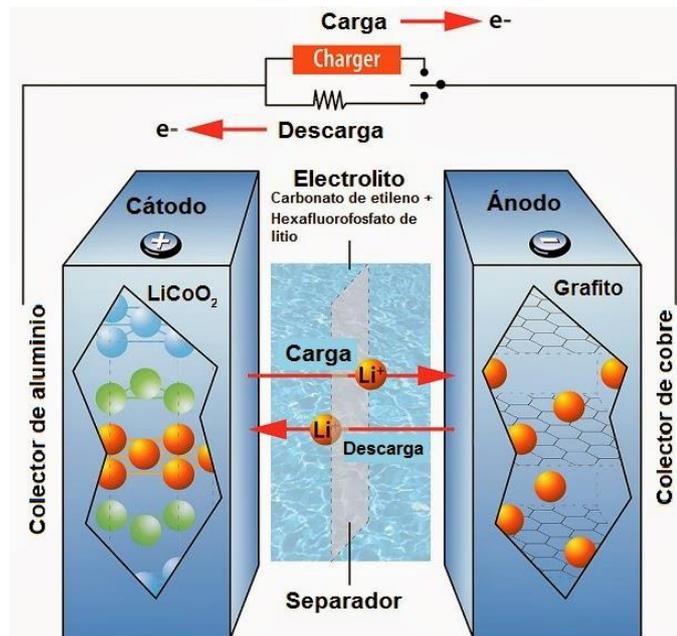
1.2.1 Recuperação de metais a partir de Baterias de íons de lítio

O uso das baterias de íons de lítio (LIBs) cresceu rapidamente devido à dominante implementação de novas tecnologias na indústria eletrônica, designs atrativos para o consumidor e os diversos requisitos exigidos no dia-a-dia. Os melhores desempenhos oferecidos pelas LIBs, como alta densidade de energia, alta densidade de potência e longa vida útil em comparação com outras baterias recarregáveis, além das restrições relacionadas ao uso de baterias de Ni-Cd, impulsionaram o aumento no consumo de LIBs (BARIK; PRABAHARAN; KUMAR, 2016; ESPINOSA; BERNARDES; TENÓRIO, 2004; LI *et al.*, 2010b).

Os constituintes vitais das LIBs são o cátodo, ânodo, eletrólito e separador, entre os quais o cátodo é um dos componentes essenciais, uma vez que determina a eficiência de carga, bem como o custo das baterias (JHA *et al.*, 2013a). O material mais utilizado para cátodos em LIBs é LiCoO_2 (Óxido de Lítio de Cobalto), tornando-se um problema significativo devido às potenciais pressões ambientais com relação à necessidade de recuperar os metais valiosos como alumínio, cobre, manganês, níquel, lítio e cobalto de uma fonte secundária (TORKAMAN *et al.*, 2017).

O princípio de funcionamento das LIBs é o de uma célula galvânica. Ao carregar, os íons de lítio se transferem do cátodo para o ânodo através do eletrólito, e os elétrons são transferidos do ânodo para o cátodo através do circuito externo (Figura 1). Com cada ciclo de carga e descarga, os íons de lítio atravessam para frente e para trás entre o ânodo e o cátodo. Existem dois principais mecanismos de falha em LIBs, as reações secundárias e o crescimento de dendritos (GRATZ *et al.*, 2014; TARASCON; ARMAND, 2001).

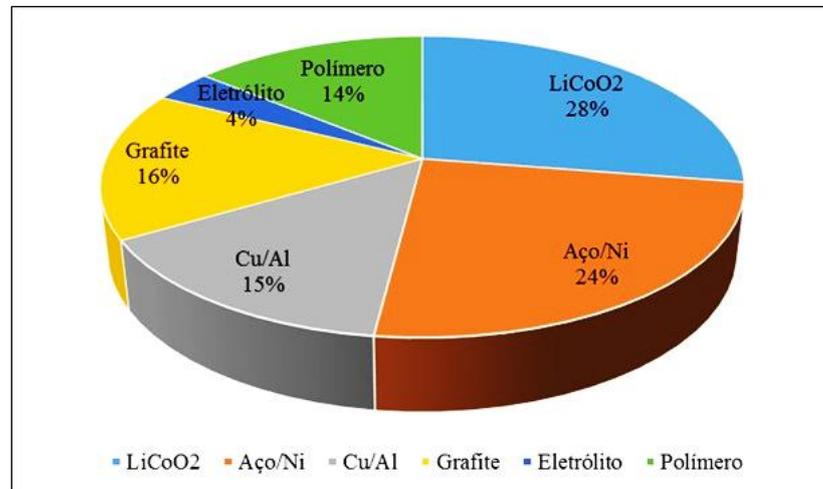
Figura 1 – Princípio de funcionamento de uma LIB



Fonte: CÁNDIDO, 2014.

Nas LIBs, os ânodos e os cátodos são feitos de materiais que permitem a migração de íons de lítio através de uma solução eletrolítica. O cátodo consiste tipicamente de uma folha de alumínio coberta por uma fina camada de LiCoO_2 em pó, enquanto o ânodo é formado por uma folha de cobre coberta por uma camada fina de carbono grafítico em pó. Cada eletrodo também contém fluoreto de polivinilideno (PVDF), que mantém as partículas do material ativo juntas e é utilizado devido à sua excelente estabilidade eletroquímica e resistência química (GONZAGA, 2014). O eletrólito consiste de um sal de lítio (normalmente LiPF_6), que é dissolvido em um solvente orgânico (LI *et al.*, 2013). A composição química típica de LIBs com LiCoO_2 como material ativo do cátodo é mostrada na Figura 2 (LI *et al.*, 2013; SHIN *et al.*, 2005).

Figura 2 – Composição química de uma LIB



Fonte: Adaptado de Li *et al.* (2013).

Segundo a União Internacional de Telecomunicações (UIT), os consumidores mundiais de telefones celulares ultrapassaram 5,2 bilhões em 2010. Quanto maior o consumo de LIBs, maior a quantidade de resíduos. Estima-se que 200 a 500 megatoneladas de LIBs sejam descartadas anualmente. Em resíduos de LIBs, os teores de cobalto e lítio são, respectivamente, 5 a 15 % e 2 a 7 % em peso, superiores aos encontrados em minérios naturais ou mesmo em minérios naturais concentrados (LEE; RHEE, 2003; LEE; RHEE, 2002; LI *et al.*, 2010b; PAULINO; BUSNARDO; AFONSO, 2008; SUN; QIU, 2011).

Com base nos pressupostos de que o conteúdo de metal pode ser completamente recuperado na forma metálica, o valor monetário de Co em 1 tonelada de sucata de baterias é aproximadamente US\$ 7200, levando em conta os preços de matéria-prima (GEORGI-MASCHLER *et al.*, 2012). Os preços de Li são significativamente mais baixos, em média US\$ 4530 por tonelada, mas têm aumentado desde 2009 (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2011). Portanto, a recuperação desses metais tem uma forte influência econômica no desenvolvimento de um processo adequado de reciclagem de baterias (GEORGI-MASCHLER *et al.*, 2012). Ainda, o descarte irresponsável das sucatas de LIBs, além de não atender ao requisito de utilização sustentável de materiais valiosos, pode levar à contaminação ambiental (CHEN *et al.*, 2015).

Os processos de reciclagem para resíduos de LIBs geralmente iniciam pelo pré-tratamento com técnicas de separação física, tais como processamento mecânico e tratamentos térmicos. Posteriormente, os componentes da bateria podem ser recuperados através de técnicas

de separação química, tais como lixiviação ácida, biolixiviação, precipitação química, extração por solvente e processos eletroquímicos. Dentre as abordagens propostas para reciclar LiCoO_2 a partir de sucatas de LIBs, está o uso de ácidos inorgânicos e orgânicos por meio da hidrometalurgia (AL-THYABAT *et al.*, 2013; NAYAKA *et al.*, 2016; SWAIN *et al.*, 2006; XU *et al.*, 2008).

No entanto, as variações nas propriedades físico-químicas de diferentes soluções ácidas podem trazer dificuldades para projetar as melhores condições de lixiviação. Sendo assim, é necessário explorar as condições ótimas de lixiviação, tais como agente lixiviante, relação sólido/líquido (S/L), volume de agente redutor, temperatura e tempo de reação, visando obter um processo abrangente e eficaz durante a recuperação de metais a partir de LIBs (GAO *et al.*, 2018a).

1.2.2 Recuperação de Metais do Grupo da Platina a partir de catalisadores automotivos

Os Metais do Grupo da Platina (MGP), ou Elementos do Grupo da Platina (EGP) compreendem os metais raros, como platina (Pt), paládio (Pd), ródio (Rh), rutênio (Ru), irídio (Ir) e ósmio (Os). Estes metais são nobres, menos reativos quimicamente e podem ser encontrados na natureza como ligas nativas, consistindo principalmente em Pt (RAVINDRA; BENCS; VAN GRIEKEN, 2004).

De acordo com a USGS – *United States Geological Survey* (2016), os recursos minerais mundiais de MGP são estimados em cerca de 100 milhões de Kg. Os catalisadores automotivos utilizados para a redução da poluição atmosférica são responsáveis pela maior demanda de MGP, seguidos pelas aplicações eletrônicas como discos rígidos, refinação de petróleo, condensadores cerâmicos multicamadas, na fabricação do vidro, jóias, em equipamentos de laboratório, dentre outros. A aplicação de MGP, especialmente Pd, Pt e Rh, em catalisadores automotivos é importante na oxidação catalítica de compostos orgânicos voláteis (COVs), especialmente COVs clorados (NIEMELA *et al.*, 2012).

As aplicações principais dos MGP compreendem, além da indústria automotiva (conversores catalíticos automotivos), a indústria químico-petroquímica (adesivos, borracha sintética, selantes, fibras de poliéster e plástico), como catalisadores em processos para remoção de vapores orgânicos, odores, para síntese orgânica e produção de ácido nítrico, indústria joalheira, indústria eletro-eletrônica (termopares, nano circuitos, termostatos, discos rígidos, semicondutores e células combustíveis), indústria do vidro (fibras de vidro, cabos de fibras óticas, tubos de raios catódicos e telas de cristal líquido); indústria de materiais odontológicos

(ligas empregadas em obturações), materiais medicinais, remédios para cura de determinados tipos de câncer e, também, na forma de investimentos, como ativos financeiros (RICCIARDI, 2017).

O alto preço desses metais levou ao desenvolvimento de atividades de pesquisa intensivas para substituí-los. Entretanto, não há materiais mais baratos que ofereçam propriedades similares para os catalisadores. Para atender à crescente demanda e evitar impactos ambientais negativos, a reciclagem dos MGP a partir de catalisadores automotivos é indispensável. Os catalisadores representam uma matéria-prima de alta qualidade em comparação com as fontes primárias, as quais são fortemente limitadas geograficamente (RUMPOLD; ANTREKOWITSCH, 2012).

Os recursos naturais dos MGP são limitados e encontrados principalmente na Rússia, Canadá e África do Sul. A África do Sul, a Rússia e o Canadá apresentam aproximadamente 98% das reservas globais conhecidas de MGP (MPINGA *et al.*, 2015). A África do Sul é o maior produtor mundial desses metais, os quais são extraídos do Complexo Ígnea de Bushveld. Os MGP são recuperados como subproduto ou co-produto, dependendo da sua concentração no minério (JHA *et al.*, 2013b).

Os referidos metais são deveras escassos na crosta terrestre e por isso apresentam elevado valor comercial. A oferta destes metais em fontes primárias é extremamente menor se comparada a oferta de outros metais (LILLKUNG; AROMAA; FORSEN, 2013). Por esta razão, são utilizados nas aplicações especializadas em pequenas quantidades, como na síntese de compostos de alto valor acrescentado, seja como reagente ou como catalisador. A escassez desses elementos aliada à grande procura proporciona a esses metais um alto valor de mercado (ALVEZ *et al.*, 2011).

Os MGP são considerados valiosos por causa da sua resistência à corrosão e oxidação, pontos de fusão elevados, condutividade elétrica e atividade catalítica, apresentando inúmeras aplicações nas indústrias química, elétrica, eletrônica, vidro e automotivo. No entanto, a aplicação de elementos do grupo da platina na indústria automóvel é bastante recente, resultante da legislação de controle de emissões nos EUA. Os gases de escape são passados sobre um catalisador que contém Pt, Pd e Rh na proporção 67: 26: 7, que converte os hidrocarbonetos, monóxidos de carbono e óxido nitroso em emissões inofensivas. A quantidade aproximada de MGP por automóvel é de 2,4 g (XIAO; LAPLANTE, 2004).

A alta exposição aos gases nocivos como CO, NO_x e hidrocarbonetos pode causar sérios problemas à saúde, assim, as emissões devem ser reguladas dentro dos limites indicados. O uso de catalisadores automotivos é essencial para transformar CO em CO₂, NO_x em N₂ e

hidrocarbonetos em CO_2 e H_2O . As emissões gasosas são controladas pela reatividade catalítica de MGP em que Pt e Pd catalisam as etapas de transformação de CO e NO_x e Rh executa a transformação dos hidrocarbonetos (TRINH *et al.*, 2017).

O catalisador automotivo é um dispositivo fundamental para a transformação catalítica das emissões de gases dos veículos. É formado por uma colmeia monolítica cerâmica ou metálica (Figura 3), também denominada por suporte ou substrato, onde os gases de exaustão escoam através de minúsculos canais ou células impregnadas por partículas catalíticas de metais preciosos que facilmente aumentam a velocidade de determinadas reações (MARTINS, 2003).

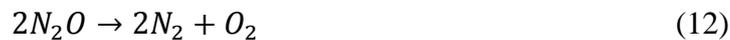
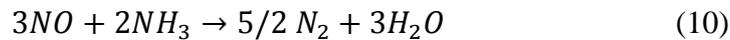
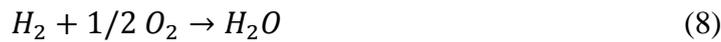
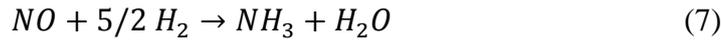
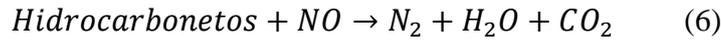
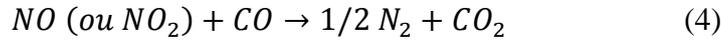
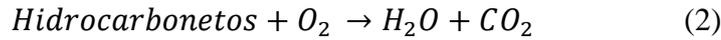
Figura 3 – Estrutura de um catalisador automotivo



Fonte: CAPELLI, 2016.

Os catalisadores automotivos funcionam, basicamente, a partir de reações incompletas de oxidação, impedindo a emissão de gases poluentes e hidrocarbonetos a partir do processo de combustão. Porém, a crescente inovação da tecnologia aliada à preocupação em reduzir a poluição ambiental possibilitou a criação de diversos tipos de catalisadores, com diferentes metais e superfícies (BOLDT; SILVA; LEAL, 2013).

De acordo com Rangel e Carvalho (2002), as reações catalíticas mais importantes que ocorrem no sistema de exaustão são a oxidação do monóxido de carbono e hidrocarbonetos para formar dióxido de carbono e água, mostradas pelas equações 1 a 3 e a redução dos óxidos de nitrogênio a nitrogênio, representadas pelas equações 4 a 6. Outras reações, tais como aquelas mostradas pelas equações 7 a 9, também podem ocorrer e, possivelmente, aquelas representadas pelas equações 10 a 13.



Dentre as tecnologias de catalisadores automotivos existentes pode-se citar os catalisadores de conversão de três vias (TWC), catalisadores de conversão de quatro vias (FWC), catalisadores de oxidação diesel (DOC), catalisador de filtro de fuligem (CSF) e catalisador de redução seletiva (SCR) (BASF, 2017).

Os catalisadores automotivos de três vias são os catalisadores mais utilizados nos carros atuais e apresentam uma combinação de Pt, Pd e Rh, fixados na superfície do revestimento lavável geralmente por impregnação com ácido hexacloroplatínico ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$), cloreto de paládio ($PdCl_2$) e cloreto de ródio ($RhCl_3$) (RAVINDRA; BENCS; VAN GRIEKEN, 2004), para aumentar a eficiência das reações que levam à destruição de CO, NOx e Hidrocarbonetos (RESANO, 2015).

A maioria dos TWCs consistem basicamente em um suporte de favo de mel monolítico, feito de alumina ou cordierita ($2MgO, 2Al_2O_3, 5SiO_2$), alojados em uma caixa de aço inoxidável. O favo de mel contém aproximadamente 400 canais por polegada quadrada, ou seja, $62 \text{ células.cm}^{-2}$, e é revestido com uma camada de alumina ativada e de alta superfície, o chamado "revestimento de lavagem (*washcoat*)". O revestimento é constituído por aproximadamente 90% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e uma mistura de aditivos de metais comuns, principalmente óxidos de Ce, Zr, La, Ni, Fe, Ti, Y, W e alguns metais alcalino-terrosos. Os aditivos melhoram o desempenho do catalisador, atuando principalmente como promotores das reações catalíticas

desejadas, ou servem como estabilizadores contra deterioração e envelhecimento (RAVINDRA; BENCS; VAN GRIEKEN, 2004).

A desativação é um fenômeno natural a todos os catalisadores automotivos e está associada a diversos fatores, sejam eles de origem química, térmica ou mecânica. Os fenômenos químicos são o envenenamento, caracterizado como uma forte absorção química de espécies nos sítios catalíticos, bloqueando os locais para a reação catalítica, e as reações sólido-vapor e sólido-sólido, caracterizadas como uma forte reação do fluido ou suporte com a fase catalítica produzindo uma fase inativa. O fenômeno de degradação térmica ocorre devido à queda induzida da área da superfície catalítica pela temperatura (em geral acima de 900 °C) acarretando perda de sítios ativos e área metálica. Além disso, tem-se os fenômenos mecânicos, como a deposição de espécies sobre a superfície catalítica e nos poros do catalisador, a perda de material catalítico devido ao atrito e a perda da área superficial devido ao esmagamento mecânico da partícula do catalisador (BOLDT; SILVA, 2014).

Embora a desativação do catalisador automotivo seja minimizada pelo desenvolvimento de novas tecnologias, ainda é um processo inevitável. A desativação térmica promove a aglomeração de metais nobres, levando à uma diminuição da atividade catalítica e da capacidade de armazenamento de oxigênio e área de superfície. A principal consequência é o impacto nas emissões dos veículos (FERNANDES *et al.*, 2009).

Os catalisadores exauridos são processados para recuperar e reciclar os metais presentes, que são considerados resíduos perigosos para o meio ambiente devido à presença de vários constituintes iônicos. Para recuperar os metais dos materiais usados, geralmente são empregados processos piro ou hidrometalúrgicos para a efetiva extração e separação, dependendo da presença de outros constituintes, por diferentes corporações e indústrias (por exemplo, Umicore, Bélgica; Hereaus, Alemanha; BASF/Engelhard, EUA; Johnson Matthey, Reino Unido; Nippon/Mitsubishi, Japão). Os materiais usados são segregados, triturados, moídos e depois processados para recuperar os MGP (JHA *et al.*, 2013b).

A recuperação de MGP por meio de recursos secundários se tornará cada vez mais significativa por causa do recurso natural limitado (DONG *et al.*, 2015). O alto preço desses metais levou ao desenvolvimento de atividades de pesquisa intensiva para substituí-los. Entretanto, não há materiais mais baratos que ofereçam propriedades similares para os catalisadores. Para atender à crescente demanda e evitar impactos ambientais negativos, a reciclagem dos MGP a partir de catalisadores automotivos é indispensável (RUMPOLD; ANTREKOWITSCH, 2012).

1.3 MATERIAIS E MÉTODOS

1.3.1 Materiais e reagentes

Para a realização deste estudo foram utilizadas 33 baterias da mesma marca e modelo e dois catalisadores automotivos desativados. Nas diferentes etapas de lixiviação foram utilizados ácido clorídrico (HCl) marca Synth, ácido nítrico (HNO₃) marca Synth, sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) marca Synth, ácido DL-málico anidro (C₄H₆O₅) marca Synth, ácido cítrico anidro (C₆H₈O₇) marca Proquimios e ácido fórmico anidro (CH₂O₂) marca Êxodo Científica, todos de pureza analítica. Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) marca Synth, com pureza de 30 %, foi utilizado como agente redutor. Todas as soluções foram preparadas com concentrações específicas usando água deionizada.

1.3.2 Cominuição e caracterização das amostras

Para realizar a caracterização mássica de LIBs, a desmontagem manual foi realizada a partir de 3 unidades da mesma marca e modelo, separando-se todas as partes para distinguir os componentes. O pó de LiCoO₂ utilizado nas etapas de lixiviação foi obtido a partir de 30 baterias da mesma marca e modelo, cominuídas inteiras em moinho de martelos (Tiger, modelo A4) com grade de abertura de 5 mm para a liberação dos metais nos eletrodos, considerando a redução de custos com as etapas de separação (SILVEIRA *et al.*, 2017). As partículas que passaram pela grade foram encaminhadas para secagem em estufa a 80 °C durante 24 h para evaporação e eliminação dos solventes orgânicos presentes no eletrólito das baterias. Então, o material foi submetido à uma separação granulométrica em peneiras vibratórias, Tyler 65 com abertura de 212 µm, para separação da fração fina (LiCoO₂ e grafite), das frações metálicas e poliméricas. Apenas a fração com granulometria < 212 µm foi utilizada para este estudo.

Após a separação granulométrica, a caracterização do pó de LIBs foi realizada através das técnicas de Análise Termogravimétrica (TGA) (Shimadzu – TGA-50), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (Shimadzu – DSC-60Plus), Difração de raios X (DRX) (Rigaku – Miniflex 300), Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva – MEV/EDS (Tescan Vega-3G – EDS Oxford), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FT-IR (Shimadzu – Prestige 21) e Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia – EDXRF (Bruker – S2 Puma).

O pó de catalisador automotivo utilizado nas etapas de lixiviação foi obtido através de cominuição em moinho de bolas planetário (Fritsch – Pulverisette 6). Após o quartejamento, a amostra cominuída foi submetida a tratamento térmico à 250 °C durante 22 h para remoção do carbono proveniente das reações catalíticas (ABERASTURI *et al.*, 2011).

As técnicas empregadas para caracterizar o pó de catalisador automotivo foram Difratometria de Raios X – DRX (Rigaku – Miniflex 300), Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV (Tescan Vega-3G), Granulometria a laser (Malvern Mastersizer) e Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia – EDXRF (Bruker – S2 Puma).

1.3.3 Recuperação de metais

O sistema utilizado para os experimentos de lixiviação foi composto por uma placa de aquecimento com agitador magnético e um balão com capacidade de 250 mL, submerso em banho-maria e conectado à um sistema de arrefecimento, composto por condensador de refluxo e banho ultratermostático com circulação à temperatura de 5 °C para evitar perdas por evaporação. Todas as etapas de lixiviação foram realizadas com a amostra submetida à tratamento térmico de 700 °C durante 2 h no caso das LIBs e de 250 °C durante 22 h para os catalisadores automotivos.

Água régia (HCl:HNO₃ em razão 3:1) foi utilizada para quantificar os teores de metais presentes nos catalisadores automotivos e nas LIBs. Os ensaios foram realizados utilizando razão S/L de 1:50, temperatura de 90 °C, variando-se o tempo em 60 min, 120 min, 180 min e 240 min, sob agitação.

A lixiviação do pó de LIBs foi realizada utilizando ácido málico, ácido fórmico e ácido cítrico como agentes lixiviantes, com concentração de 2 M e em diversas condições experimentais de temperatura, volume de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), relação S/L e tempo de extração. As soluções lixiviadas foram separadas do material sólido por filtração e analisadas por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama – AAS (Agilent 240 FS).

A lixiviação do pó de catalisador automotivo foi realizada utilizando ácido clorídrico como agente lixiviante e ácido málico, ácido fórmico e ácido cítrico como agentes oxidantes, na temperatura de 90 °C, e em diversas condições experimentais de concentração de ácido clorídrico, volume de ácido orgânico, razão S/L e tempo de extração. As soluções lixiviadas foram separadas do material sólido por filtração e analisadas por Espectrometria de emissão óptica com plasma (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) da marca Agilent Technologies, modelo 5110).

ARTIGO SUBMETIDO À REVISTA HYDROMETALLURGY

2 ARTIGO 1 – RECOVERY OF METALS FROM SPENT LITHIUM ION BATTERIES USING ORGANIC ACIDS

Environmental Processes Laboratory (LAPAM), Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria — UFSM, Roraima Avenue 1000, Santa Maria, RS 97105-900, Brazil

ABSTRACT

An effective and environmentally friendly process for recovering metals present in lithium-ion batteries (LIBs) through a mechanical process followed by heat treatment and leaching using malic, citric, and formic acids with a concentration of 2 M was investigated. The techniques of TGA, DSC, XRD, SEM, FT-IR, and EDXRF were used for the characterization. The leaching was carried out in several experimental conditions of temperature, volume of hydrogen peroxide (H_2O_2), S/L ratio, and extraction time. The leached solutions were analyzed by FAAS. The characterization results showed the efficiency of the heat treatment at 700 °C for 2 hours in the degradation of the graphite and PVDF. The results showed that more than 90% of Co, Li, and Mn can be leached using a solution of DL-malic acid 2 M, 6% (v/v) H_2O_2 , S/L ratio of 1:20 (g/mL), 95 °C, and an extraction time of 60 minutes. The process for recovering metals from spent LIBs using DL-malic acid is considered economically and ecologically correct, avoiding negative impacts on the environment and recovering metals with high added value that can be used in the manufacturing of new products.

Keywords: LIB; Recycling; Leaching; Valuable metal; Organic Acid.

1 INTRODUCTION

In the last decades, the requirements for batteries as mobile power sources have steadily increased due to the dominant implementation of new technologies in the electronics industry, attractive designs for the consumer, and the various uses required daily. The use of portable devices, such as mobile phones and microcomputers, contribute to the increased demand. Currently, lithium-ion batteries (LIBs) are the most used and their use should grow even more due to the application in the automotive sector (Freitas et al., 2010; Meshram et al., 2015).

The generalized and growing use of LIBs has generated a large amount of spent batteries, which must be recycled through environmentally friendly and economically viable processes. Ideally, a closed-loop recycling would provide materials for production of new batteries. The LIBs contain high amounts of valuable metals, such as aluminum, copper,

lithium, cobalt, nickel, and manganese. The most valuable metal is cobalt (Co). Recovering this metal could have a strong economic influence in the development of a battery recycling process (Georgi-Maschler et al., 2012).

Based on the assumptions that the metal content can be completely recovered in the metallic form, the monetary value of Co present in 1 ton of spent battery is approximately US\$ 7200 (Georgi-Maschler et al., 2012). The value of Li this is significantly lower, on average US\$ 4530 per ton, but has increased since 2009 (U.S. Geological Survey, 2011). Therefore, the recovery of these metals has a strong economic influence in the development of a battery recycling process (Georgi-Maschler et al., 2012). Furthermore, the irresponsible disposal of spent LIBs, in addition to failing to meet the requirement for sustainable use of valuable materials, can lead to environmental contamination (Chen et al., 2015).

Currently, the pyrometallurgical and hydrometallurgical processes are the two routes commonly used in the recovery of valuable metals from spent LIBs (Al-Thyabat et al., 2013; Chen et al., 2015; Georgi-Maschler et al., 2012). However, the pyrometallurgical processes involve some disadvantages, such as the release of hazardous gases and high energy consumption. Moreover, generally a hydrometallurgical process is needed to refine the waste in purer forms (such as salts, hydroxides, and metals) (Chen et al., 2015). Thus, several studies have shown that the hydrometallurgical process is advantageous to recover valuable metals from spent LIBs (Lee and Rhee, 2003; Nayaka et al., 2016; Swain et al., 2007). However, it is necessary to use processes that do not cause a new environmental threat. In this way, the use of organic acids instead of the traditional leaching agents is an alternative, since these acids are less corrosive and considered an ecologically correct alternative (Argenta et al., 2017).

The recovery of valuable metals from spent LIBs generally employs acid leaching in the presence of a reducing agent, which converts the metals into a more soluble oxidation state (Bertuol et al., 2016). When a strongly acidic solution is used for the leaching of Co and Li, more than 99% in mass of these metals can be recovered. However, Cl_2 , SO_3 e NO_x are released during this process and the acid residue obtained after leaching is a threat to the environment (Li et al., 2010b). In view of the growing interest in the sustainable management of natural resources and in reducing environmental pollution, the recovery of metals from spent LIBs is becoming increasingly important, because it can help alleviate the potential environmental pressures and resolve the crisis of scarcity of Co and Li (Wang et al., 2016).

For the environmental conservation, it is necessary to separate and recycle all constituents of LIBs to recover valuable metals (Natarajan et al., 2018). However, as this work

is focused on the recovery of Co and Li, the main methods found in the literature for recovering of these metals are presented in Table 1.

Table 1
Hydrometallurgy studies used for recovering of cobalt and lithium.

Reference	Leaching agents	H ₂ O ₂ (v/v)	T (°C)	Time (min)	S/L ratio (g/L)	Leaching Efficiency
Li et al., 2010a	Citric acid 1,25M	1%	90	30	20	91% - Co 99% - Li
Golmohammadzadeh et al., 2017	Citric acid 2M	1,25%	60	300	30	96,46% - Co 99,8% - Li
Li et al., 2012	Ascorbic acid 1,25M	-	70	20	25	94,8% - Co 98,5% - Li
Sun and Qiu, 2011	Sulfuric acid 2M	5%	80	60	50	99% - Co 99% - Li
Chen and Zou, 2014	Citric acid 2M	2%	80	90	30	95% - Co 99% - Li
Zeng et al., 2015	Oxalic acid 1M	-	95	150	15	97% - Co 98% - Li
Li et al., 2010b	DL-malic acid 1,5M	2%	90	40	20	93% - Co 94% - Li
Pinna et al., 2017	Phosphoric acid 2%	2%	90	60	8	99% - Co 88% - Li
Gao et al., 2018b	Acetic acid 3,5M	4%	60	60	40	93,62% - Co 99,93% - Li

According to Table 1, Co and Li are readily leached from LIBs residues using dilute acid solutions. However, reducing agents such as hydrogen peroxide (H₂O₂) are required otherwise more concentrated acid solutions would be indispensable to obtain comparative dissolutions (Ferreira et al., 2009). In addition, the authors cited in Table 1 frequently used different processes from those reported in the present work, such as manual separation of battery components, ultrasonic shaking, among others, which may be impracticable on a large scale.

Thus, the aim of this study was developed as an effective and environmentally friendly process for recovering metals present in LIBs through a mechanical process followed by heat

treatment and leaching using malic, citric, and formic acids. The characterization of LIBs was attempted in order to verify the presence of metals and the efficiency of the heat treatment in the removal of graphite and PVDF. For comparison, the best process parameters were evaluated, including solid/liquid ratio, volume of hydrogen peroxide, temperature and extraction time.

2 EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALS AND REAGENTS

For this study, 33 batteries of the same brand and model were used. In the different stages of leaching, it was used hydrochloric acid (HCl) Synth brand, nitric acid (HNO₃) Synth brand, sodium sulfate anhydrous (Na₂SO₄) Synth brand, DL-malic acid anhydrous (C₄H₆O₅) Synth brand, citric acid anhydrous (C₆H₈O₇) Proquimios brand, and formic acid anhydrous (CH₂O₂) Êxodo Científica brand, all of them of analytical purity. Hydrogen peroxide (H₂O₂) Synth brand was used as a reducing agent with 30% of purity. All solutions were prepared at specific concentrations using deionized water.

2.2 LIBS DISMANTLING AND CHARACTERIZATION

To perform the mass characterization, the manual disassembly was performed from 3 units of LIBs of the same brand and model, separating every part to distinguish the components such as external covering, aluminum case, cathode, anode, polymeric material, aluminum foil (cathode support – LiCoO₂), copper foil (anode support – LiCγ), as well as the mass of each component. The LiCoO₂ powder was separated by scraping, in order to obtain the mass of LiCoO₂.

The LiCoO₂ powder used in the leaching stages was obtained from 30 batteries of the same brand and model. The batteries were collected from a company of cell phones maintenance. The voltage of each one was checked to verify the charge level to avoid short circuit and auto-ignition. The batteries that had any charge were discharged through a Na₂SO₄ 10 % solution for 2 hours, washed with deionized water, and dried in an oven at 80 °C for 12 hours. After that, the batteries were comminuted in a hammer mill (Tiger, model A4) with an opening grid of 5 mm for the release of the metals from the electrodes, considering the reduction of costs with the steps of separation (Silveira et al., 2017).

The particles that passed through the grid were routed to an oven at 80 °C for 24 hours for evaporation and elimination of the organic solvents present in the electrolyte of the batteries. Then, the material was subjected to a granulometric separation in vibrating sieves, Tyler 65 with an opening of 212 μm , for separation of the fine fraction (LiCoO_2 and graphite), of the metal and polymer fractions. Through the particle size separation, the selectivity of the active materials can be increased and the expense of added steps of separation can be reduced (Lee and Rhee, 2002).

The Thermogravimetric Analysis (TGA) was carried out using the equipment TGA-50 Shimadzu, with the objective of obtaining results of the mass variation as a function of the thermal degradation of the sample. The sample was analyzed in a synthetic air atmosphere at a flow rate of 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. The heating occurred from room temperature to 1000 °C, with a heating rate of 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Differential Scanning Calorimetry (DSC) was used to observe what occurred with heating the sample from room temperature to 600 °C. The system was fed with nitrogen gas at a flow rate of 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, with a heating rate of 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Then, the fraction with granulometry < 212 μm was subjected to the pretreatment in a muffle at 600 °C, 650 °C, and 700 °C, during 2 hours for each temperature, in order to eliminate graphite and other organic compounds.

The crystalline structure of the original and the samples after the different thermal treatment were characterized by X-ray diffraction (XRD, Rigaku – Miniflex 300) in the range of 5° – 98° (2 θ) using Cu K α radiation ($\gamma = 1.5418 \text{ \AA}$) with 30 kV voltage and 10 mA current.

Analysis of Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy – SEM (Tescan Vega-3G) was carried out in order to obtain the morphological characteristics and the composition of the samples before and after the heat treatment. For this analysis, the samples were covered with gold (metallization process by sputtering, using a current of 20 mA for 90 seconds) and secured with tape composed of Ni/Cu.

Fourier Transform Infrared Spectrometer – FTIR (Shimadzu – Prestige 21) was used to confirm the effectiveness of the heat treatment in the removal of PVDF. Furthermore, analysis by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence – EDXRF (Bruker – S2 Puma) was carried out for semi-quantitative characterization of the elements present in the sample.

2.3 RECOVERY OF METALS

The system used for the leaching experiments was composed by a heating plate with a magnetic stirrer at 300 rpm, submerged in a water bath and connected to a cooling system,

composed by a reflux condenser and ultrathermostatic bath at 5 °C with circulation to avoid losses by evaporation. All the leaching stages were performed with the sample submitted to heat treatment. The sequence of these steps is shown in Fig. 1.

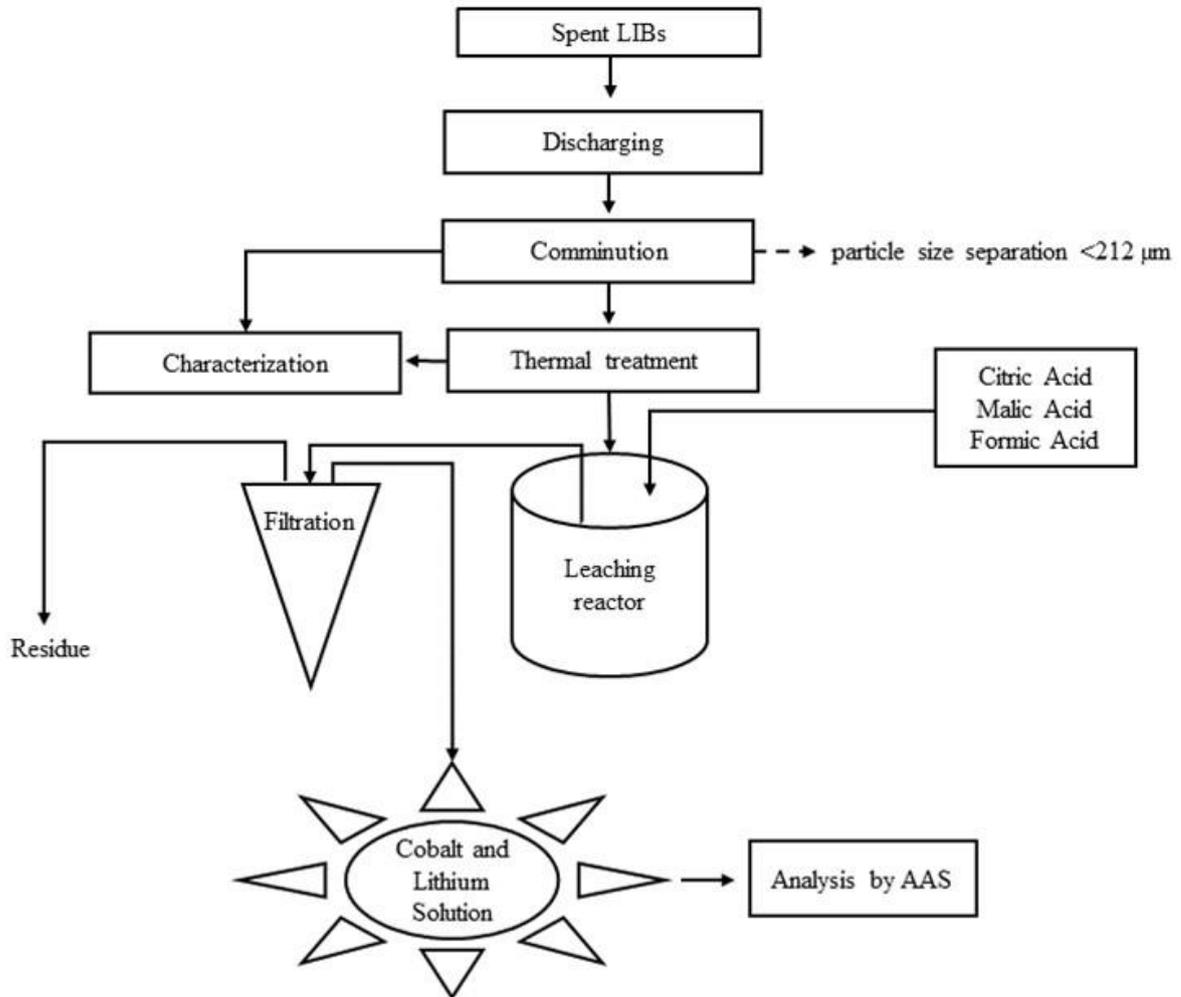


Fig. 1. Processes carried out to recover metals from spent LIBs

Aqua regia (HCl:HNO₃ ratio 3:1) was used to complete digestion of LIBs powder to quantify the contents of metals, using S/L ratio of 1:50, temperature of 90 °C, varying the time in 60 min, 120 min, 180 min, and 240 min under agitation of approximately 300 rpm (Li et al., 2012; Wang et al., 2016; Gao et al. 2017; Golmohammadzadeh et al., 2017).

The leaching process was carried out using DL-malic acid, formic acid, and citric acid with a concentration of 2 M as leaching agents. The experiments were conducted in various experimental conditions of temperature, volume of hydrogen peroxide (H₂O₂), S/L ratio, and extraction time, choosing through studies in the literature (Li et al., 2010b;; Chen and Zou, 2014; Golmohammadzadeh et al., 2017). The leached solutions were separated from the solid

material by filtration and analyzed by Flame Atomic Absorption Spectrometry – FAAS (Agilent 240 FS).

The first step was to determine the best S/L ratio for the process varying the conditions 1:10, 1:20, 1:30, and 1:50 ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), while the other variables remained fixed. From the best result, in the second stage the influence of 0 %, 1 %, 2 %, 4 %, and 6 % of H_2O_2 was studied. For a higher extraction of the desired metals, the effect of the temperature in 55 °C, 65 °C, 75 °C, 85 °C, and 95 °C was evaluated in the third step. Then, the time of leaching in 30 min, 60 min, 120 min, 180 min, and 240 min was varied with the other variables defined in the best conditions.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 CHARACTERIZATION OF LITHIUM-ION BATTERIES

3.1.1 Balance of mass

Fig. 2 shows the different constituents present in an LIB (a) after manual separation. The presence of a polymeric involucre (b), a metallic involucre (c), connectors that make the electrical contact of the battery (d), anode composed by a copper electrode covered with layers of graphite (e), a polymer separator between the cathode and the anode (f), cathode composed of an aluminum electrode covered by LiCoO_2 (g), and LiCoO_2 powder after scraping (h) was noted.

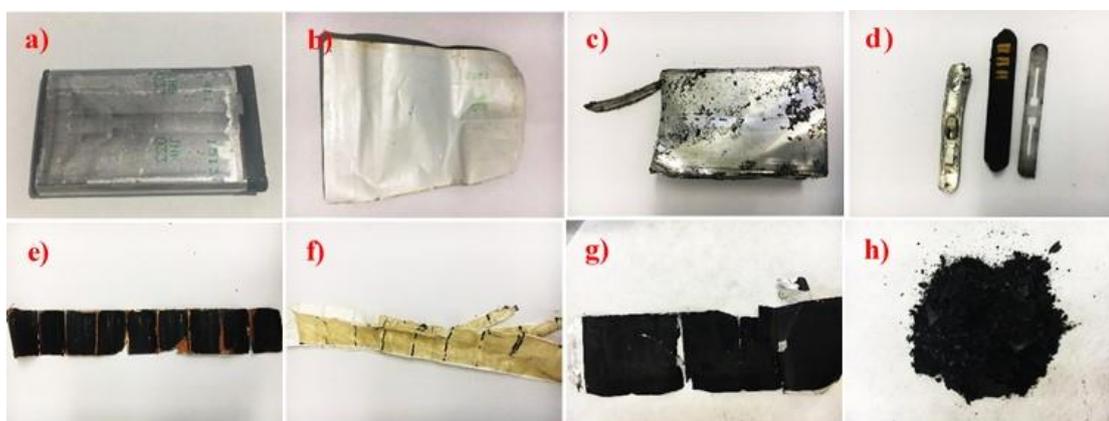


Fig. 2. Different components of a dismantled spent lithium-ion battery. a) Lithium-ion battery; b) Polymeric involucre; c) Metallic involucre; d) Connectors; e) Anode; f) Polymer separator; g) Cathode; h) LiCoO_2 powder.

Table 2 shows the mass of each unit that was weighed separately. The total mass of the batteries before dismantling varied about 20.12 g to 21.47 g. The cathode mass presented results between 8.24 g and 9.6 g, containing from 3.05 g to 5.94 g of active material LiCoO_2 . According to Georgi-Maschler et al. (2012), considering that all battery producers sell their own specific types of LIBs it is difficult to specify exact numbers for the composition of LIBs, because the composition varies depending on the manufacturing process (Bertuol et al., 2016). As can be observed, even batteries of the same brand and model have mass variations from one battery to another.

Table 2
Characterization of mass of the LIBs components.

Component	Battery 1		Battery 2		Battery 3	
	Mass (g)	Fraction (%)	Mass (g)	Fraction (%)	Mass (g)	Fraction (%)
Polymeric involucre	0.39	1.94	0.36	1.68	0.22	1.03
Metallic involucre	2.11	10.49	2.37	11.08	3.03	14.11
Connectors	1.49	7.41	1.54	7.20	1.16	5.40
Anode	4.08	20.28	4.12	19.25	4.63	21.56
Cathode	8.78	43.64	8.24	38.50	9.60	44.72
Polymer separator	0.59	2.93	0.71	3.32	0.81	3.77
Aluminum foil	5.73	28.48	3.42	15.98	3.66	17.05
LiCoO_2	3.05	15.16	4.82	22.52	5.94	27.67
Copper foil	1.72	8.55	1.47	6.87	2.06	9.59
Graphite	2.36	11.73	2.65	12.38	2.57	11.97
Electrolyte	2.68	13.31	4.06	18.97	2.02	9.41
Σ	20.12	100	21.40	100	21.47	100

The prior segregation of battery components would be very profitable for recycling, considering that the plastic case, the polymer foil, the solvent, the steel case, the electric contacts, the aluminum and copper foils are directly recyclable after separation (Paulino et al., 2008). These components are 65 % by weight of the spent battery, on average. However, the

manual separation of the different components would be impracticable on a large scale. Thus, the mechanical processes were carried out using whole batteries and the segregation of components was carried out by particle size separation.

3.1.2 Evaluation of calcination processes and chemical composition

The techniques described below were used to characterize both the LIBs powder and the efficiency of the heat treatment in the removal of graphite and PVDF.

3.1.2.1 Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC)

The results of the TGA and DSC analysis of the LIBs powder sample are presented in Fig. 3. The thermogravimetric analysis curves show that there are some significant mass losses when the temperature is raised from 50 °C to 800 °C (Fig. 3).

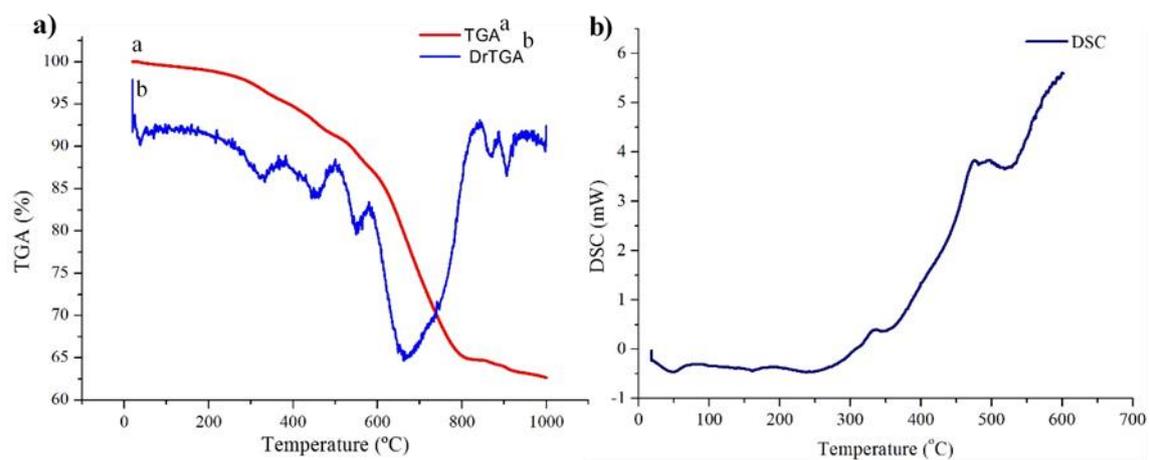
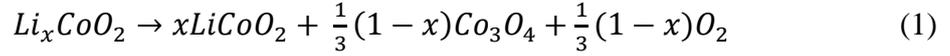


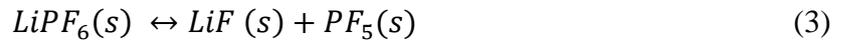
Fig. 3. Thermogravimetric Analysis (TGA) (a) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) (b).

The first mass decrease occurred below 500 °C, probably due to the formation of H₂O and CO₂ in the gas phase (Li et al., 2012). A significant mass loss of 22.8% appears from 580 to 845 °C, associated probably to the degradation of the graphite and to the redox reactions between the cathodic conductor and the active materials. During the reactions, the metals in the active cathode materials are reduced from a high charge to a low charge state. The reduction reactions of the transition metals make their leaching easier and more efficient (Li et al., 2012; Yang et al., 2016). Around 700 °C there is a peak of maximum mass loss. According to Kurajica et al. (2011), the reduction of Co³⁺ to Co²⁺ is a thermodynamically favored process at

temperatures higher than 700 °C. Eventually heat treatment causes breakdown of the metal oxide cathode material releasing oxygen. The charged positive active materials can disproportionate at elevated temperatures, as follow in Equation 1 and 2 (Wang et al., 2012; Diaz et al., 2019).

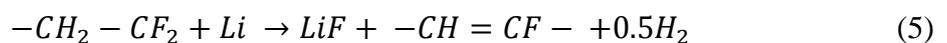
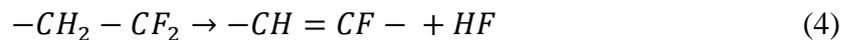


A weight loss of 1.7 % wt. was detected from room temperature to 275 °C, with a corresponding endothermic peak, which resulted from the loss of bound water in the materials (Li et al., 2012). Furthermore, a small endothermic peak at 197 °C to 215 °C can be attributed to the melting of LiPF₆ (Yang et al., 2006). The decomposition of LiPF₆ is represented by Equation 3 (Ravdel et al., 2003). The latter product is a strong Lewis acid which can react with water to form HF and POF₃ (Genieser et al., 2018).



A mass loss of 10.8% occurred from 275 °C to 580 °C associated with several exothermic peaks. As the temperature of the thermal decomposition of the PVDF is about 500 °C, the results suggest that the mass loss above 500 °C may be related to the thermal decomposition of the PVDF (Yang et al, 2016).

According to Wang et al. (2012) it should be noted that the reactions are not one after one in an exact order, they are influencing each other and show some chaos. For example, the PVDF–Li_xC₆ reactions are strongly affected by the degree of lithiation of the graphite since they occur only when the carbon electrode is lithiated. PVDF was dehydrofluorinated according to the Equation 4. Then a possible reaction between the binder and the Li_xC₆ electrode is represented by Equation 5 (Wang et al., 2012).



3.1.2.2 Characterization by X-Ray Diffraction

Fig. 4 shows the X-ray diffractograms of the cathodic and anodic active material (powders) of the batteries without heat treatment and after the heat treatment. In the sample without calcination all XRD peaks were indexed to LiCoO_2 and graphite (Silveira et al., 2017; Bertuol et al., 2016; Zhang et al., 2014; Ferreira et al., 2009). The graphite in the sample came from the anode and the LiCoO_2 from the cathode.

After two hours of calcination, when the temperature reached about 700°C , the absence of the graphite peaks indicated that the graphite had burned. Thus, 700°C is the ideal temperature for the calcination before the leaching step. This agrees with the data of the TGA, corroborates the results of Zheng et al. (2018), and reduces the heat treatment time used by Li et al. (2010b), Li et al. (2012), and Golmohammadzadeh et al. (2017).

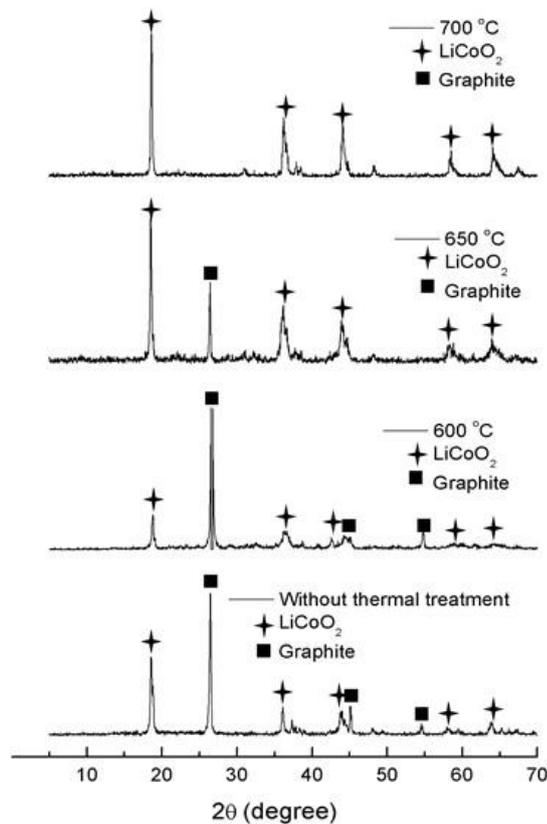


Fig. 4. X-ray diffractograms of LIBs powder before heat treatment and at different temperatures

3.1.2.3 Energy Dispersive X-Ray Fluorescence – EDXRF

The residues of LIBs contain many valuable metals, such as Cu, Al, Fe, Li, Co, Mn, and Ni (Huang et al., 2016; Xiao et al., 2017). Table 3 shows the chemical composition of the LIBs powder with granulometry $< 212\ \mu\text{m}$ after the heat treatment at 700°C . According to the results, after comminution in a hammer mill and particle size separation, the Mn is the main element of

the LIBs powder (51.87 %) followed by Co (34.15 %), Li (3.97 %), Ni (3.35 %), Fe (2.83 %), and Al (1.39 %). The Li concentration was obtained by FAAS due to its low molecular weight and added in the EDXRF analysis. The Mn probably came from the complex LiMn_2O_4 which can be found on some cathodes to reduce the production cost of batteries, due to the expensive costs of Co (Deboer and Lammertsma, 2013; Swart et al., 2014; Huang et al., 2016; Xin et al., 2016; Xiao et al., 2017). In this way, considering the high Mn content in the sample, the extraction efficiency for this metal was also studied in addition to Co and Li.

Recently, more and more attention has been paid to the lithium manganese oxides because of their high energy density, low cost, and environmental friendliness (Fisher et al., 2013). The same authors developed film cathodes for lithium-ion batteries in the material system Li–Mn–O with a mass composition of Mn 53.2 %. The phosphorus suggests that the electrolyte is lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) (Silva et al., 2018). The results are an average of 3 replicates.

Table 3
Semi-quantitative analysis by EDXRF.

Element	Weight (%)
Al	1.39 (± 0.18)
Mn	51.87 (± 0.18)
Fe	2.83 (± 0.03)
Co	34.15 (± 0.32)
Li	3.97 (± 0.29)
Ni	3.35 (± 0.10)
Cu	0.45 (± 0.04)
P	1.8 (± 0.17)
Others	0.19 (± 0.11)

Dutta et al. (2018) analyzed the composition of the cathodic material present in LIBs of different brands and models and obtained a mass concentration of 20 % for Co, 2.4 % for Li, 2.25 % for Mn, 1.2 % for Al, 0.3 % for Fe, and 0.8 % for Ni, after comminution of the batteries and centrifugation for separating the fractions of polymer, metal, and LiCoO_2 powder. However, the authors carried out the analysis using a sample where 90 % of the granulometry was less than 1040 μm and, in this study, the granulometry used was less than 212 μm .

Natarajan et al. (2018) studied the contents of metals present in the cathodic material and demonstrated that the composition of the LIBs can differ depending on the makers. In that study, the authors found contents for Li of 5.1 %, Co of 26.3 %, and Mn of 28.2 %. However, Ku et al. (2016) found a composition of 15.3 % of Ni, 14.3 % of Mn, 6.0 % of Co, 2.3 % of Al, 0.3 % of Cu, and 61.8 % of others elements.

3.1.2.4 Fourier Transform Infrared Spectrometer – FTIR

Fig. 5 shows the FTIR spectrum of the samples of powder LIBs before and after the heat treatment at 700 °C. The large absorption peak between 3600 and 3000 cm^{-1} can be attributed to the stretching vibration O–H and the peak to the 2933 cm^{-1} is associated with the stretching vibrations in methyl and methylene groups. The peak 1644 cm^{-1} corresponds to the vibration C=C in $\text{H}_2\text{C}=\text{CF}-\text{R}$ groups. The peak 1394 cm^{-1} and the peaks between 1194 and 866 cm^{-1} indicate the presence of the fluorocarbon group, from the PVDF binder (Sun and Qiu, 2011; Pant and Dolker, 2017). After the heat treatment, these absorption peaks from the PVDF binder were removed, confirming the effectiveness of the heat treatment at 700 °C in the removal of fluorocarbon organic compounds.

Results from Fourier transform infrared spectroscopy analysis reported by Hanisch et al. (2015) suggest the production of unwanted compounds like HCN, HF, CH_4 , HCHO, COF_2 , HNCO, higher hydrocarbons, nitrogen oxides, CO, and CO_2 among others, when electrodes are incinerated in the air. These byproducts must not be released to the environment because they are hazards to people, environment, and equipment. Adsorptive and absorptive methods such as activated carbon and gas scrubbers can prevent these compounds are released into the atmosphere.

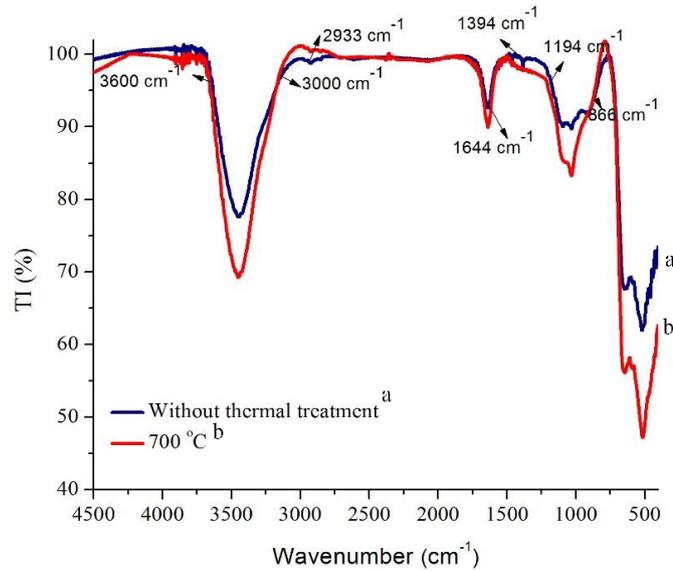


Fig. 5. FTIR before (a) and after (b) the heat treatment at 700 °C

3.1.2.5 Characterization by Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy – SEM

In order to observe the microstructure changes that occurred in the heat treatment, the morphology of the different samples was evaluated in the Fig. 6 through Scanning Electron Microscopy – SEM. The Fig. 6a shows that before the heat treatment, the particles formed agglomerates and after the heat treatment these agglomerates were broken resulting in dispersed particles (Fig. 6b), which can further prove the efficiency of the calcination at 700 °C during 2 hours, facilitating the contact of the leaching agent.

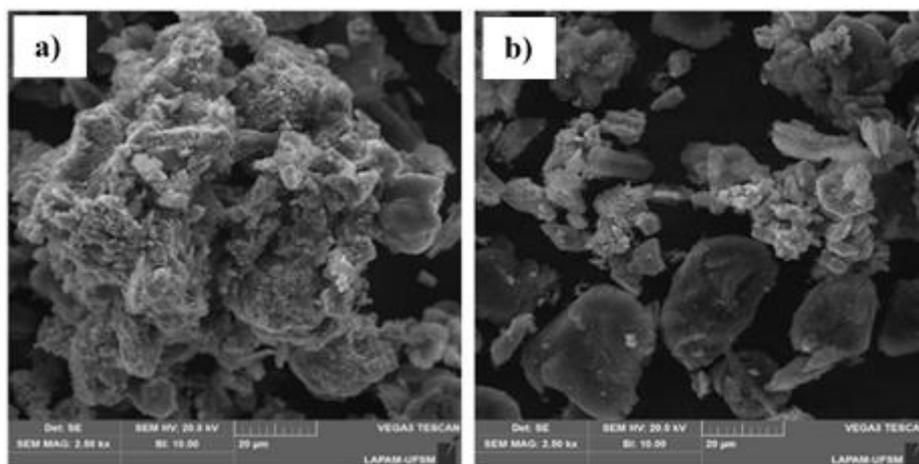


Fig. 6. SEM before (a) and after (b) heat treatment at 700 °C with magnification of 20 µm.

3.2 RECOVERY OF METALS

The recovery of metals was carried out varying the S/L ratio, H₂O₂ volume, temperature and extraction time. The extraction with aqua regia (3 HCl: 1 HNO₃) was used as 100 % for all metals.

3.2.1 Effect of solid/liquid ratio

The effect of the solid/liquid ratio was studied keeping constant the remaining parameters as H₂O₂ 1 % volume, temperature of 65 °C, and time of 60 min. The tests were carried out varying from 1:10 to 1:50 (g.mL⁻¹). The results of the leaching efficiency for Co, Li, and Mn are shown in Fig. 7.

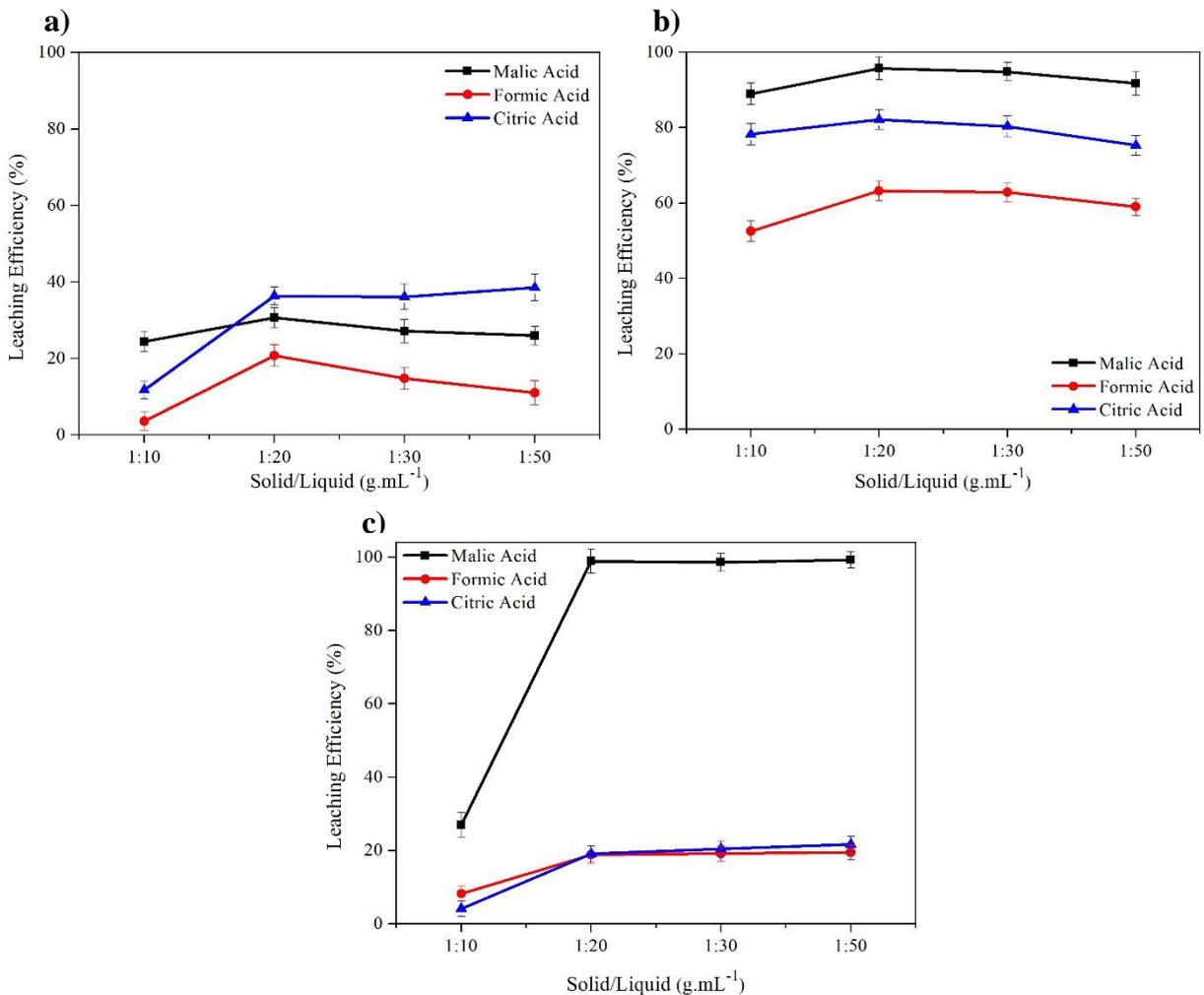


Fig. 7. Effect of the S/L ratio for Co (a), Li (b), and Mn (c) using acid 2 M, vol. H₂O₂ 1 %, and 65 °C, during 60 min

The results presented in Fig. 7 indicate that the S/L ratio of 1:20 is ideal for recovering Co (a), Li (b), and Mn (c), corroborating the results of Sun and Qiu (2011), Chen et al. (2017), and Gao et al. (2017). It can be seen that the leaching efficiency for Co, Li, and Mn from the LiCoO₂ powder did not increase significantly with the increasing S/L ratio. At a low S/L ratio, the leaching solution included abundant water molecules so the organic acids became increasingly weak, and the concentration of organic acids became increasingly high. At a high S/L ratio, some water molecules led to a weak ionized capacity and high concentration of acids. Thus, the leaching efficiency of Co and Li increased initially and decreased afterwards (Zheng et al., 2018).

With the S/L ratio of 1:20, the concentration gradient of H⁺ between solid-liquid interface and solution increased, it promoted the ion transfer in the solution, leading to the increasing leaching efficiency. While with the further adding of acids thereafter, the effect of diffusion velocity and viscosity became weaker and the leaching efficiency did not change significantly to Co and Mn, and decreased to Li (Guo et al., 2016).

In this way, S/L ratio of 1:20 is considered ideal for both economic and efficiency reasons, giving a Co extraction of 30.63 % for DL-malic acid, 20.78% for formic acid and 36.33 % for citric acid. For Li, the extraction was 95.77 %, 63.25 %, and 82.18 %, and for Mn it was 98.90 %, 18.81 %, and 19.09 %, for DL-malic acid, formic acid, and citric acid, respectively. As can be seen from the results, Li can be leached more easily than Co. This phenomenon can be attributed to the lamellar structure of LiCoO₂ and to the different distribution patterns of Co and Li in the cathodic materials (Li et al., 2017; Chen et al., 2018a).

3.2.2 Effect of hydrogen peroxide volume

With the S/L ratio of 1:20 defined, experiments were carried out to determine the best H₂O₂ volume for the extraction of Co (a), Li (b), and Mn (c). The results of the H₂O₂ volume for Co, Li, and Mn are shown in Fig. 8. The use of the referred volumes for all acids was studied and additionally 8 % for DL-malic acid because the leaching efficiency increased with the increasing of the H₂O₂ volume from 2 % to 6 %. The other parameters such as temperature of 65 °C, time of 60 min and ratio S/L of 1:20 remained constant.

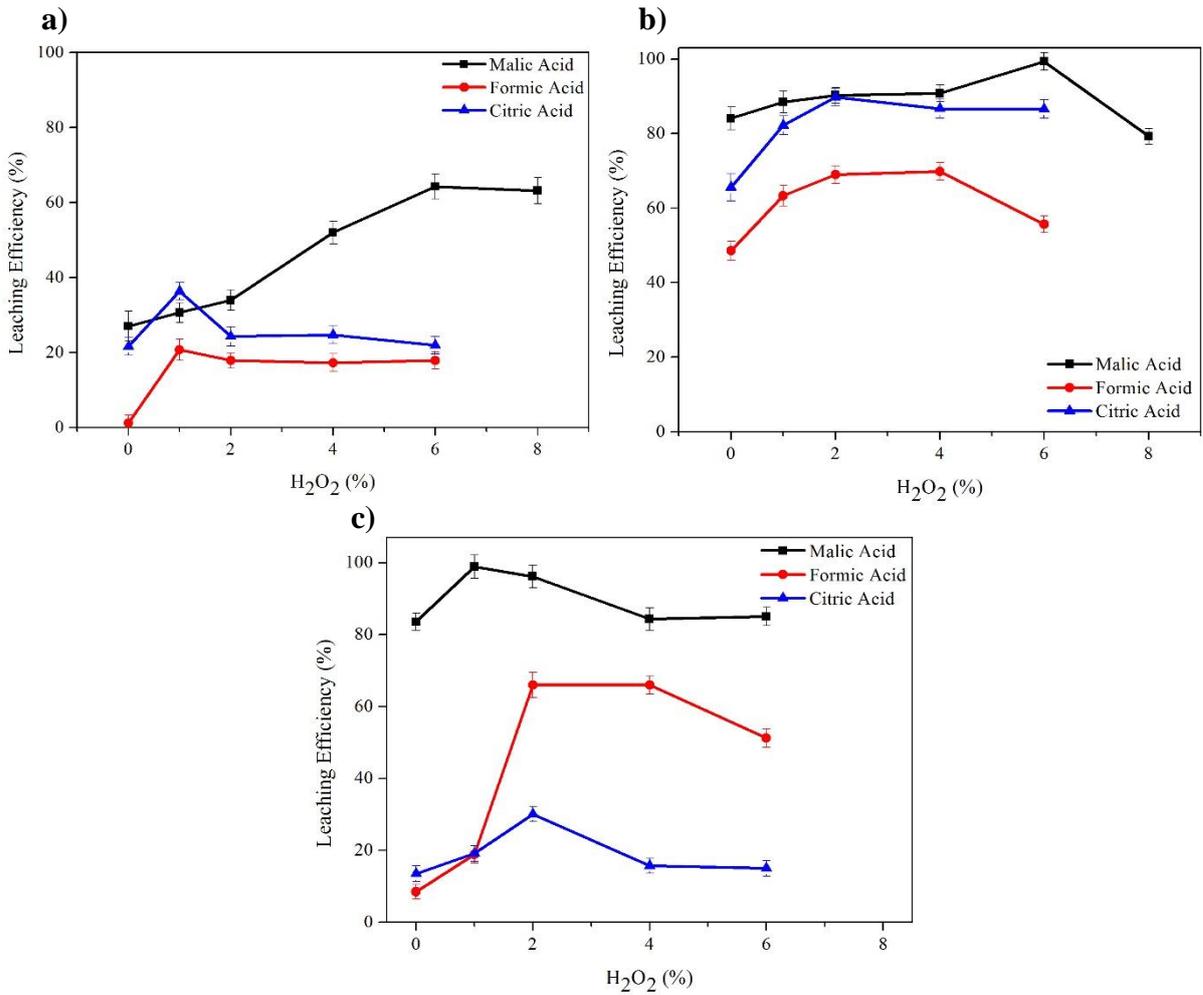


Fig. 8. Effect of the H₂O₂ volume for Co (a), Li (b), and Mn (c), using acid 2 M, S/L ratio of 1:20, and 65 °C, during 60 min

In Fig. 8 (a), the leaching efficiency of Co with DL-malic acid increased when the H₂O₂ volume changed from 0 % to 6 %. The chemical bond between Co and oxygen is extremely strong and, thus, the acid leaching of LiCoO₂ is difficult. When hydrogen peroxide is added, the oxygen from the decomposition of H₂O₂ converts Co³⁺ to Co²⁺, which assists in the dissolution (Saeki et al., 2004; Li et al., 2010a). While hydrogen peroxide aids in the dissolution of Co, the dissolution of Li is promoted because the two metals are contained in the same oxide compound (Shin et al., 2005).

It was observed in Fig. 8 (c) that when H₂O₂ 1 % is added with the DL-malic acid, an extraction of Mn of 98.90 % occurs. However, as the Co extraction increases gradually in the H₂O₂ volumes of 2 %, 4 % and 6 %, the Mn extraction decreases, respectively, from 98,90% to 85,01 %. From these results, it can be considered that the dissolution of the LiMn₂O₄ complex is easier than that of the LiCoO₂ complex with H₂O₂ 1% (Zhang et al., 2018).

In the case of the formic acid, the Co leaching efficiency increased from 1.19 % to 20.78 % and the citric acid increased from 21.62 % to 36.33 % using H₂O₂ 1 % (v/v). When the H₂O₂ volume was increased above 1 %, the efficiency decreased. Thus, the best H₂O₂ concentration for both acids was 1 %.

According to Zheng et al. (2018), Co³⁺ is reduced to Co²⁺ with H₂O₂. However, when the dosage of the reducing agent is increased (Fig. 8), the molecules of H₂O₂ disintegrate sharply due to the excess of H₂O₂ and the agent changes from reducer to oxidant, according to Equation 6.



The volume of H₂O₂ 1 % for the citric acid provided a Li extraction of 82.18 % and a Mn extraction of 19.09 %. The same volume of H₂O₂ in formic acid provided a leaching efficiency of 63.28 % for Li and a leaching efficiency of 18.81 % for Mn.

The H₂O₂ volume of 6 % with DL-malic acid resulted in a leaching efficiency of 67.21 % for Co, 99.30 % for Li, and 85.01 % for Mn, being defined as the best volume of H₂O₂ for this acid.

The leaching efficiency of the metals in the absence of H₂O₂ can be attributed to the fact that Li⁺ and Co²⁺ ions can be readily leached under the presence of the DL-malic acid while Co³⁺ and Mn⁴⁺ need a reducing agent (Yao et al., 2015; Zhang et al., 2015; Sun et al., 2017).

3.2.3 Effect of the temperature

The effect of the temperature was studied, maintaining constant the parameters of S/L ratio 1:20, H₂O₂ volume of 6 % for DL-malic acid and 1 % for citric and formic acids, and extraction time of 60 min. The leaching efficiency values for Co (a), Li (b), and Mn (c) are shown in Fig. 9.

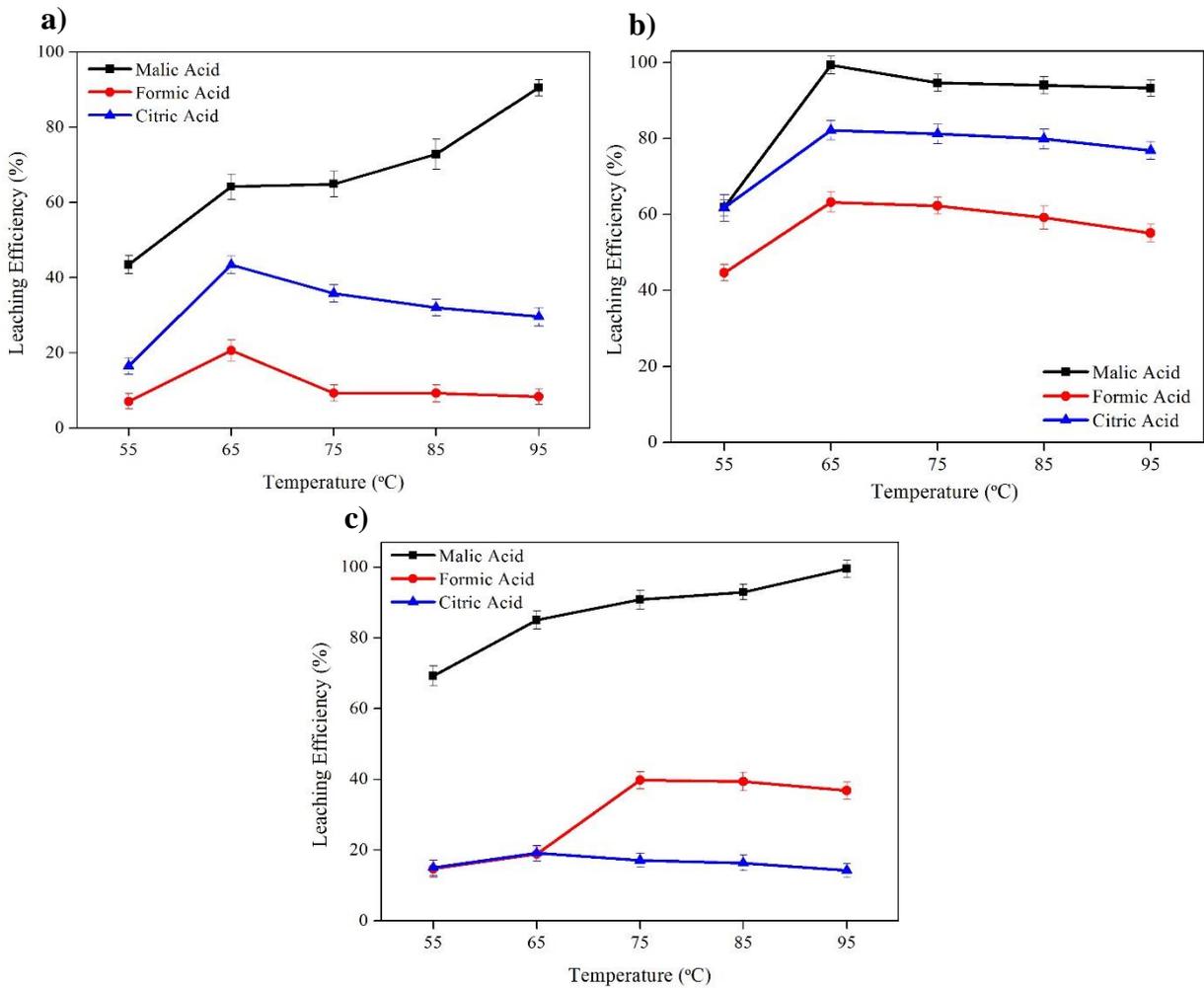


Fig. 9. Effect of the temperature for Co (a), Li (b), and Mn (c) using acid 2 M, S/L ratio of 1:20, and H₂O₂ 6 % vol. for DL-malic acid and 1 % for formic and citric acids, during 60 min

When the temperature is raised to 95 °C, the extraction of Co using DL-malic acid is 90.57 % indicating that under these conditions the temperature accelerates the leaching while maintaining a mechanism of homogeneous corrosion of particles (Joulié et al., 2014). The ability of cobalt to form chelate with organic acids is based on the required potential for Co³⁺ to Co²⁺ conversion. Due to the dissociation of DL-malic at high temperatures, the chelate formation reaction of cobalt with this organic acid is accelerated (LI et al., 2014; Golmohammadzadeh et al., 2017).

The same does not occur for formic and citric acids, where the Co leaching efficiency did not increase. Thus, the temperature was 65 °C for both, obtaining an efficiency of 20.78% and 36.33%, respectively. In general, with increasing temperature, the kinetic energy of the molecules of Li and Co increase, implying the ability to break down hydrogen bonds. In other

words, the hydrogen bond between these organic acids and the metals was weakened to the temperature above 65 °C (Yu et al., 2018).

For Li, the highest extraction efficiency found for formic and citric acids was 63.25% and 82.18% at 65 °C, respectively. In the case of DL-malic acid, the highest efficiency was 99.33 % at 65 °C, compared to the extraction of 93.22 % at 95 °C. With the increasing of the temperature from 55 °C to 65 °C (Fig. 9) the recovery of Li increases, while the leaching efficiency decreases, due to the decomposition of the Li complex at higher temperatures (Golmohammadzadeh et al., 2018).

In the case of Mn, the highest leaching efficiency was 99.53 % for DL-malic acid at 95 °C, 19.09 % for citric acid at 65 °C, and 39.72 % for formic acid at the temperature of 75 °C. However, as Co is the most valuable metal present in LIBs, the recovery efficiency of this metal has a strong economic impact on the development of a suitable process of battery recycling (Georgi-Maschler et al., 2012). Therefore, the temperature selected for recovering metals from LIBs was 95 °C for malic acid and 65 °C for formic and citric acids.

3.2.4 Effect of leaching time

After the parameters of S/L ratio of 1:20, H₂O₂ volume of 6 % for DL-malic acid and 1 % for formic and citric acid, and 95 °C for malic acid and 65 °C for formic and citric acids were defined, the experiments were carried out to determine the best leaching process time. The results are shown in Fig. 10 for Co (a), Li (b), and Mn (c).

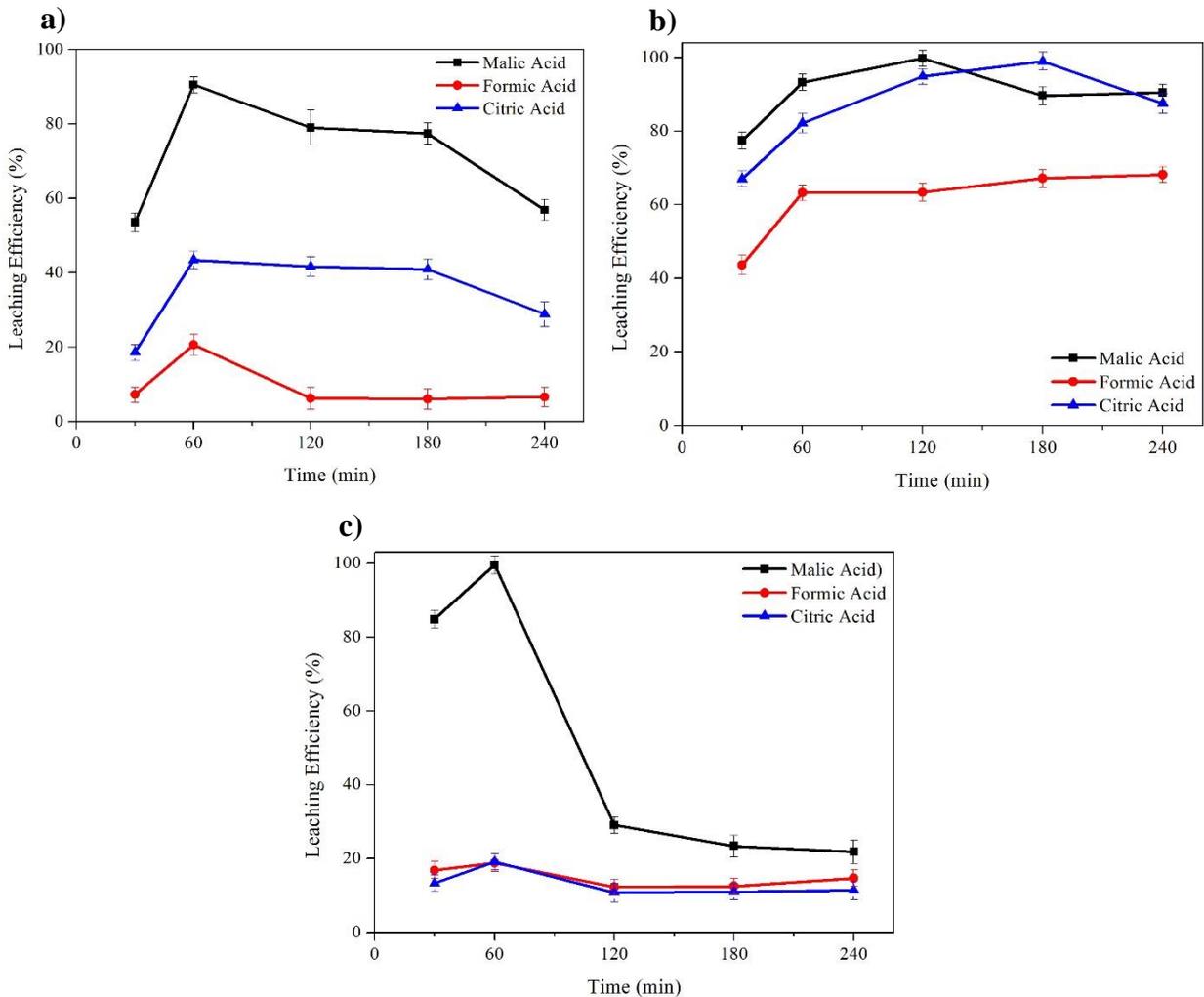


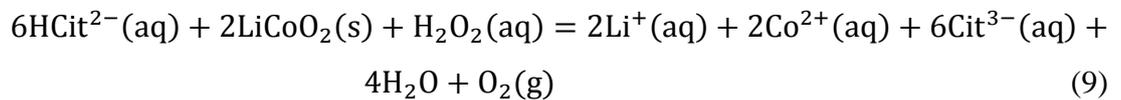
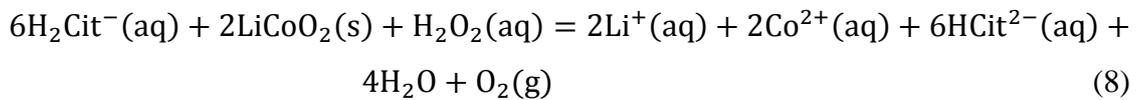
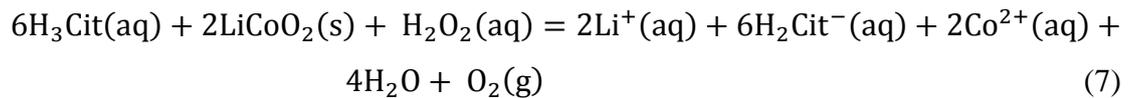
Fig. 10. Effect of leaching time in 30 min, 60 min, 120 min, and 240 min for Co (a), Li (b), and Mn (c), using acid 2 M, S/L ratio of 1:20, H₂O₂ 6 % vol. and 95 °C for DL-malic acid, and H₂O₂ 1 % vol. and 65 °C for formic and citric acids

As can be seen in Fig. 10, the leaching efficiency of Co, Li, and Mn increased and then decreased with the extension of the retention time (Chen et al., 2018b). The experiments conducted at 60 min resulted in an extraction for Co of 90.57 %, 20.67 %, and 43.39 %, for Li of 93.22 %, 63.25 %, and 82.18 %, and for Mn of 99.53 %, 18.82 %, and 19.09 % for DL-malic, formic, and citric acids, respectively. The increase of the leaching time above 60 min did not increase the extraction of Co and Mn, which can be attributed to the instability of H₂O₂ and to the decomposition of H₂O₂ to H₂O and O₂ (Chen and Zou, 2014).

The variations in the physico-chemical properties of different acid solutions may lead to difficulties in designing the best parameters for the recycling of metals from LIBs. The interactive characteristics of the materials and acid solutions, the variation in the physico-chemical properties of the solutions, and the relationship between the leaching parameters are

critical aspects to have a comprehensive evaluation of the effective leaching process (Gao et al., 2018a). The possible reactions that may have occurred during the leaching process are described below.

The citric acid presented an extraction efficiency less than 50 %, which showed it was not an ideal leaching agent for this process. The leaching reaction of the LiCoO_2 residue with a solution of citric acid can be represented by Equations 7, 8, and 9 (Li et al., 2010b):



Equations 4, 5, and 6 suggest that the leaching efficiencies of Li and Co depend on the concentration of H_2O_2 . Moreover, Li dissolves more readily in the presence of citric acid than Co. In the leaching reaction, the Co and Li were leaching as $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)_2$, $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)$, Co^{2+} , and Li^+ , respectively. The residues were Co_3O_4 and C, which can not be leached because Co_3O_4 does not dissolve completely in citric acid (Li et al., 2010b). Fig. 11 confirms the presence of Co_3O_4 from LIBs powder after leaching using citric acid.

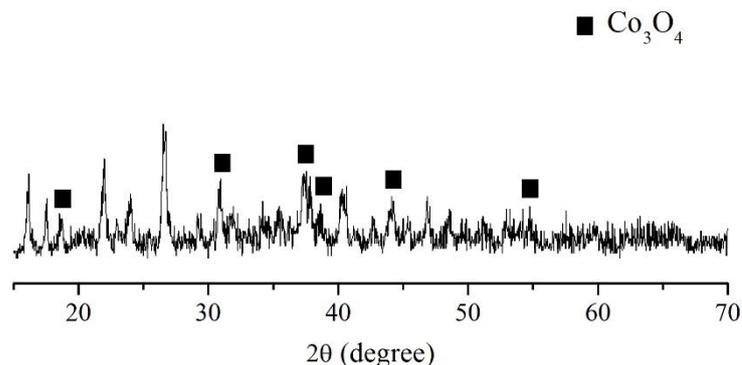
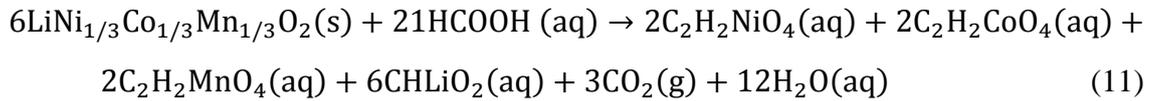
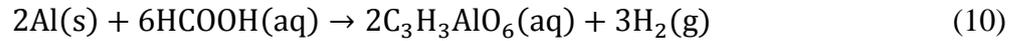


Fig. 11. X-ray diffractogram of LIBs powder after leaching using citric acid

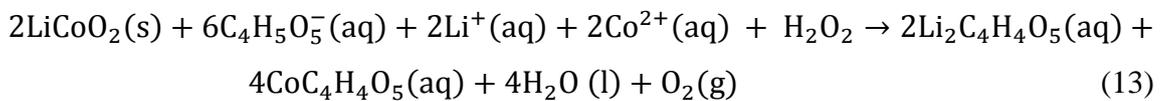
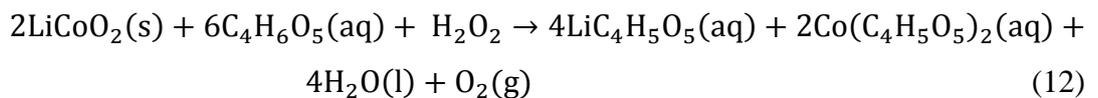
Also, formic acid has a low extraction efficiency. In addition to being a weak acid, formic acid is a reducer of ions with high oxidative potential due to its aldehyde. Unlike other acids, formic acid can selectively leach aluminum to obtain high purity aluminum, while nickel,

cobalt, and manganese can precipitate as hydroxides. The chemical reactions that may occur during the leaching process with formic acid are described in Equations 10 and 11 (Gao et al., 2017).



The leaching of Co may have decreased over time due to the formation and precipitation of hydroxide. Further, it is realized that the solubility of Co is relatively low compared to the solubility of Li in formic acid. Thus, formic acid is not indicated as a leaching agent for Co when the LIBs are comminuted whole in hammer mills, because a large number of other constituents are present, such as aluminum, which may have a significant influence on Co leaching and Li. However, this acid can be studied for the selective extraction of aluminum, facilitating the extraction of Co and Li (Gao et al., 2017).

The leaching reaction between LiCoO_2 and malic acid is a multiphase reaction determined by the chemical reaction and by the transfer of ions in the solution. In this way, the presence of a reducing agent in the leaching of LiCoO_2 in malic acid will facilitate the direct reaction, since the Co^{3+} is reduced to Co^{2+} . The chemical reaction can be represented by Equations 12 and 13 (Li et al., 2010a):



According to Li et al. (2010a), the chemical reaction rate and the ion transfer rate are both significantly affected by the temperature. At lower temperatures, the leaching reaction is determined by the chemical reaction and as long as the temperature increases, the rate of chemical reaction also increases. Thus, the progress of the leaching is determined by the ionic transfer. At 95 °C the leaching of metals using DL-malic acid in 60 min was more than 90 % by weight for Co, Li and Mn, making this acid advantageous for the recovery of metals from spent LIBs.

DL-malic acid easily degrades under aerobic and anaerobic conditions compared to HCl, HNO₃ and H₂SO₄. Furthermore, this acid can be recycled and reused for later leaching (Li et al., 2010a; Bahaloo-Horeh and Mousavi, 2017). Therefore, the process to recover metals from spent LIBs using DL-malic acid is considered economically and ecologically correct, avoiding negative impacts on the environment and recovering metals with high added value that can be used in the manufacturing of new products. In addition, because LIBs are classified as hazardous waste if not treated properly, they will damage the environment, reflecting damage to animals and to human health (Ordoñez et al., 2016).

6 CONCLUSION

The characterization results showed the efficiency of the heat treatment at 700 °C for 2 hours in the degradation of the graphite and polyvinylidene fluoride, making the leaching easier and more efficient.

The manual separation of the different components would be impracticable on a large scale, then the mechanical processes using whole batteries and the segregation of the components by granulometric separation were chosen. Through particle size separation it is possible to increase the selectivity of the active materials, as well as to reduce costs with different separation stages.

The effect of the parameters S/L ratio, H₂O₂ volume, temperature, and leaching time was studied. The S/L ratio of 1:20 is ideal for recovering Co, Li, and Mn from the LiCoO₂ powder with DL-malic, citric, and formic acids. The best results of the H₂O₂ volume for Co, Li, and Mn are 1 % with citric and formic acids and 6 % with DL-malic acid. Furthermore, the temperature of 65 °C was selected as the best for citric and formic acids and 95 °C using DL-malic acid. Thus, the experiments conducted at 60 min resulted in an extraction for Co of 90.57 %, 20.67 %, and 43.39 %, for Li of 93.22 %, 63.25 %, and 82.18 %, and for Mn of 99.53 %, 18.82 %, and 19.09 % for DL-malic, formic, and citric acids, respectively.

Based on the parameters studied above and considering the lower energy consumption, lower reagent consumption and better leaching efficiency, the best conditions for the leaching of Co, Li and Mn were determined from spent LIBs. The results showed that more than 90 % of these metals can be leached using a solution of DL-malic acid 2 M, H₂O₂ 6 % (v/v), S/L ratio of 1:20 (g.mL⁻¹), 95 °C, and leaching time of 60 min.

The process to recover metals from spent LIBs using DL-malic acid is considered economically and ecologically correct, avoiding negative impacts to the environment and recovering metals with high added value that can be used in the manufacturing of new products.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank CAPES (Brazilian Agency for Improvement of Graduate Personnel), CNPq (National Council of Scientific and Technological Development), FAPERGS (Foundation for Research Support of the State of Rio Grande do Sul), and SDECT (Department of Economic Development, Science and Technology of the State of Rio Grande do Sul) for financial support.

REFERENCES

- Al-Thyabat, S., Nakamura, T., Shibata, E., Iizuka, A., 2013. Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review. *Miner. Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.12.005>
- Argenta, A.B., Reis, C.M., Mello, G.P., Dotto, G.L., Tanabe, E.H., Bertuol, D.A., 2017. Supercritical CO₂ extraction of indium present in liquid crystal displays from discarded cell phones using organic acids. *J. Supercrit. Fluids.* <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.10.014>
- Bahaloo-Horeh, N., Mousavi, S.M., 2017. Enhanced recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries through optimization of organic acids produced by *Aspergillus niger*. *Waste Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.034>
- Bertuol, D.A., Machado, C.M., Silva, M.L., Calgaro, C.O., Dotto, G.L., Tanabe, E.H., 2016. Recovery of cobalt from spent lithium-ion batteries using supercritical carbon dioxide extraction. *Waste Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.009>
- Chen, X., Guo, C., Ma, H., Li, J., Zhou, T., Cao, L., Kang, D., 2018a. Organic reductants based leaching: A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries. *Waste Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.021>
- Chen, X., Cao, L., Kang, D., Li, J., Zhou, T., Ma, H., 2018b. Recovery of valuable metals from mixed types of spent lithium ion batteries. Part II: Selective extraction of lithium. *Waste Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.013>
- Chen, X., Ma, H., Luo, C., Zhou, T., 2017. Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid. *J. Hazard. Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.021>
- Chen, X., Chen, Y., Zhou, T., Liu, D., Hu, H., Fan, S., 2015. Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries. *Waste Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.023>
- Chen, X., Zhou, T., 2014. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. *Waste Manag. Res.* <https://doi.org/10.1177/0734242X14557380>
- Deboer, M.A., Lammertsma, K., 2013. Scarcity of rare earth elements. *ChemSusChem.* <https://doi.org/10.1002/cssc.201200794>
- Diaz, F., Wang, Y., Weyhe, R., Friedrich, B., 2019. Gas generation measurement and evaluation during mechanical processing and thermal treatment of spent Li-ion batteries. *Waste Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.11.029>
- Dutta, D., Kumari, A., Panda, R., Jha, S., Gupta, D., Goel, S., Jha, M.K., 2018. Close loop separation process for the recovery of Co, Cu, Mn, Fe and Li from spent lithium-ion batteries. *Sep. Purif. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.022>

- Ferreira, D.A., Prados, L.M.Z., Majuste, D., Mansur, M.B., 2009. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. *J. Power Sources*. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.077>
- Fischer, J., Adelhelm, C., Bergfeldt, T., Chang, K., Ziebert, C., Leiste, H., Stüber, M., Ulrich, S., Music, D., Hallstedt, B., Seifert, H.J., 2013. Development of thin film cathodes for lithium-ion batteries in the material system Li-Mn-O by r.f. magnetron sputtering, in: *Thin Solid Films*. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.08.058>
- Freitas, M.B.J.G., Celante, V.G., Pietre, M.K., 2010. Electrochemical recovery of cobalt and copper from spent Li-ion batteries as multilayer deposits. *J. Power Sources*. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.131>
- Gao, W., Zhang, X., Zheng, X., Lin, X., Cao, H., Zhang, Y., Sun, Z., 2017. Lithium Carbonate Recovery from Cathode Scrap of Spent Lithium-Ion Battery: A Closed-Loop Process. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03320>
- Gao, W., Liu, C., Cao, H., Zheng, X., Lin, X., Wang, H., Zhang, Y., Sun, Z., 2018a. Comprehensive evaluation on effective leaching of critical metals from spent lithium-ion batteries. *Waste Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.023>
- Gao, W., Song, J., Cao, H., Lin, X., Zhang, X., Zheng, X., Zhang, Y., Sun, Z., 2018b. Selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries – Process development and kinetics evaluation. *J. Clean. Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.040>
- Genieser, R., Ferrari, S., Loveridge, M., Beattie, S.D., Beanland, R., Amari, H., West, G., Bhagat, R., 2018. Lithium ion batteries (NMC/graphite) cycling at 80 °C: Different electrolytes and related degradation mechanism. *J. Power Sources*. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.014>
- Georgi-Maschler, T., Friedrich, B., Weyhe, R., Heegn, H., Rutz, M., 2012. Development of a recycling process for Li-ion batteries. *J. Power Sources*. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.152>
- Golmohammadzadeh, R., Faraji, F., Rashchi, F., 2018. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review. *Resour. Conserv. Recycl.* <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.024>
- Golmohammadzadeh, R., Rashchi, F., Vahidi, E., 2017. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects. *Waste Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.037>
- Guo, Y., Li, F., Zhu, H., Li, G., Huang, J., He, W., 2016. Leaching lithium from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl). *Waste Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.036>
- Hanisch, C., Loellhoeffel, T., Diekmann, J., Markley, K.J., Haselrieder, W., Kwade, A., 2015. Recycling of lithium-ion batteries: A novel method to separate coating and foil of electrodes. *J. Clean. Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.026>

- Huang, Y., Han, G., Liu, J., Chai, W., Wang, W., Yang, S., Su, S., 2016. A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process. *J. Power Sources*. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.072>
- Joulié, M., Laucournet, R., Billy, E., 2014. Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries. *J. Power Sources*. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.128>
- Ku, H., Jung, Y., Jo, M., Park, S., Kim, S., Yang, D., Rhee, K., An, E.M., Sohn, J., Kwon, K., 2016. Recycling of spent lithium-ion battery cathode materials by ammoniacal leaching. *J. Hazard. Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.062>
- Kurajica, S., Tkalčec, E., Gržeta, B., Iveković, D., Mandić, V., Popović, J., Kranzelić, D., 2011. Evolution of structural and optical properties in the course of thermal evolution of sol-gel derived cobalt-doped gahnite. *J. Alloys Compd.* <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.099>
- Lee, C.K., Rhee, K.I., 2002. Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries. *J. Power Sources*. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00037-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00037-X)
- Lee, C.K., Rhee, K.I., 2003. Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes. *Hydrometallurgy*. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00167-6](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00167-6)
- 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. *J. Power Sources*. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.068>
- Li, L., Ge, J., Chen, R., Wu, F., Chen, S., Zhang, X., 2010a. Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries. *Waste Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.08.008>
- Li, L., Ge, J., Wu, F., Chen, R., Chen, S., Wu, B., 2010b. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. *J. Hazard. Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.026>
- Li, L., Dunn, J.B., Zhang, X.X., Gaines, L., Chen, R.J., Wu, F., Amine, K., 2013. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. *J. Power Sources*. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.089>
- Li, L., Zhai, L., Zhang, X., Lu, J., Chen, R., Wu, F., Amine, K., 2014. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process. *J. Power Sources*. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.013>
- 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 Sustain. Chem. Eng.* <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00571>

- Meshram, P., Pandey, B.D., Mankhand, T.R., 2015. Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching. *Chem. Eng. J.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.071>
- Natarajan, S., Boricha, A.B., Bajaj, H.C., 2018. Recovery of value-added products from cathode and anode material of spent lithium-ion batteries. *Waste Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.032>
- Nayaka, G.P., Pai, K. V., Santhosh, G., Manjanna, J., 2016. Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co. *Hydrometallurgy.* <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.026>
- Ordoñez, J., Gago, E.J., Girard, A., 2016. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. *Renew. Sustain. Energy Rev.* <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.363>
- Pant, D., Dolker, T., 2017. Green and facile method for the recovery of spent Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide (NMC) based Lithium ion batteries. *Waste Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.09.039>
- Paulino, J.F., Busnardo, N.G., Afonso, J.C., 2008. Recovery of valuable elements from spent Li-batteries. *J. Hazard. Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.048>
- Ravdel, B., Abraham, K.M., Gitzendanner, R., DiCarlo, J., Lucht, B., Campion, C., 2003. Thermal stability of lithium-ion battery electrolytes, in: *Journal of Power Sources.* [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00257-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00257-X)
- Saeki, S., Lee, J., Zhang, Q., Saito, F., 2004. Co-grinding LiCoO₂ with PVC and water leaching of metal chlorides formed in ground product, in: *International Journal of Mineral Processing.* <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.08.002>
- Silva, R. G., Afonso, J. C., Mahler, C. F., 2018. Lixiviação ácida de baterias íon-lítio. *Química Nova.* <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170207>
- Silveira, A.V.M., Santana, M.P., Tanabe, E.H., Bertuol, D.A., 2017. Recovery of valuable materials from spent lithium ion batteries using electrostatic separation. *Int. J. Miner. Process.* <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.11.003>
- Shin, S.M., Kim, N.H., Sohn, J.S., Yang, D.H., Kim, Y.H., 2005. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. *Hydrometallurgy.* <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.06.004>
- Sun, C., Xu, L., Chen, X., Qiu, T., Zhou, T., 2018. Sustainable recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries using DL-malic acid: Leaching and kinetics aspect. *Waste Manag. Res.* <https://doi.org/10.1177/0734242X17744273>
- Sun, C., Xu, L., Chen, X., Qiu, T., Zhou, T., 2017. Sustainable recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries using DL-malic acid: Leaching and kinetics aspect. *Waste Manag. Res.* <https://doi.org/10.1177/0734242X17744273>

- Sun, L., Qiu, K., 2011. Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *J. Hazard. Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.114>
- Swain, B., Jeong, J., Lee, J. chun, Lee, G.H., Sohn, J.S., 2007. Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries. *J. Power Sources.* <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.046>
- Swart, P., Dewulf, J., Biernaux, A., 2014. Resource demand for the production of different cathode materials for lithium ion batteries. *J. Clean. Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.01.056>
- U.S. Geological Survey, 2011. 2009 Minerals Yearbook: Lithium. USA: USGS.
- Wang, Q., Ping, P., Zhao, X., Chu, G., Sun, J., Chen, C., 2012. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *J. Power Sources.* <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.038>
- Wang, M.M., Zhang, C.C., Zhang, F.S., 2016. An environmental benign process for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries by mechanochemical approach. *Waste Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.006>
- Xiao, J., Li, J., Xu, Z., 2017. Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy. *J. Hazard. Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.024>
- Xin, Y., Guo, X., Chen, S., Wang, J., Wu, F., Xin, B., 2016. Bioleaching of valuable metals Li, Co, Ni and Mn from spent electric vehicle Li-ion batteries for the purpose of recovery. *J. Clean. Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.001>
- Yang, H., Zhuang, G. V., Ross, P.N., 2006. Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆. *J. Power Sources.* <https://doi.org/10.1109/CISP.2008.381>
- Yang, Y., Huang, G., Xu, S., He, Y., Liu, X., 2016. Thermal treatment process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Hydrometallurgy.* <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.025>
- Yao, L., Feng, Y., Xi, G., 2015. A new method for the synthesis of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ from waste lithium ion batteries. *RSC Adv.* <https://doi.org/10.1039/C4RA16390G>
- Yu, W., Sun, W., Xu, C., Wang, C., Jia, Y., Qin, X., Xie, C., Yu, S., Xian, M., 2018. Effective adsorption toward p-aminobenzoic acid from aqueous solution by a L-malic acid modified hyper-crosslinked resin: Equilibria and kinetics. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 89, 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.04.022>
- Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Wakui, Y., Suzuki, T.M., Inoue, K., 1998. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries. *Hydrometallurgy.* [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00046-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00046-2)

- Zhang, T., He, Y., Wang, F., Ge, L., Zhu, X., Li, H., 2014. Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries: An approach by multi-analytical techniques. *Waste Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.01.002>
- Zhang, J., Hu, J., Zhang, W., Chen, Y., Wang, C., 2018. Efficient and economical recovery of lithium, cobalt, nickel, manganese from cathode scrap of spent lithium-ion batteries. *J. Clean. Prod.* 204, 437–446. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.033>
- Zhang, X., Cao, H., Xie, Y., Ning, P., An, H., You, H., Nawaz, F., 2015. A closed-loop process for recycling $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from the cathode scraps of lithium-ion batteries: Process optimization and kinetics analysis. *Sep. Pur. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.003>
- Zheng, Y., Song, W., Mo, W.T., Zhou, L., Liu, J.W., 2018. Lithium fluoride recovery from cathode material of spent lithium-ion battery. *RSC Adv.* 8, 8990–8998. <https://doi.org/10.1039/c8ra00061a>
- Zou, H., Gratz, E., Apelian, D., Wang, Y., 2013. A novel method to recycle mixed cathode materials for lithium ion batteries. *Green Chem.* <https://doi.org/10.1039/c3gc40182k>

3 ARTIGO 2 – RECUPERAÇÃO DE METAIS DO GRUPO DA PLATINA DE CATALISADORES AUTOMOTIVOS UTILIZANDO ÁCIDOS ORGÂNICOS

RECOVERY OF PLATINUM GROUP METALS FROM SPENT AUTOMOTIVE CATALYSTS USING ORGANIC ACIDS

RESUMO

Os Metais do Grupo da Platina (MGP) são amplamente utilizados devido às suas propriedades distintas. A recuperação de MGP por meio da reciclagem se tornará cada vez mais significativa por causa do recurso natural limitado. Portanto, o objetivo deste estudo foi propor um processo eficaz e ambientalmente amigável para a recuperação de MGP presentes em catalisadores automotivos, através de processamento mecânico, seguido de tratamento térmico e lixiviação, visando reduzir o uso de ácidos com efeitos nocivos ao meio ambiente. A lixiviação foi realizada utilizando ácido clorídrico como agente lixivante e os ácidos málico, fórmico e cítrico como agentes oxidantes. Avaliou-se os parâmetros de concentração de ácidos, proporção de ácido inorgânico e ácidos orgânicos, razão S/L e tempo de extração, com o intuito de obter a maior eficiência de extração possível dos metais. As técnicas empregadas para caracterizar o pó de catalisadores automotivos foram DRX, MEV/EDS, Granulometria a laser e EDXRF. Os catalisadores descartados apresentaram Pt e Pd. Através do processo de lixiviação utilizando uma solução com concentração de HCl de 6 M, razão S/L de 1:30 e 20% (v/v) de ácido cítrico, mais de 90% de Pt e Pd podem ser recuperados, fazendo com que o ácido cítrico seja considerado um agente oxidante vantajoso na recuperação de MGP a partir de catalisadores automotivos exauridos, diminuindo a concentração de ácidos agressivos e corrosivos normalmente empregada na recuperação desses metais. Dessa forma, a adição de ácidos orgânicos é considerada um processo eficiente e ambientalmente amigável na recuperação de Pt e Pd.

Palavras-chave: conversores catalíticos; metais preciosos; processos de recuperação.

ABSTRACT

Platinum Group Metals (PGM) are widely used due to their distinct properties. The recovery of PGM through recycling will become increasingly significant because of the limited natural resource. Thus, the aim of this study was to propose an efficient and environmentally friendly process to recover PMG present in automotive catalysts, through mechanical processing followed by heat treatment and leaching, aiming to reduce the use of acids with adverse effects on the environment. The leaching was carried out using hydrochloric acid as leaching agent and malic, formic, and citric acids as oxidizing agents. The parameters such as acid concentration, volume of inorganic acid and organic acids, S/L ratio and extraction time were evaluated, in order to obtain the highest extraction efficiency of the metals. The techniques employed to characterize the automotive catalyst powder were XRD, MEV/EDS, particle size distribution by laser diffraction, and EDXRF. The spent automotive catalysts had a reasonable concentration of Pt and Pd. Through a leaching process with 6 M HCl, S/L ratio of 1:30 and 20% citric acid more than 90% of Pt and Pd can be recovered. The citric acid can be used as an oxidizing agent in the recovery of PGM from spent automotive catalysts, decreasing the use of aggressive and corrosive acids often employed in the recovery of these metals. Thus, the addition of organic acids is considered an efficient and environmentally friendly process in the recovery of Pt and Pd.

Keywords: catalytic converters; precious metals; recovery process.

1 INTRODUÇÃO

Os Metais do Grupo da Platina (MGP), incluindo Platina (Pt), Paládio (Pd), Ródio (Rh), Rutênio (Ru), Irídio (Ir) e Ósmio (Os) são amplamente utilizados nas indústrias devido às suas propriedades distintas, tais como atividade catalítica, resistência à corrosão, inércia química e estabilidade termoelétrica (Dong et al., 2015). De acordo com a USGS – *United States Geological Survey*, em 2016 os recursos minerais mundiais de MGP estavam estimados em cerca de 100 milhões de quilos. Os catalisadores automotivos utilizados para a redução da poluição atmosférica são responsáveis pela maior demanda de MGP, seguidos pelas aplicações eletrônicas como em discos rígidos, refino de petróleo, condensadores cerâmicos multicamadas, na fabricação do vidro, joias, em equipamentos de laboratório, dentre outros.

A aplicação de MGP, especialmente Pd, Pt e Rh, em catalisadores automotivos é importante na oxidação catalítica de compostos orgânicos voláteis (COVs), especialmente COVs clorados (Niemela et al., 2012). A demanda por MGP está aumentando em todo o mundo devido às suas inúmeras aplicações, dentre as quais, se destaca a fabricação de catalisadores. Padrões mais rígidos com relação às emissões de veículos, estabelecidos desde a década de 1980, levaram ao uso obrigatório de dispositivos de controle de poluição, como os catalisadores automotivos, que contém Pt, Pd e Rh em sua composição (Wilburn, 2012).

No Brasil, a Lei Nº 8.723, de 28 de outubro de 1993, dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores e dá outras providências. Além de fixar os limites para emissão de veículos automotores, em seu Art. 1º trata que, como parte integrante da Política Nacional de Meio Ambiente, os fabricantes de motores e veículos automotores ficam obrigados a tomar as providências necessárias para reduzir os níveis de emissão de monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos, dentre outros compostos poluentes nos veículos comercializados no País (Brasil, 1993). Na União Europeia, a Diretiva 2008/50/CE, de 21 de maio de 2008, considera que, a fim de proteger a saúde humana e o ambiente na sua globalidade, é particularmente importante combater as emissões de poluentes em sua origem, identificando e implementando as medidas mais eficazes de redução de emissões, tendo em conta as normas, orientações e programas da Organização Mundial da Saúde (União Europeia, 2008).

A alta exposição aos gases nocivos como CO, NO_x e hidrocarbonetos pode causar sérios problemas à saúde, assim, as emissões devem ser reguladas dentro dos limites indicados. O uso de catalisadores automotivos é essencial para transformar CO em CO₂, NO_x em N₂ e hidrocarbonetos em CO₂ e H₂O. As emissões gasosas são controladas pela reatividade catalítica de MGP em que Pt e Pd catalisam as etapas de transformação de CO e NO_x, e Rh executa a transformação dos hidrocarbonetos (Trinh et al., 2017).

Os MGP são bastante escassos na crosta terrestre e por isso apresentam elevado valor comercial. As reservas primárias destes metais são extremamente reduzidas quando comparadas às reservas de outros metais (Lillkung et al., 2013). Por esta razão, são utilizados nas aplicações especializadas em pequenas quantidades, como na síntese de compostos de alto valor agregado, seja como reagente ou como catalisador. A escassez desses elementos aliada à grande procura gera a estes metais um alto valor de mercado (Alvez et al., 2011).

A recuperação e a reciclagem de catalisadores automotivos são a fonte principal para a produção secundária de MGP (Sverdrup e Ragnarsdottir, 2016). Empresas de coleta com sede nos EUA ampliam suas fontes de metais com catalisadores desmantelados provenientes de sucatas e oficinas de reparação de automóveis e importam volumes maiores do México e da América do Sul (Hilliard, 2013).

Os catalisadores exauridos são processados para recuperar e reciclar os metais presentes, que são considerados resíduos perigosos para o meio ambiente devido à presença de vários constituintes tóxicos. Para recuperar os metais dos materiais descartados, geralmente são empregados processos piro ou hidrometalúrgicos para a efetiva extração e recuperação. A escolha do processo depende da presença ou não de outros constituintes, que é realizada industrialmente por diferentes corporações (por exemplo, Umicore- Bélgica; Hereaus-Alemanha; BASF/Engelhard- EUA; Johnson Matthey- Reino Unido; Nippon/Mitsubishi - Japão). Os materiais usados são segregados, triturados, moídos e depois processados para recuperar os MGP (Jha et al., 2013).

O tratamento hidrometalúrgico apresenta-se como o mais atraente em termos econômicos para recuperação de MGP. Estes valiosos elementos são lixiviados utilizando solventes apropriados e posteriormente recuperados desta solução. Os principais solventes utilizados na extração sólido-líquido são solventes à base de ácido clorídrico e ácido sulfúrico, em diferentes concentrações, apresentando altas eficiências de extração (Lillkung et al., 2013). A primeira etapa da reciclagem destes metais consiste na caracterização química e mineralógica dos mesmos (Petter e Veit, 2016).

O alto preço desses metais levou ao desenvolvimento de atividades de pesquisa intensivas para substituí-los. Entretanto, não há materiais mais baratos que ofereçam propriedades similares para os catalisadores. Para atender à crescente demanda e evitar impactos ambientais negativos, a reciclagem dos MGP a partir de catalisadores automotivos é indispensável. Os catalisadores representam uma matéria-prima de alta qualidade em comparação com as fontes primárias, as quais são fortemente limitadas geograficamente (Rumpold e Antrekowitsch, 2012).

Os catalisadores automotivos possuem um alto teor de MGP e composição simples, onde os principais componentes são Al_2O_3 e cordierita. Por esse motivo, a recuperação de MGP através de catalisadores torna-se um processo simples comparado à produção primária (minérios), com baixo investimento e custo, ciclo de produção curto, menor poluição ambiental e vantagens econômicas (Dong et al., 2015).

Portanto, o objetivo deste estudo foi propor um processo eficaz e ambientalmente amigável para a recuperação de MGP presentes em catalisadores automotivos, através de processamento mecânico, seguido de tratamento térmico e lixiviação, empregando os ácidos málico, cítrico e fórmico, visando reduzir o uso de ácidos com efeitos nocivos ao meio ambiente. Buscou-se realizar a caracterização dos catalisadores a fim de verificar a presença e a quantidade dos MGP. Avaliou-se os parâmetros de concentração de ácidos, proporção de ácido inorgânico e ácidos orgânicos, razão sólido/líquido e tempo de extração, com o intuito de obter a maior eficiência de extração possível dos metais.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS E REAGENTES

Para a realização deste estudo, foram utilizados dois catalisadores automotivos desativados sob condições reais de tráfego. O pó utilizado nas etapas caracterização e de lixiviação foi obtido através de cominuição dos catalisadores automotivos em moinho de bolas planetário (Fritsch – Pulverisette 6) durante 30 min a 300 rpm. Após o quarteamento, a amostra cominuída foi submetida a tratamento térmico à 250 °C durante 22 h a fim de eliminar o carbono proveniente das reações catalíticas (Aberasturi et al., 2011).

Nas diferentes etapas de lixiviação foram utilizados ácido clorídrico (HCl) marca Synth, ácido nítrico (HNO_3) marca Synth, ácido DL-málico anidro ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) marca Synth, ácido cítrico anidro ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) marca Proquimios e ácido fórmico anidro (CH_2O_2) marca Êxodo Científica, todos de pureza analítica. Todas as soluções foram preparadas com concentrações específicas utilizando água deionizada.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES AUTOMOTIVOS

A caracterização dos catalisadores automotivos após a desativação é uma etapa primordial antes da seleção de rotas de reciclagem, uma vez que não existe uma formulação padronizada para a fabricação de catalisadores (Batista e Dutra, 2013).

As técnicas de caracterização empregadas foram Difractometria de Raios X – DRX (Rigaku – Miniflex 300) na faixa de $5^\circ - 98^\circ (2\theta)$ utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\gamma = 1,5418 \text{ \AA}$) com 30 tensão kV e corrente 10 mA, Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva – MEV/EDS (Tescan Vega-3G – EDS Oxford), Granulometria a laser (Malvern Mastersizer) e Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia – EDXRF (Bruker – S2 Puma).

Além disso, a quantificação foi obtida através da completa digestão do pó de catalisadores automotivos utilizando água régia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ em razão 3:1). Os ensaios foram realizados utilizando razão S/L de 1:50, temperatura de 90°C , variando-se o tempo em 60 min, 120 min, 180 min e 240 min, sob agitação de aproximadamente 600 rpm. Niemela et al. (2012) estudaram a eficiência da digestão de Pt, Pd e Rh com o uso de água régia, além do efeito da adição de HF e concluíram que a digestão com água régia é suficiente para a digestão dos materiais catalíticos testados.

2.3 RECUPERAÇÃO DE METAIS

O sistema utilizado para os experimentos de lixiviação foi composto por uma placa de aquecimento com agitador magnético à 600 rpm e um balão com capacidade de 250 mL, submerso em banho-maria e conectado à um sistema de arrefecimento, composto por condensador de refluxo e banho ultratermostático com circulação à temperatura de 5°C para evitar perdas por evaporação. Todas as etapas de lixiviação foram realizadas com a amostra submetida à tratamento térmico.

A lixiviação foi realizada utilizando ácido clorídrico como agente lixiviante e ácido málico, ácido fórmico e ácido cítrico como agentes oxidantes, na temperatura de 90°C , agitação de 600 rpm, e em diversas condições experimentais de concentração de ácido clorídrico, volume de ácido orgânico, razão S/L e tempo de extração. As soluções lixiviadas foram separadas do material sólido por filtração e analisadas por Espectrometria de emissão óptica com plasma (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) da marca Agilent Technologies, modelo 5110).

Conforme apresentado na Tabela 1, a primeira etapa teve por objetivo a determinação da melhor concentração de HCl, enquanto as demais variáveis permaneceram fixas. A partir do

melhor resultado, estudou-se na segunda etapa a influência do volume de ácido orgânico. Para uma maior extração dos metais desejados, na terceira etapa avaliou-se o efeito da razão S/L. Por fim, com as demais variáveis definidas nas melhores condições, variou-se o tempo de lixiviação.

Tabela 1 – Condições utilizadas nos experimentos de lixiviação para cada ácido orgânico

Etapa	Concentração de HCl	Ác. orgânico (v/v)	Razão S/L (g.mL ⁻¹)	Tempo (min)
1 ^a	2 M; 4 M; 6 M e 8 M	20%	1:20	60
2 ^a	Melhor resultado	10%; 20% e 30%	1:20	60
3 ^a	Melhor resultado	Melhor resultado	1:10; 1:20; 1:30 e 1:50	60
4 ^a	Melhor resultado	Melhor resultado	Melhor resultado	60; 120; 180 e 240

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES AUTOMOTIVOS

3.1.1 Caracterização estrutural

A técnica de Difração de Raios X (DRX) possibilitou investigar as principais fases presentes nas amostras. O principal material do monólito é a cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), conforme difratograma apresentado na Figura 1. Ainda, há picos sobrepostos à cordierita, os quais são característicos da alumina e dos metais dispersos nos catalisadores (Silva et al., 2009; Aberasturi et al., 2011; Shim et al., 2011).

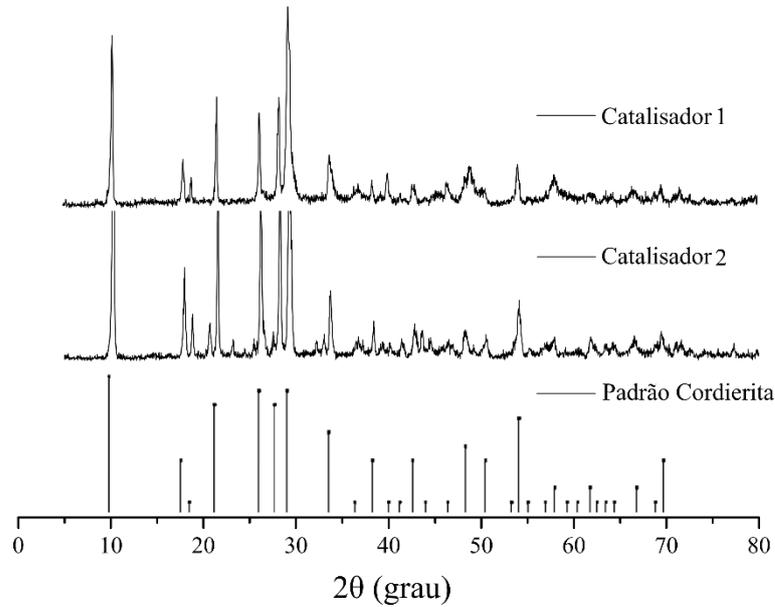


Figura 1: Difratoograma de raios X dos catalisadores automotivos usados.

3.1.2 Caracterização morfológica

A utilização de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (MEV/EDS) permitiu evidenciar alterações morfológicas e identificar a presença de contaminantes responsáveis pela desativação dos catalisadores automotivos (Guimarães e Gomes, 2011).

A desativação é um fenômeno natural a todos os catalisadores automotivos e está associada à diversos fatores, sejam eles de origem química, térmica ou mecânica. Os fenômenos químicos são o envenenamento, caracterizado como uma forte absorção química de espécies nos sítios catalíticos, bloqueando os locais para a reação catalítica, e as reações sólido-vapor e sólido-sólido, caracterizadas como uma forte reação do fluido ou suporte com a fase catalítica produzindo uma fase inativa. O fenômeno de degradação térmica ocorre devido à queda da área superficial catalítica induzida pela temperatura (em geral acima de 900 °C) acarretando perda de sítios ativos e área metálica. Além disso, tem-se os fenômenos mecânicos, como a deposição de espécies sobre a superfície catalítica e nos poros do catalisador, a perda de material catalítico devido ao atrito e a perda da área superficial devido ao esmagamento mecânico por partículas no catalisador (Boldt e Silva, 2014).

A Figura 2 apresenta micrografias da seção de entrada dos catalisadores estudados, obtidas por MEV. Esta área foi escolhida por ser a mais afetada pelos processos de desativação física ou química (Zotin et al., 2005). Como foi indicado por Aberasturi et al. (2011), o material

cerâmico apresenta uma estrutura do tipo favo de mel (Figura 2a), sendo a cordierita o principal componente.

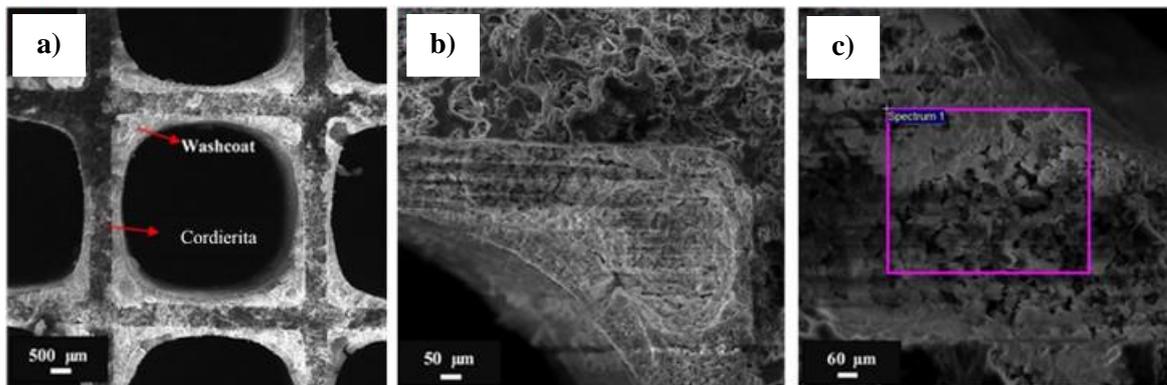


Figura 2: Microestrutura de um catalisador automotivo. a) seção transversal; b) seção externa do *washcoat*; c) Região de microanálise do *washcoat*.

Os catalisadores automotivos são formados por uma estrutura cerâmica revestida de alumina que suporta os MGP, os quais realizam o processo catalítico. A estrutura cerâmica é isolada por uma cobertura de Teflon e fechada por um invólucro de aço inoxidável. Esse revestimento que contém os MGP é chamado de *washcoat* e geralmente incorpora óxidos como ZrO_2 , CeO_2 , dentre outros (Aberasturi et al., 2011).

Embora a análise morfológica por MEV tenha mostrado que o *washcoat* é dividido em camadas porosas e alta rugosidade (Figura 2b e 2c) a fim de permitir um melhor desempenho das reações, a análise por EDS do catalisador 1, apresentada na Tabela 2, confirma que a maior concentração de metais está localizada no exterior do *washcoat*, onde estão mais expostos aos gases de escape (Silva et al., 2009).

González et al. (2015) avaliaram a influência da formação de coque na desativação de catalisadores e observaram através de MEV/EDS as incrustações na superfície do *washcoat*. A formação de coque, através de reações em fase gasosa que ocorrem em altas temperaturas, reduz a disponibilidade de locais ativos para a ocorrência de reações catalíticas e, assim, reduz a atividade do catalisador. Através da análise de amostras dos dois catalisadores por Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS (Tabela 2) foi possível identificar uma maior deposição de carbono e oxigênio na amostra do catalisador 2 em consequência das reações catalíticas, levando à uma perda da área superficial de contato entre a fase ativa e os gases de escape.

Tabela 2: Análise dos catalisadores 1 e 2 obtida por EDS

Elementos	Catalisador 1	Catalisador 2
C	12.07%	13.23%
O	52.73%	59.20%
Al	22.71%	21.49%
Si	0.97%	1.57%
Pd	1.26%	-
La	3.10%	-
Ce	2.08%	-
Pt	3.22%	-
Pb	-	2.59%
Ni	1.86%	-
Mg	-	0.66%
S	-	0.79
Fe	-	0.46%

Os MGP não foram detectados no Catalisador 2, possivelmente pelas baixas concentrações em razão de uma maior perda de sítios ativos. Essa perda de material provavelmente está relacionada à sinterização da fase ativa (*washcoat*) e problemas relacionados à contaminação química (Zotin et al., 2005).

Considerando a presença de carbono na superfície dos catalisadores, a calcinação pode vir a ser um pré-tratamento importante para expor os MGP a um agente lixiviante, no caso de tratamento hidrometalúrgico para a recuperação dos metais (Batista e Dutra, 2013).

3.1.3 Análise por Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia

As análises utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) permitem identificar a composição química das amostras de catalisadores automotivos, bem como as principais causas de desativação. A Tabela 3 apresenta as análises por EDXRF dos catalisadores 1 e 2. Todas as análises foram feitas em duplicata.

Tabela 3: Análises obtidas por EDXRF

Elementos	Catalisador 1	Catalisador 2
Al ₂ O ₃	57.19%	44.06%
SiO ₂	22.15%	39.92%
ZrO ₂	0.11%	-
TiO ₂	0.67%	0.95%
Fe ₂ O ₃	3.44%	3.35%
S	5.72%	2.92%
Pt	4154.53 mg/kg	-
Pb	7.66%	6.83%
Outros	3.06%	1.97%

Kroger et al. (2006) utilizaram a técnica de EDXRF para indicar o envenenamento como um mecanismo relevante de desativação. As análises indicam que a desativação química ocorre devido à contaminação por fósforo, enxofre, cálcio e zinco. As diferentes concentrações destes elementos nas amostras pode ser explicada pela tendência de diferentes materiais acumular diferentes impurezas.

Os compostos de enxofre, contaminantes provenientes do combustível, podem ser convertidos a óxidos de enxofre, sendo então adsorvidos sobre os metais nobres, inibindo as conversões de monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos ou pode reagir com a alumina levando à desativação do catalisador (Vieira, 2008). A presença de enxofre indica, assim, uma redução da atividade catalítica.

Dentre os diversos problemas de desativação decorrentes das impurezas presentes nos gases de exaustão, o chumbo tetraetila proveniente da gasolina apresenta-se como o mais severo, mesmo a níveis de traços. A desativação dos catalisadores pode ser atribuída à formação de ligas do tipo Pt-Pb ou Pd-Pb, produzidas nas condições de exaustão (900 °C, presença de ar), com baixa atividade catalítica. Dessa forma, a fim de aumentar a resistência dos catalisadores automotivos aos compostos de chumbo, houve uma crescente conscientização para a substituição do chumbo tetraetila pelo éter-metil-terc-butílico (MTBE) como aditivo à gasolina comercial (Rangel e Carvalho, 2003). Todavia, não se sabe a idade dos catalisadores automotivos estudados, atribuindo-se que a presença de chumbo seja proveniente da gasolina.

Para Melo et al. (2015), os resultados das análises químicas (EDXRF) dos catalisadores indicaram teores de Al₂O₃ na faixa de 50,0 a 55,0%, CeO₂ entre 27,0 e 29,0%, ZrO₂ entre 9,5 e 11,3%, NiO entre 4,3 e 5,0% e La₂O₃ entre 1,7 e 2,0%. Entretanto, houve a exceção de um catalisador que mostrou diferenças por ser o único a apresentar óxido de bário (2,0%), um maior

teor de alumina (65,8%), menores teores dos óxidos de cério, zircônio e níquel (16,4%; 5,4% e 2,9%, respectivamente) e ausência de La_2O_3 .

Fernandes et al. (2010) apresentaram o conteúdo dos principais compostos presentes no *washcoat* e uma semelhante composição química em todas as amostras de um mesmo catalisador. Silva e Souza (2015) determinaram ainda a presença de MgO (4,19%) na composição elementar dos catalisadores, corroborando os resultados apresentados através do Espectro do catalisador 2 (Tabela 2).

A presença de óxidos mistos é utilizada para obter uma maior resistência à desativação, pois, além do componente ativo, a destruição dos COVs depende do suporte do catalisador, uma vez que a adsorção desses compostos ocorre em locais ácidos (Ojala et al., 2011) favorecendo o uso de zircônia e óxido de lantânio (Tabela 2) no material suporte. Além disso, a zircônia aumenta a área específica do suporte diminuindo a ocorrência do fenômeno de sinterização (Vieira et al., 2011).

Os catalisadores automotivos novos possuem em torno de 1,89 g/kg de Pt, 0,29 g/kg de Pd, além de 0,10 g/kg de ródio, todos metais preciosos de altíssimo valor agregado (Batista e Dutra, 2013). Segundo a *Heraeus Precious Metals* (2019), o Rh é o metal mais valioso e por isso é utilizado em menores concentrações. Além disso, os catalisadores usados perdem parte destes metais durante sua vida útil e, dessa forma, o Rh não foi detectado em nenhuma das técnicas de caracterização utilizadas.

Entretanto, após a desativação os catalisadores apresentam Pt e Pd, além das composições distintas quando dois catalisadores automotivos são comparados. Inclusive com relação aos componentes clássicos, os aditivos mudam ou apresentam teores distintos (Sá et al., 2011). Dessa forma, é importante que sejam utilizadas diferentes técnicas de caracterização a fim de identificar os principais componentes de cada catalisador automotivo.

3.1.4 Análise granulométrica

Kim et al. (2010) afirmam que à medida que a granulometria diminui, o conteúdo cerâmico também diminui, enquanto que o conteúdo de MGP aumenta, uma vez que eles estão presentes, principalmente, na camada interna do catalisador, sendo liberados após a cominuição. Sendo assim, a Figura 3 mostra a distribuição do tamanho de partículas do catalisador 2 obtida com granulômetro a laser após cominuição em moinho de bolas planetário e análise. Os resultados indicaram que os diâmetros D10, D50 e D90, correspondem a 10% do

material com diâmetro inferior à $0,26 \mu\text{m}$, 50% do material com diâmetro inferior à $6,06 \mu\text{m}$ e 90% com diâmetro inferior à $82,77 \mu\text{m}$, respectivamente.

Considerando as significativas porcentagens de conteúdo cerâmico no material suporte, como foi observado nas análises semi-quantitativas, a cominuição com moinho de bolas planetário e a separação granulométrica mostram ser importantes pré-tratamentos, pois o material suporte do catalisador tende a ser facilmente reduzido em partículas menores que $100 \mu\text{m}$, aumentando a exposição dos MGP para fins de recuperação.

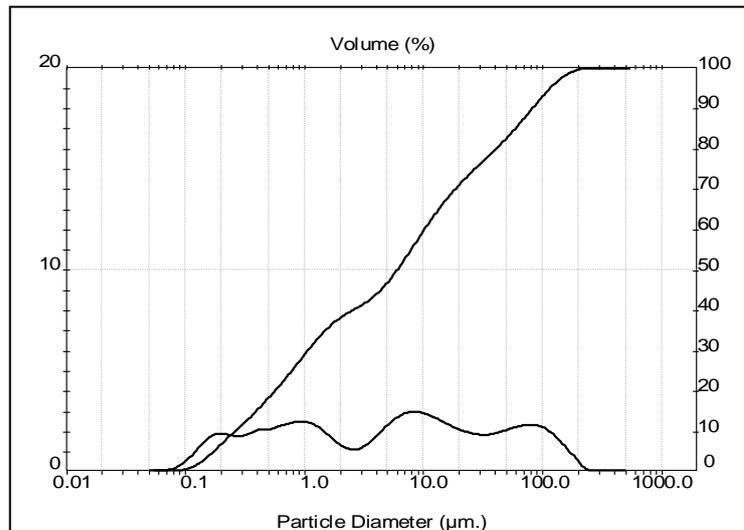


Figura 3: Análise granulométrica do pó de catalisador automotivo, após cominuição.

3.2 RECUPERAÇÃO DE METAIS DO GRUPO DA PLATINA

A recuperação dos metais foi realizada variando-se a concentração de HCl, o volume de ácido orgânico, a razão S/L e o tempo de extração. A extração com água régia (HCl:HNO₃ em razão 3:1) foi utilizada como 100% para todos os metais. Valores para Rh não foram encontrados, provavelmente devido aos fenômenos de desativação (Boldt e Silva, 2014).

3.2.1 Efeito da concentração de HCl

O estudo do efeito da concentração de HCl foi realizado mantendo-se constante os demais parâmetros como volume de ácido orgânico de 20%, razão S/L de 1:20 e tempo de 60 min. Os testes foram realizados variando-se de 2 M até 8 M. Os resultados da eficiência de lixiviação estão apresentados na Figura 4 para Pt (a) e para Pd (b).

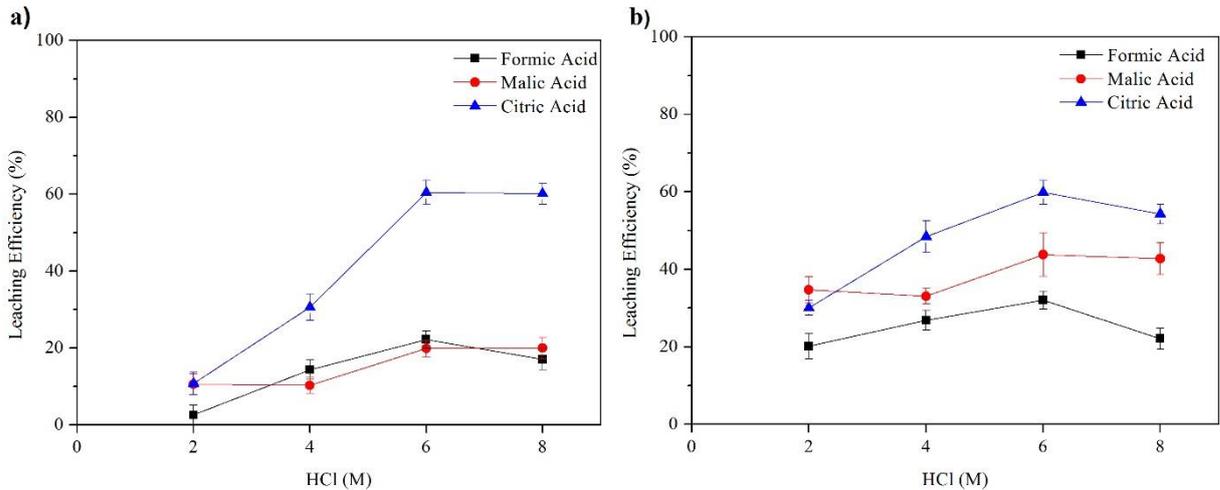


Figura 4: Efeito da concentração de HCl para Pt (a) e Pd (b), utilizando vol. ácido orgânico 20%, razão S/L 1:20, 90 °C, durante 60 min.

Os resultados apresentados na Figura 4 indicam que a concentração de 6 M é ideal para recuperar Pt (a) e Pd (b). Pode-se observar que a eficiência de lixiviação de Pt e Pd não aumentou com o aumento da concentração de HCl acima de 6 M. Dessa forma, a concentração de 6 M é considerada ideal tanto por razões econômicas, quanto de eficiência, proporcionando uma extração de Pt de 22,17%, 19,85% e 60,42% e de Pd de 32,0%, 43,8% e 59,8%, para os ácidos fórmico, málico e cítrico, respectivamente.

3.2.2 Efeito do volume de ácidos orgânicos

Com o intuito de reduzir o volume de ácidos com efeitos nocivos ao meio ambiente, procederam-se os experimentos a fim de determinar o melhor volume para os ácidos orgânicos. Foram testados diferentes volumes para os ácidos fórmico, málico e cítrico, utilizando-se concentração de HCl de 6 M, razão S/L de 1:20 e tempo de extração de 60 min. Os resultados estão apresentados na Figura 5 para Pt (a) e para Pd (b).

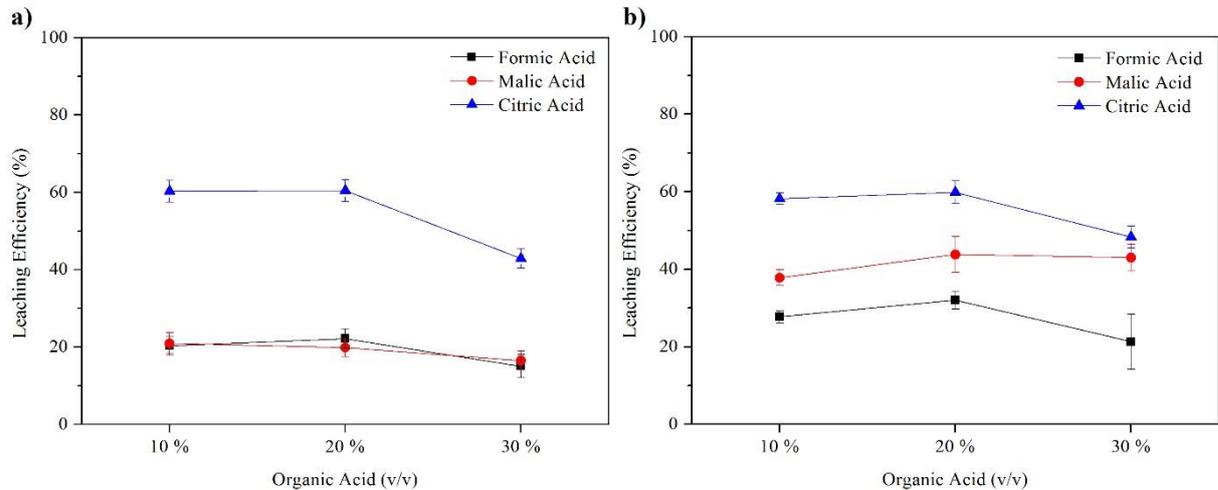


Figura 5: Efeito do volume dos ácidos fórmico, málico e cítrico para Pt (a) e Pd (b), utilizando-se HCl 6 M, razão S/L 1:20, 90 °C, durante 60 min.

Na Figura 5, pode-se observar que a adição de até 20 % de ácido orgânico não diminuiu a eficiência de lixiviação, corroborando aos resultados de Trinh et al. (2017). Os referidos autores estudaram o aprimoramento da lixiviação de Pt, Pd e Rh através da pré-redução com ácido fórmico em uma solução com menor concentração de HCl.

3.2.3 Efeito da razão S/L

O estudo do efeito da razão S/L foi realizado mantendo-se constante os demais parâmetros como HCl 6 M, volume de 20 % para os ácidos fórmico, málico e cítrico e tempo de 60 min. Os testes foram realizados variando-se de 1:10 até 1:50 (g.mL^{-1}). Os resultados da eficiência de lixiviação estão apresentados na Figura 6 para Pt (a) e para Pd (b). Os resultados indicam que a razão S/L de 1:30 é ideal para recuperar tanto Pt (a), quanto Pd (b).

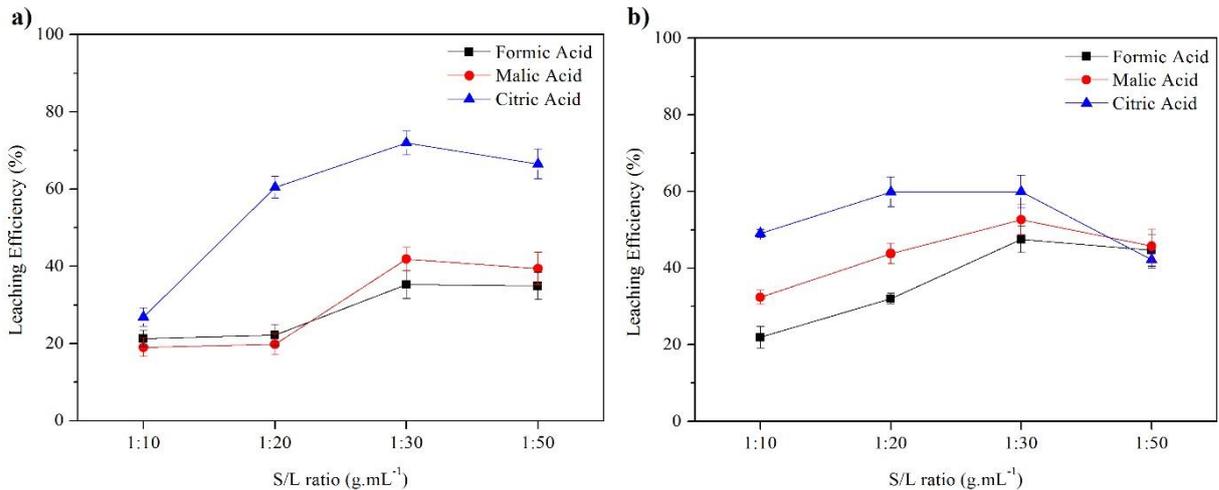


Figura 6: Efeito da razão S/L para Pt (a) e Pd (b), utilizando-se HCl 6 M, vol. de 20% para os ácidos fórmico, málico e cítrico, 90 °C, durante 60 min.

3.2.4 Efeito do tempo de extração

Após definidos os parâmetros de HCl 6 M, volume de 20% para os ácidos orgânicos e razão S/L de 1:30, foram conduzidos os experimentos para a determinação do melhor tempo do processo de lixiviação. Os resultados estão apresentados na Figura 7 para Pt (a) e para Pd (b).

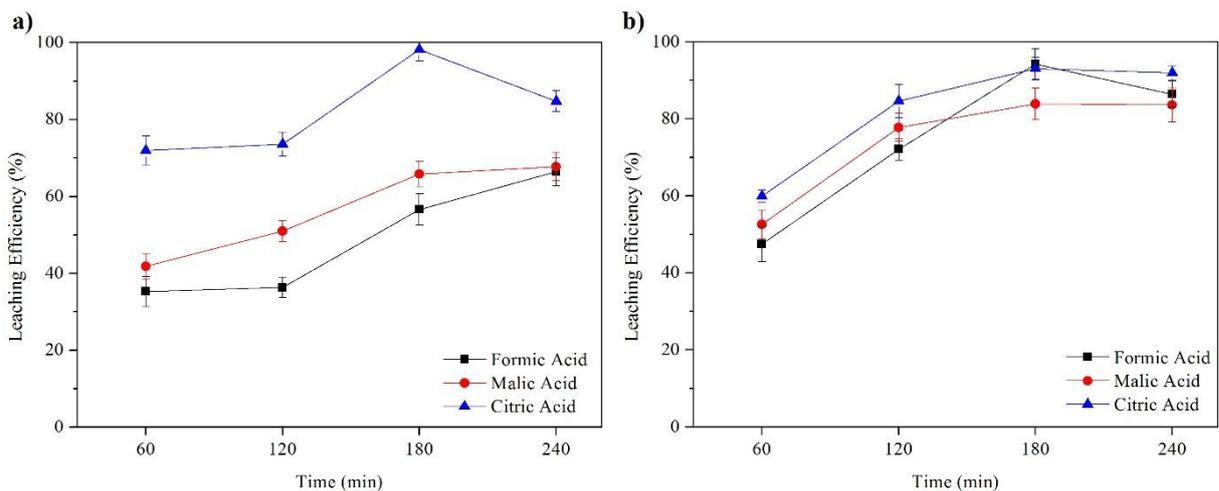


Figura 7: Efeito do tempo de extração para Pt (a) e Pd (b), utilizando-se HCl 6 M, vol. de 20% para os ácidos fórmico, málico e cítrico, razão S/L de 1:30 e 90 °C.

Como pode ser observado na Figura 7, os experimentos conduzidos à 180 min resultaram em uma extração de 56,59% para Pt (a) e de 94,2% para Pd (b) para o ácido fórmico. A eficiência de lixiviação utilizando ácido málico foi de 65,80% para Pt (a) e 83,9% para Pd

(b) e para o ácido cítrico foi de 98,20% para Pt (a) e 93,1% para Pd (b). O aumento do tempo de extração acima de 180 min não proporcionou um aumento significativo na extração de Pt e Pd.

Sendo assim, com uma concentração de HCl de 6 M, razão S/L de 1:30 e 20% de ácido cítrico, mais de 90% de Pt e Pd podem ser recuperados, fazendo com que esse ácido seja considerado um agente oxidante vantajoso na recuperação de MGP a partir de catalisadores automotivos exauridos, diminuindo a concentração de ácidos agressivos e corrosivos normalmente empregados na recuperação desses metais (Aberasturi et al., 2011).

De acordo com Dong et al. (2015), a recuperação e purificação eficientes de MGP em catalisadores automotivos exauridos são economicamente desejáveis. Os processos hidrometalúrgicos comumente empregados para a recuperação desses metais estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Estudos empregados na recuperação de Pt, Pd e Rh

Referência	T (°C)	Tempo de extração	Reagentes utilizados	Eficiência de extração
Barakat; Mahmoud, 2004	109	1,5 h	HCl e HNO ₃	97,5 % - Pt
Harjanto et al., 2006	65	3 h	NaClO e HCl	88% - Pt 99% - Pd 77% - Rh
Aberasturi et al., 2011	90	6 h	HCl; H ₂ O ₂ ; H ₂ SO ₄	95% - Pt, Pd e Rh
Rumpold, Antrekowitsch, 2012	80	-	HCl, H ₂ O ₂	91% - Pt e 70% - Rh
Nogueira et al., 2014	80	3h	HCl, CuCl ₂ , H ₂ O ₂	96% - Pd e 83% - Rh
Sasaki; Maeda, 2014	-	15 min	Água régia	Quase 100% Pt e Pd e 65% Rh
Nikoloski; Ang; Li, 2015	-	30 min	HCl	98,7% - Pt; >99,5% Pd e 12,7% Rh
Kim et al., 2016	80	30 min	HCl	93% Pt e 48% Rh
Paiva et al., 2017	25	10 - 15 min	HCl	> 90% - Pd
Trinh et al., 2017	90	2 h	HCl; HCOOH NaClO ₃	95% Pt, Pd e Rh

Segundo Harjanto et al. (2006), no caso da reciclagem de catalisadores automotivos, a presença de Pt, Pd, Rh e outros óxidos no suporte cerâmico fazem da lixiviação um processo complexo. Os autores utilizaram soluções de NaClO e HCl para a lixiviação. A dissolução de Pt, Pd e Rh foi de 88%, 99% e 77%, respectivamente, utilizando a mistura de NaClO (3 vol), HCl (11,6 M) e H₂O₂ (1 vol.), a 65 °C durante 3 h.

Aberasturi et al. (2011) estudaram duas composições diferentes de reagentes para a extração de MGP de catalisadores automotivos. A composição do reagente final proposto contém 80 ml de HCl (12 M), 5 ml de H₂O₂ (110 vol.) e 5 ml de H₂SO₄ (18 M), a 90 °C durante 6 h, com pré-tratamento térmico da amostra à 250 °C durante 22 h. Com esse tratamento, mais de 95% dos MGP de catalisadores automotivos podem ser recuperados.

Como pode ser visto na Tabela 4, o uso de HCl como agente lixiviante é fundamental na recuperação de MGP. Entretanto, com o uso de 20% de ácido cítrico (v/v), mais de 90% de Pt e Pd podem ser recuperados, reduzindo, assim, a concentração e o volume de HCl. Dessa forma, a adição de ácidos orgânicos é considerada um processo eficiente e ambientalmente amigável na recuperação de Pt e Pd.

4 CONCLUSÃO

A caracterização dos catalisadores automotivos é uma etapa primordial antes da seleção de rotas de reciclagem, uma vez que não existe uma formulação padronizada para a fabricação de catalisadores. As diferentes técnicas confirmaram a presença de Pt e Pd, além das composições distintas quando dois catalisadores são comparados. Inclusive com relação aos componentes clássicos, os aditivos mudam ou apresentam teores distintos. Dessa forma, é importante que sejam utilizadas diferentes técnicas de caracterização a fim de identificar os principais componentes de cada catalisador automotivo.

Através da análise de amostras dos dois catalisadores por Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS, foi possível identificar deposição de carbono e oxigênio em consequência das reações catalíticas, indicando que a calcinação pode vir a ser um pré-tratamento importante para expor os Metais do Grupo da Platina – MGP, no caso de tratamento hidrometalúrgico. As análises químicas semi-quantitativas indicam a presença de alumina (Al₂O₃), como componente básico dos catalisadores automotivos.

A cominuição com moinho de bolas planetário e a separação granulométrica podem ser importantes pré-tratamentos, pois o material suporte do catalisador tende a ser facilmente

quebrado em partículas menores que 100 μm , aumentando a exposição dos MGP para fins de recuperação.

Através do processo de lixiviação com uma concentração de HCl de 6 M, razão S/L de 1:30 e 20% de ácido cítrico, mais de 90% de Pt e Pd podem ser recuperados, fazendo com que esse ácido seja considerado um agente oxidante vantajoso na recuperação de MGP a partir de catalisadores automotivos exauridos, diminuindo a concentração de ácidos agressivos e corrosivos normalmente empregados na recuperação desses metais. Dessa forma, a adição de ácidos orgânicos é considerada um processo eficiente e ambientalmente amigável na recuperação de Pt e Pd.

REFERÊNCIAS

ABERASTURI, J. D., PINEDO, R., LARRAMENDI, I. R., LARRAMENDI, J. I. R., ROJO, T. Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters. **Minerals Engineering**, v. 24, p. 505-518, 2011.

ALVEZ, F. E., SILVA, P. G., GUERRA, W. **Metais do grupo da platina: História, propriedades e aplicações**, 2011.

BATISTA, C. H., DUTRA, A. J. B. Caracterização de catalisadores automotivos novos e usados visando à reciclagem dos metais. **Revista Matéria**, v. 18, n. 4, p. 1458, 2013.

BARAKAT, M. A., MAHMOUD, M. H. H. Recovery of platinum from spent catalyst. **Hydrometallurgy**, Egypt, v. 72, n. 3-4, p.179-184, mar. 2004.

BOLDT, T., SILVA, A. W. Caracterização dos catalisadores automotivos: composição, classificação, variáveis físico-químicas e eficiência catalítica. Curitiba, 2014. 6p.

BRASIL. Lei Nº 8.723, de 28 de outubro de 1993. Dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores e dá outras providências. Diário Oficial da União, 1993.

DONG, H., ZHAO, J., CHEN, J., WU, Y., LI, B. Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review. **International Journal Of Mineral Processing**, v. 145, n. 10, p. 108-113, 2007.

FERNANDES, D. M., SCOFIELD, C. F., NETO, A. A., CARDOSO, M. J. B., ZOTIN, F. M. Z. Thermal deactivation of Pt/Rh commercial automotive catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 1 p. 85, 2010.

GONZÁLEZ, A. V., ROSTRUP-NIELSEN, J., ENGVALL, K., PETTERSSON, L. J. Promoted RhPt bimetallic catalyst supported on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ during full-scale autothermal reforming for automotive applications: Post-modern characterization. **Applied Catalysis A: General**, v. 491, p. 8, 2015.

GUIMARÃES, M. G. B., GOMES, O. F. M. **Catalisadores automotivos: identificação do tipo de desativação por MEV-EDS**. Minerallis, Rio de Janeiro, 2011. 4p.

HARJANTO, S., CAO, Y.; SHIBAYAMA, A., NAITOH, I., NANAMI, T., KASAHARA, K., OKUMURA, Y., LIU, K., FUJITA, T. Leaching of Pt, Pd and Rh from Automotive Catalyst Residue in Various Chloride Based Solutions. **Materials Transactions**, Japan, v. 47, n. 1, p.129-135, jan. 2006.

HERAEUS PRECIOUS METALS. **Precious Metal Charts**, 2019.

HILLIARD, H. Platinum Group Metals, **US Geological Survey Scientific**, 2003. 572p.

JHA, M. K., LEE, J., KIM, M. JEONG, J., KIM, B., KUMAR, V. Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review. **Hydrometallurgy**, v. 133, p. 23-32, 2013.

KIM, M., PARK, S., LEE, J., CHOUBEY, P. K. A novel zero emission concept for electrogenerated chlorine leaching and its application to extraction of platinum group metals from spent automotive catalyst. **Hydrometallurgy**, Republic of Korea, v. 159, p.19-27, jan. 2016.

KIM, W., KIM, B., CHOI, D., OKI, T., KIM, S. Selective recovery of catalyst layer from supporting matrix of ceramic-honeycomb-type automobile catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, n. 1, p. 29, 2010.

KROGER, V., LASSI, U., KYNKAANNIEMI, K., SUOPANKI, A., KEISKI, R. L. Methodology development for laboratory-scale exhaust gas catalyst studies on phosphorus poisoning. **Chemical Engineering Journal**, v. 120, n. 1, p. 113, 2006.

LILLKUNG, K., AROMAA, J., FORSEN, O. Determination of leaching parameters for the recovery of platinum group metals from secondary materials. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 49, n. 2, p. 463-472, 2013.

MELO, T. C. C., CARVALHO, R. N., de SÁ, R. A. B., CARDOSO, M. J. B. Manutenção e combustível adequados – garantia da durabilidade de emissões?. IN: **Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva - SIMEA**, Anais... Brasil, 2015.

NIEMELA, M., PITKAAHO, S., OJALA, S., KEISKI, R. L., PERAMAKI, P. Microwave-assisted aqua regia digestion for determining platinum, palladium, rhodium and lead in catalyst materials. **Microchemical Journal**, v. 101, p. 75-79., 2012.

NIKOLOSKI, A. N., ANG, K., LI, D. Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins. **Hydrometallurgy**, Australia, v. 152, p.20-32, fev. 2015.

NOGUEIRA, C. A., PAIVA, A. P., OLIVEIRA, P. C., COSTA, M. C., DA COSTA, A. M. R. Oxidative leaching process with cupric ion in hydrochloric acid media for recovery of Pd and Rh from spent catalytic converters. **Journal Of Hazardous Materials**, Portugal, v. 278, p.82-90, ago. 2014.

OJALA, S., PITKAAKO, S., LAITINEN, T., KOIVIKKO, N. N., BRAHMI, R., GAALOVA, J., MANTEJOVA, L. Catalysis in VOC Abatement. **Springer Nature**, v. 54, n. 16, p. 1224, 2011.

PASSOS, E. R. **Reciclagem de automóveis**. São Caetano do Sul, Brasil, 2013. 58p.

PAIVA, A. P, ORLET, O., CARVALHO, G. I., NOGUEIRA, C. A. Recovery of palladium from a spent industrial catalyst through leaching and solvent extraction. **Hydrometallurgy**, Portugal, v. 171, p.394-401, ago. 2017.

PETTER, P. M. H., VEIT, H. M. Reciclagem de metais do grupo da platina proveniente de catalisadores automotivos, Brasil, 2016.

RANGEL, M. C., CARVALHO, M. F. A. Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 265-277, 2003.

RUMPOLD, R., ANTREKOWITSH, J. Recycling of Platinum Group Metals from Automotive Catalysts by an acidic leaching process. **The Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, p. 695-714, 2012.

SÁ, R. A. B., MELO, T. C., CARVALHO, R. N, NEUMANN, R., ZOTIN, F. M. Z., CARDOSO, M. J. B. Manutenção e combustível adequados - garantia da durabilidade de emissões? Parte 2 - novas evidências. **Centro de Tecnologia Mineral**, Brasil, p. 1, 2011.

SASAKI, H., MAEDA, M. Zn-vapor pretreatment for acid leaching of platinum group metals from automotive catalytic converters. **Hydrometallurgy**, Japan, v. 147-148, p.59-67, ago. 2014.

SHIM, W. G., JUNG, S. C., SEO, S. G., KIM, S. C. Evaluation of regeneration of spent three-way catalysts for catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons. **Catalysis Today**, v. 164, n. 1, p. 500, 2011.

SILVA, J. P., SOUZA, A. R. Recuperação de Pd(II) de catalisadores automotivos exauridos sobre a resina de troca iônica 2-vinilpiridina-divinilbenzeno. **Repositório da Universidade Federal de Goiás**, 2015. 64p.

SILVA, R. A., VIANA, M. M., MOHALLEN, N. D. S. Caracterização textural, morfológica e estrutural de catalisadores automotivos novos e usados. **Cerâmica**, v. 55, p. 170, 2009.

SVERDRUP, H. U., RAGNARSDOTTIR, K. V. A system dynamics model for platinum group metal supply, market price, depletion of extractable amounts, ore grade, recycling and stocks-in-use. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 114, p.130-152, 2016.

TRINH, H. B., LEE, J., SRIVASTAVA, R. R., KIM, S., ILYAS, S. Eco-threat Minimization in HCl Leaching of PGMs from Spent Automobile Catalysts by Formic Acid Prereduction. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 8, p. 7302-7309, 2017.

UNIÃO EUROPEIA. Diretiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de maio de 2008, relativa à qualidade do ar no ambiente e a um ar mais limpo na Europa, Jornal Oficial, 2008.

VIEIRA, F. T. **Redução de NO_x por Etanol em catalisador Pd-Ba/ZrO₂**. Rio de Janeiro, Brasil, 2008.

VIEIRA, F. T., BALDANZA, M. A. S., PINTO, J. C., SCHMAL, M. Use of ethanol in the catalytic abatement of NO_x. **Applied Catalysis A: General**, v. 403, n. 1, p. 192, 2011.

WILBURN, D. R. Global Exploration and Production Capacity for Platinum-Group Metals From 1995 Through 2015. US Geological Survey Scientific Investigations Report, 2012. 26p.

ZOTIN, F. M. Z., GOMES, O. F. M., OLIVEIRA, C. H., NETO, A. A., CARDOSO, M. J. B. Automotive catalyst deactivation: case studies. **Catalysis Today**, v. 107, n. 30, p. 157, 2005.

5 DISCUSSÃO

5.1 RECUPERAÇÃO DE METAIS PROVENIENTES DE LIBs

A massa total das baterias variou de 20,12 g a 21,47 g, aproximadamente. A massa do cátodo apresentou resultados de 8,24 g a 9,6 g, contendo de 3,05 g a 5,94 g de material ativo LiCoO_2 . De acordo com Georgi-Maschler *et al.* (2012), considerando que todos os produtores de baterias vendem seus próprios tipos específicos de LIBs, é difícil especificar números exatos para a composição de LIBs, pois a composição varia dependendo do processo de fabricação (BERTUOL *et al.*, 2016). Como pode ser observado, mesmo as baterias sendo de mesma marca e modelo, há uma variação de massa de uma bateria para outra.

A segregação prévia dos componentes da bateria seria muito lucrativa para a reciclagem, considerando que o invólucro polimérico, separador polimérico, invólucro metálico, os conectores, além das folhas de alumínio e cobre são diretamente recicláveis após a separação (PAULINO; BUSNARDO; AFONSO, 2008). Juntos, esses componentes correspondem, em média, a 65 % em peso da bateria usada. Entretanto, a separação manual dos diferentes componentes seria impraticável em larga escala, por isso optou-se por processos mecânicos utilizando baterias inteiras e a segregação dos componentes por separação granulométrica.

As análises de caracterização realizadas após duas horas de calcinação, quando a temperatura atingiu cerca de 700 °C, apresentaram ausência dos picos de grafite e PVDF indicando que 700 °C é a temperatura ideal para a calcinação antes da etapa de lixiviação, corroborando os resultados de Zheng *et al.* (2018) e reduzindo o tempo de tratamento térmico utilizado por Li *et al.* (2010b), Li *et al.* (2012) e Golmohammadzadeh, Rashchi e Vahidi (2017). Além disso, antes do tratamento térmico as partículas formavam aglomerados e após o tratamento térmico estes aglomerados foram desfeitos resultando em partículas dispersas, o que pode comprovar ainda mais a eficiência da calcinação à 700 °C durante 2 h, facilitando o contato do agente lixiviante.

Os resíduos de LIBs contêm muitos metais valiosos, como Cu, Al, Fe, Li, Co, Mn e Ni (HUANG *et al.*, 2016; XIAO; LI; XU, 2017). Após cominuição em moinho de martelos e separação granulométrica, o Mn é o principal elemento do pó de LIBs (51.87 %) seguido por Co (34.15 %), Li (3.97 %), Ni (3.35 %), Fe (2.83 %) e Al (1.39 %). O Mn provavelmente é proveniente do complexo LiMn_2O_4 que pode ser encontrado em alguns cátodos para diminuir o custo de produção das baterias, devido aos dispendiosos custos do Co (DEBOER; LAMMERTSMA, 2013; SWART; DEWULF; BIERNAUX, 2014; HUANG *et al.*, 2016; XIN

et al., 2016; XIAO; LI; XU, 2017). Dessa forma, considerando o alto teor de Mn na amostra, a eficiência de extração para esse metal também foi estudada, em adição à Co e Li. A recuperação de Co, Li e Mn foi realizada variando-se os parâmetros de razão S:L, volume de H₂O₂, temperatura e tempo de extração. A extração utilizando água régia (3 HCl: 1 HNO₃) foi utilizada como 100 % para todos os metais.

O estudo do efeito da razão sólido/líquido foi realizado mantendo-se constante os demais parâmetros como volume de H₂O₂ de 1 %, temperatura de 65 °C e tempo de 60 min. Os testes foram realizados variando-se de 1:10 até 1:50 (g.mL⁻¹). Os resultados indicam que a razão S/L de 1:20 é ideal para recuperar Co, Li, e Mn, corroborando aos resultados de Sun e Qiu (2011), Chen *et al.* (2017) e Gao *et al.* (2017).

A eficiência de lixiviação para Co, Li e Mn a partir do pó de LiCoO₂ não teve um aumento significativo com o aumento da razão S/L. Dessa forma, a razão S/L de 1:20 é considerada ideal tanto por razões econômicas quanto de eficiência, proporcionando uma extração de Co de 30,63 % para o ácido málico, 20,78 % para o ácido fórmico e 36,33 % para o ácido cítrico. Para o Li, a extração foi de 95,77 %, 63,25 % e 82,18 %, e para o Mn foi de 98,90 %, 18,81 % e 19,09 %, para os ácidos málico, fórmico e cítrico, respectivamente.

Com a razão S:L de 1:20 definida, procederam-se os experimentos a fim de determinar o melhor volume de H₂O₂ para a extração de Co, Li e Mn. Estudou-se o emprego dos referidos volumes para todos os ácidos e adicionalmente 8 % para o ácido málico devido à eficiência de lixiviação aumentar com o aumento do volume de H₂O₂ de 2 % até 6 %. Os demais parâmetros como temperatura de 65 °C, tempo de 60 min e razão S/L de 1:20 permaneceram constantes.

A eficiência de lixiviação de Co com o ácido málico aumentou quando o volume de H₂O₂ variou de 0 % para 6 %. A ligação química entre o Co e o oxigênio é extremamente forte e, portanto, a lixiviação ácida do LiCoO₂ é difícil. Quando o peróxido de hidrogênio é adicionado, o oxigênio proveniente da decomposição do H₂O₂ converte Co³⁺ em Co²⁺, fato que auxilia na dissolução (SAEKI *et al.*, 2004; LI *et al.*, 2010a). Enquanto o peróxido de hidrogênio ajuda na dissolução do Co, a dissolução do Li é promovida porque os dois metais estão contidos no mesmo composto de óxido (SHIN *et al.*, 2005).

Observou-se que quando o H₂O₂ 1 % é adicionado juntamente com o ácido málico, ocorre uma extração de Mn de 98,90 %. Entretanto, conforme a extração de Co aumenta gradualmente nos volumes de 2 %, 4 % e 6 % de H₂O₂, a extração de Mn diminuiu, respectivamente, de 98,90 % para 85,01 %. A partir desses resultados, pode-se considerar que a dissolução do complexo LiMn₂O₄ é mais fácil que a do complexo LiCoO₂ em H₂O₂ 1 % (ZHANG *et al.*, 2018).

No caso do ácido fórmico, a eficiência de lixiviação de Co aumentou de 1,19 % para 20,78 % e para o ácido cítrico aumentou de 21,62 % para 36,33 % utilizando-se H₂O₂ 1 % (v/v). Quando aumentou-se o volume de H₂O₂ acima de 1 %, a eficiência diminuiu. Assim, a melhor concentração de H₂O₂ para ambos os ácidos foi de 1 %.

O volume de H₂O₂ de 1 % para o ácido cítrico proporcionou uma extração de Li de 82,18 % e de Mn de 19,09 %. O mesmo volume de H₂O₂ com o ácido fórmico proporcionou uma eficiência de 63,28 % para Li e de 18,81 % para Mn. O volume de H₂O₂ de 6 % com o ácido málico resultou em uma eficiência de lixiviação de 67,21 % para Co, 99,30 % para o Li, e 85,01 % para Mn, sendo definido o melhor volume de H₂O₂ para este ácido.

O efeito da temperatura foi estudado, mantendo-se constante os parâmetros de razão S/L de 1:20, volume de H₂O₂ de 6 % para o ácido málico e 1 % para os ácidos cítrico e fórmico e tempo de extração de 60 min. Quando a temperatura é aumentada para 95 °C, a extração de Co utilizando ácido málico é de 90,57 %, indicando que sob estas condições a temperatura permite acelerar a lixiviação mantendo um mecanismo de corrosão homogêneo das partículas (JOULIÉ; LAUCOURNET; BILLY, 2014).

A habilidade do Co em formar quelato com os ácidos orgânicos é baseada no potencial requerido para conversão de Co³⁺ para Co²⁺. Devido à dissociação do ácido málico em temperaturas elevadas, a reação de formação de quelato de Co com este ácido orgânico é acelerada (LI *et al.*, 2014; GOLMOHAMMADZADEH; RASHCHI; VAHIDI, 2017). O mesmo não ocorre para os ácidos fórmico e cítrico, onde a eficiência de lixiviação de Co não aumentou e, dessa forma, a temperatura fixada foi de 65 °C obtendo-se uma eficiência de 20,78 % e 36,33 %, respectivamente. Em geral, com o aumento da temperatura, a energia cinética das moléculas de Li e Co aumenta, implicando na capacidade de romper ligações de hidrogênio. Em outras palavras, a ligação de hidrogênio entre esses ácidos orgânicos e os metais foi enfraquecida na temperatura acima de 65 °C (YU *et al.*, 2018).

Para o Li, a maior eficiência de extração encontrada para o ácidos fórmico foi de 63,25 % e de 82,18 % à 65 °C, respectivamente. No caso do ácido málico, a maior eficiência foi de 99,33 % à 65 °C, em comparação com a extração de 93,22 % à 95 °C. Com o aumento da temperatura de 55 para 65 °C a recuperação de Li aumenta, enquanto que pelo posterior aumento da temperatura a eficiência de lixiviação de Li diminui, devido à decomposição do complexo de Li à temperaturas mais elevadas (GOLMOHAMMADZADEH; FARAJI; RASHCHI, 2018).

No caso do Mn, a maior eficiência de lixiviação foi de 99,53 % para o ácido málico na temperatura de 95 °C, 19,09 % para o ácido cítrico na temperatura de 65 °C e 39,72 % para o

ácido fórmico na temperatura de 75 °C. Entretanto, como o metal mais valioso presente nas LIBs é o Co, faz com que a maior eficiência de recuperação deste metal tenha uma forte influência econômica no desenvolvimento de um processo adequado de reciclagem de baterias (GEORGI-MASCHLER *et al.*, 2012). Portanto, a temperatura selecionada para a recuperação de metais a partir de LIB's foi de 95 °C para o ácido málico e de 65 °C para os ácidos fórmico e cítrico.

Segundo Li *et al.* (2010a), tanto a taxa de reação química quanto a taxa de transferência de íons são significativamente afetadas pela temperatura. Em temperaturas mais baixas, a reação de lixiviação é determinada pela reação química e à medida que a temperatura aumenta, a taxa de reação química também aumenta, e, assim, o progresso da lixiviação é determinado pela transferência iônica. Na temperatura de 95 °C a lixiviação de metais utilizando ácido málico durante 60 min foi mais de 90% em peso para Co, Li e Mn, fazendo com que este ácido seja considerado vantajoso na recuperação de metais a partir de resíduos de LIBs.

Após definidos os parâmetros razão S:L de 1:20, volume de H₂O₂ de 6 % para o ácido málico e de 1 % para os ácidos fórmico e cítrico e temperatura de 95 °C para o ácido málico e de 65 °C para os demais ácidos, foram conduzidos os experimentos para a determinação do melhor tempo do processo de lixiviação. Observou-se um aumento e depois uma diminuição na extração de Co, Li e Mn com o prolongamento do tempo de retenção (CHEN *et al.*, 2018). Os experimentos conduzidos à 60 min resultaram numa extração de Co de 90,57 %, 20,67 % e 43,39 %, de Li de 93,22 %, 63,25 % e 82,18 % e de Mn de 99,53 %, 18,82 % e 19,09 % para os ácidos málico, fórmico e cítrico, respectivamente. O aumento do tempo de extração acima de 60 min não aumentou a extração de Co e Mn, o que pode ser atribuído à instabilidade do H₂O₂ e à decomposição de H₂O₂ para H₂O e O₂ (CHEN; ZOU, 2014).

O ácido málico degrada-se facilmente em condições aeróbicas e anaeróbicas em comparação com HCl, HNO₃ e H₂SO₄. Além disso, pode ser reciclado e reutilizado para lixiviações posteriores (LI *et al.*, 2010a; BAHALOO-HOREH; MOUSAVI, 2017). Portanto, o processo para recuperar Co e Li a partir de resíduos de LIBs utilizando ácido málico é considerado economicamente e ecologicamente correto, evitando impactos negativos sobre o meio ambiente e recuperando metais com alto valor agregado que podem ser utilizados na fabricação de novos produtos. Além disso, considerando que as LIBs são classificadas como resíduos perigosos, se não forem tratadas adequadamente danificarão o meio ambiente, refletindo danos aos animais e à saúde humana (ORDOÑEZ; GAGO; GIRARD, 2016).

5.2 RECUPERAÇÃO DE METAIS A PARTIR DE CATALISADORES AUTOMOTIVOS

A caracterização dos catalisadores automotivos foi realizada através das técnicas de DRX, MEV/EDS, Granulometria a laser e EDXRF. A técnica de DRX possibilitou investigar as principais fases presentes nas amostras. O principal material suporte dos catalisadores é a cordierita. Demais picos são característicos da alumina e dos metais dispersos nos catalisadores. As análises por MEV/EDS confirmaram que a maior concentração de MGP está localizada no interior do *washcoat*, o qual é dividido em camadas porosas e alta rugosidade, aumentando a exposição dos MGP aos gases de escape. Além disso, considerando a presença de carbono na superfície dos catalisadores, como apresentado nas análises por EDS, a calcinação pode ser um pré-tratamento importante para a recuperação dos MGP através de processos hidrometalúrgicos.

As análises utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) permitem identificar a composição química das amostras de catalisadores automotivos, bem como as principais causas de desativação. Kroger et al. (2006) utilizaram a técnica de EDXRF para indicar o envenenamento como um mecanismo relevante de desativação. As análises indicam que a desativação química ocorre devido à contaminação por fósforo, enxofre, cálcio e zinco. As diferentes concentrações destes elementos nas amostras pode ser explicada pela tendência de diferentes materiais acumular diferentes impurezas.

Os compostos de enxofre, contaminantes provenientes do combustível, podem ser convertidos a óxidos de enxofre, sendo então adsorvidos sobre os metais nobres, inibindo as conversões de monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos ou pode reagir com a alumina levando à desativação do catalisador (VIEIRA, 2008). A presença de enxofre indica, assim, uma redução da atividade catalítica.

Dentre os diversos problemas de desativação decorrentes das impurezas presentes nos gases de exaustão, o chumbo tetraetila proveniente da gasolina apresenta-se como o mais severo, mesmo a níveis de traços. A desativação dos catalisadores pode ser atribuída à formação de ligas do tipo Pt-Pb ou Pd-Pb, produzidas nas condições de exaustão (900 °C, presença de ar), com baixa atividade catalítica. Dessa forma, a fim de aumentar a resistência dos catalisadores automotivos aos compostos de chumbo, houve uma crescente conscientização para a substituição do chumbo tetraetila pelo éter-metil-terc-butílico (MTBE) como aditivo à gasolina comercial (RANGEL; CARVALHO, 2003). Todavia, não se sabe a idade dos catalisadores automotivos estudados, atribuindo-se que a presença de chumbo seja proveniente da gasolina.

Os catalisadores automotivos novos possuem em torno de 1,89 g/kg de Pt, 0,29 g/kg de Pd, além de 0,10 g/kg de ródio, todos metais preciosos de altíssimo valor agregado (BATISTA; DUTRA., 2013). Segundo a *Heraeus Precious Metals* (2019), o Rh é o metal mais valioso e por isso é utilizado em menores concentrações. Além disso, os catalisadores usados perdem parte destes metais durante sua vida útil e, dessa forma, o Rh não foi detectado em nenhuma das técnicas de caracterização utilizadas.

Entretanto, após a desativação os catalisadores apresentam Pt e Pd, além das composições distintas quando dois catalisadores automotivos são comparados. Inclusive com relação aos componentes clássicos, os aditivos mudam ou apresentam teores distintos (SÁ *et al.*, 2011). Dessa forma, é importante que sejam utilizadas diferentes técnicas de caracterização a fim de identificar os principais componentes de cada catalisador automotivo.

Considerando as significativas porcentagens de conteúdo cerâmico no material suporte, como foi observado nas análises semi-quantitativas, a cominuição com moinho de bolas planetário e a separação granulométrica mostram ser importantes pré-tratamentos, pois o material suporte do catalisador tende a ser facilmente reduzido em partículas menores que 100 µm, aumentando a exposição dos MGP para fins de recuperação.

A recuperação dos metais foi realizada variando-se a concentração de HCl, o volume de ácido orgânico, a razão S/L e o tempo de extração. A extração com água régia (HCl:HNO₃ em razão 3:1) foi utilizada como 100% para todos os metais. Valores para Rh não foram encontrados, provavelmente devido aos fenômenos de desativação (BOLDT; SILVA, 2014).

O estudo do efeito da concentração de HCl foi realizado mantendo-se constante os demais parâmetros como volume de ácido orgânico de 20%, razão S/L de 1:20 e tempo de 60 min. Os testes foram realizados variando-se de 2 M até 8 M. Os resultados indicam que a concentração de 6 M é considerada ideal tanto por razões econômicas, quanto de eficiência, proporcionando uma extração de Pt de 22,17%, 19,85% e 60,42% e de Pd de 32,0%, 43,8% e 59,8%, para os ácidos fórmico, málico e cítrico, respectivamente.

Com o intuito de reduzir o volume de ácidos com efeitos nocivos ao meio ambiente, procederam-se os experimentos a fim de determinar o melhor volume para os ácidos orgânicos. Foram testados diferentes volumes para os ácidos fórmico, málico e cítrico, utilizando-se concentração de HCl de 6 M, razão S/L de 1:20 e tempo de extração de 60 min. A adição de até 20 % de ácido orgânico não diminuiu a eficiência de lixiviação, corroborando aos resultados de Trinh *et al.* (2017). Os referidos autores estudaram o aprimoramento da lixiviação de Pt, Pd e Rh através da pré-redução com ácido fórmico em uma solução com menor concentração de HCl.

O estudo do efeito da razão S/L foi realizado mantendo-se constante os demais parâmetros como HCl 6 M, volume de 20 % para os ácidos fórmico, málico e cítrico e tempo de 60 min. Os testes foram realizados variando-se de 1:10 até 1:50 (g.mL⁻¹). Os resultados indicam que a razão S/L de 1:30 é ideal para recuperar tanto Pt, quanto Pd.

Após definidos os parâmetros de HCl 6 M, volume de 1:20 para os ácidos orgânicos e razão S/L de 1:30, foram conduzidos os experimentos para a determinação do melhor tempo do processo de lixiviação. Os experimentos conduzidos à 180 min resultaram em uma extração de 56,59% para Pt e de 94,2% para Pd para o ácido fórmico. A eficiência de lixiviação utilizando ácido málico foi de 65,80% para Pt e 83,9% para Pd, e para o ácido cítrico foi de 98,20% para Pt e 93,1% para Pd. O aumento do tempo de extração acima de 180 min não proporcionou um aumento significativo na extração de Pt e Pd.

Sendo assim, utilizando-se uma concentração de HCl de 6 M, razão S/L de 1:30 e 20% de ácido cítrico, mais de 90% de Pt e Pd podem ser recuperados, fazendo com que esse ácido seja considerado um agente oxidante vantajoso na recuperação de MGP a partir de catalisadores automotivos exauridos, diminuindo a concentração de ácidos agressivos e corrosivos normalmente empregados na recuperação desses metais.

6 CONCLUSÃO

Os resultados de caracterização das LIBs mostraram a eficiência do tratamento térmico à 700 °C durante 2 horas na degradação do grafite e do fluoreto de polivinilideno. A separação manual dos diferentes componentes das LIBs seria impraticável em larga escala, por isso optou-se por processos mecânicos utilizando baterias inteiras e a segregação dos componentes por separação granulométrica. Através da separação granulométrica pode-se aumentar a seletividade dos materiais ativos, bem como diminuir os custos com diferentes etapas de separação.

A partir dos parâmetros acima estudados e considerando o menor consumo de energia, menor consumo de reagentes e melhor eficiência de lixiviação, foram determinadas as melhores condições para a lixiviação de Co, Li e Mn a partir do resíduo de LIBs. Os resultados mostraram que mais de 90 % desses metais podem ser lixiviados usando uma solução de ácido málico 2 M, H₂O₂ 6 % (v/v), razão S/L de 1:20 (g.mL⁻¹), temperatura de 95 °C e tempo de extração de 60 min.

A caracterização dos catalisadores automotivos é uma etapa primordial antes da seleção de rotas de reciclagem, uma vez que não existe uma formulação padronizada para a fabricação

de catalisadores. As diferentes técnicas confirmaram a presença de Pt e Pd, além das composições distintas quando vários grupos de catalisadores são comparados. Dessa forma, é importante que sejam utilizadas diferentes técnicas de caracterização a fim de identificar os principais componentes de cada catalisador automotivo.

Através da análise de amostras dos catalisadores por EDS, foi possível identificar deposição de carbono e oxigênio em consequência das reações catalíticas, indicando que a calcinação pode ser um pré-tratamento importante para expor os MGP, antes do tratamento hidrometalúrgico. Além disso, a cominuição com moinho de bolas planetário e a separação granulométrica podem ser importantes pré-tratamentos, pois o material suporte do catalisador tende a ser facilmente quebrado em partículas menores que 100 μm , aumentando a exposição dos MGP para fins de recuperação.

Através do processo de lixiviação com uma concentração de HCl de 6 M, razão S/L de 1:30 e 20% de ácido cítrico, mais de 90% de Pt e Pd podem ser recuperados, fazendo com que esse ácido seja considerado um agente oxidante vantajoso na recuperação de MGP a partir de catalisadores automotivos exauridos, diminuindo a concentração de ácidos agressivos e corrosivos normalmente empregados na recuperação desses metais. Dessa forma, a adição de ácidos orgânicos é considerada um processo eficiente e ambientalmente amigável na recuperação de Pt e Pd.

Através do uso de ácidos orgânicos, foi possível desenvolver processos eficazes e ambientalmente amigáveis para a recuperação de metais presentes em resíduos de LIBs e em catalisadores automotivos desativados, substituindo (no caso das LIBs) e reduzindo (no caso dos catalisadores) ácidos com efeitos nocivos ao meio ambiente.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Devido às dificuldades encontradas para explicar o comportamento dos resultados de lixiviação dos metais presentes em LIBs, o pH das soluções pode ser estudado como complemento aos demais parâmetros;

- Estudar o efeito de concentração de ácidos na recuperação de metais a partir de LIBs;

- Podem ser realizados estudos de recuperação de metais como Cu, Ni e Al em adição aos estudos de recuperação de Co, Li e Mn;

- Estudar o efeito da temperatura na recuperação dos catalisadores automotivos;

- Após a cominuição dos catalisadores automotivos em moinho de bolas planetário, pode ser realizado peneiramento utilizando peneiras com abertura de 30 μm afim de melhorar a seletividade dos MGP.

REFERÊNCIAS

- AL-THYABAT, S. *et al.* Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review. **Minerals Engineering**, Japan, v. 45, p.4-17, maio 2013.
- ALVEZ, F. E.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. **Metais do grupo da platina: História, propriedades e aplicações.** 2011.
- BAHALOO-HOREH, N.; MOUSAVI, S. M. Enhanced recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries through optimization of organic acids produced by *Aspergillus niger*. **Waste Management**, v. 60, p. 666-679, fev. 2017.
- BARIK, S. P.; PRABAHARAN, G.; KUMAR, B. An innovative approach to recover the metal values from spent lithium-ion batteries. **Waste Management**, India, v. 51, p.222-226, maio 2016.
- BASF - Badische Anilin & Soda Fabrik. **About Mobile Emissions Catalysts.** 2017. Disponível em: <http://www.catalysts.basf.com/p02/USWeb-Internet/catalysts/en/content/microsites/catalysts/prods-inds/mobile-emissions/about-mobile-emissions>>. Acesso em: 05 set. 2017.
- BATISTA, C. H., DUTRA, A. J. B. Caracterização de catalisadores automotivos novos e usados visando à reciclagem dos metais. **Revista Matéria**, v. 18, n. 4, p. 1458, 2013.
- BERTUOL, D. A. *et al.* Recovery of cobalt from spent lithium-ion batteries using supercritical carbon dioxide extraction. **Waste Management**, Brasil, v. 51, p.245-251, maio 2016.
- BOLDT, T.; SILVA, A. W. **CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES AUTOMOTIVOS: COMPOSIÇÃO, CLASSIFICAÇÃO, VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS E EFICIÊNCIA CATALÍTICA.** 2014. 6 f. Curso Técnico Integrado em Contabilidade do Instituto Federal do Paraná - *Campus Curitiba*, Curitiba, 2014.
- BOLDT, T.; SILVA, A. W.; LEAL, C. S. Uma Análise Físico-Química dos Catalisadores Automotivos: Estudo introdutório das propriedades e eficiência catalítica. In: 2º SIMPÓSIO DE INTEGRAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DO SUL CATARINENSE – SICT-SUL, 2013, Araranguá. **Anais.** Araranguá: SICT-SUL, 2013. p. 248 - 260.
- BRASIL. Lei Nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998 e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 dez. 2010.
- CAPELLI, R. N. **Entendendo o catalisador automotivo.** 2016. Disponível em: <https://pt.linkedin.com/pulse/entendendo-o-catalisador-automotivo-ronaldo-nicolaev-capelli>>. Acesso em: 04 out. 2017.
- CÁNDIDO, V. **Dissección de una batería de ion lítio.** 2014. Disponível em: <http://almadeherrero.blogspot.com/2014/02/diseccion-de-una-bateria-de-ion-litio.html>>. Acesso em: 21 jan. 2019.

- CHEN, X. *et al.* Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries. **Waste Management**, China, v. 38, p.349-356, abr. 2015.
- CHEN, X. *et al.* Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 326, p. 77-86, Mar. 2017.
- CHEN, X. *et al.* Recovery of valuable metals from mixed types of spent lithium ion batteries. Part II: Selective extraction of lithium. **Waste Management**, China, v. 80, p. 198-210, Oct. 2018.
- CHEN, X.; ZOU, T. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. **Waste Management & Research**, China, v. 32, n. 11, p. 1083-1093, 2014.
- DEBOER, M. A.; LAMMERTSMA, K. Scarcity of rare earth elements. **ChemSusChem**, v. 6, n. 11, p. 2045-2055, Nov. 2013.
- DONG, H. *et al.* Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review. **International Journal Of Mineral Processing**, China, v. 145, n. 10, p.108-113, dez. 2015.
- DUTTA, D. *et al.* Close loop separation process for the recovery of Co, Cu, Mn, Fe and Li from spent lithium-ion batteries. **Separation And Purification Technology**, India, v. 200, p.327-334, jul. 2018.
- ESPINOSA, D. C. R.; BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J. A. S. An overview on the current processes for the recycling of batteries. **Journal Of Power Sources**, Brazil, v. 135, n. 1-2, p.311-319, set. 2004.
- FERREIRA, D. A. *et al.* Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. **Journal Of Power Sources**, Brazil, v. 187, n. 1, p.238-246, fev. 2009.
- GAO, W. *et al.* Lithium Carbonate Recovery from Cathode Scrap of Spent Lithium-Ion Battery: A Closed-Loop Process. **Environmental Science & Technology**, China, v. 51, p. 1662-1669, jan. 2017.
- GAO, W. *et al.* Comprehensive evaluation on effective leaching of critical metals from spent lithium-ion batteries. **Waste Management**, China, v. 75, p.477-485, maio 2018a.
- GAO, W. *et al.* Selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries – Process development and kinetics evaluation. **Journal Of Cleaner Production**, China, v. 178, p.833-845, mar. 2018b.
- GEORGI-MASCHLER, T. *et al.* Development of a recycling process for Li-ion batteries. **Journal Of Power Sources**, Germany, v. 207, p.173-182, jun. 2012.

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

GOLMOHAMMADZADEH, R.; FARAJI, F.; RASHCHI, F. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review. **Resources, Conservation And Recycling**, Iran, v. 136, p.418-435, Sep. 2018.

GONZAGA, R. G. **Caracterização Piroelétrica do Polímero Fluoreto de Polivinilideno (PVDF)**. 2014. 37 f. TCC (Graduação) - Curso de Licenciatura em Física, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2014.

GRATZ, Eric *et al.* A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries. **Journal Of Power Sources**, USA, v. 262, p.255-262, set. 2014.

HERAEUS PRECIOUS METALS. **Precious Metal Charts**, 2019.

HUANG, Y. *et al.* A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process. **Journal of Power Sources**, China, v. 325, p. 555-564, Sep. 2016.

JHA, M. K. *et al.* Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone. **Waste Management**, India, v. 33, n. 9, p.1890-1897, set. 2013a.

JHA, M. K. *et al.* Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review. **Hydrometallurgy**, India, v. 133, p.23-32, fev. 2013b.

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

KIM, E. *et al.* Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process. **Journal of Hazardous Materials**, India, v. 198, p. 206-215, dez. 2011.

KROGER, V. *et al.* Methodology development for laboratory-scale exhaust gas catalyst studies on phosphorus poisoning. **Chemical Engineering Journal**, v. 120, n. 1, p. 113, 2006.

LEE, C. K.; RHEE, K. Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries. **Journal Of Power Sources**, South Korea, v. 109, n. 1, p.17-21, jun. 2002.

LEE, C. K.; RHEE, K. Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes. **Hydrometallurgy**, South Korea, v. 68, n. 1-3, p.5-10, fev. 2003.

LI, L. *et al.* Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries. **Journal Of Power Sources**, China, v. 218, p.21-27, nov. 2012.

LI, L. *et al.* Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. **Journal Of Hazardous Materials**, China, v. 176, n. 1-3, p.288-293, 15 abr. 2010a.

- LI, L. *et al.* Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries. **Waste Management**, China, v. 30, n. 12, p.2615-2621, dez. 2010b.
- LI, L. *et al.* Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. **Journal Of Power Sources**, China, v. 233, p.180-189, jul. 2013.
- LI, L. *et al.* Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process. **Journal of Power Sources**, v. 262, p. 380-385, Sep. 2014.
- LILLKUNG, K.; AROMAA, J.; FORSEN, O. Determination of leaching parameters for the recovery of platinum group metals from secondary materials. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, Finland, v. 49, n. 2, p. 463-472, fev. 2013.
- MARTINS, K. C. R. **Estudo da aplicação de conversores catalíticos Platina/Paládio como auxiliar no processo de controle das emissões gasosas automotivas**. 2003. 91 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- MPINGA, C. N. *et al.* Direct leach approaches to Platinum Group Metal (PGM) ores and concentrates: A review. **Minerals Engineering**, Australia, v. 78, p.93-113, jul. 2015.
- NATARAJAN, S.; BORINHA, A. B.; BAJAJ, H. C. Recovery of value-added products from cathode and anode material of spent lithium-ion batteries. **Waste Management**, India, p.1-11, abr. 2018.
- NAYAKA, G. P. *et al.* Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co. **Hydrometallurgy**, India, v. 161, p.54-57, maio 2016.
- NIEMELA, M. *et al.* Microwave-assisted aqua regia digestion for determining platinum, palladium, rhodium and lead in catalyst materials. **Microchemical Journal**, Finland, v. 101, p.75-79, mar. 2012.
- ORDOÑEZ, J. *et al.* Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, Chile, v. 60, p.195-205, Jul. 2016.
- PAULINO, J. F.; BUSNARDO, N. G.; AFONSO, J. C. Recovery of valuable elements from spent Li-batteries. **Journal Of Hazardous Materials**, Brazil, v. 150, n. 3, p.843-849, fev. 2008.
- PINNA, E. G. *et al.* Cathodes of spent Li-ion batteries: dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors. **Hydrometallurgy**, Argentina, v. 167, p. 66-71, mar. 2017.
- PINTO, I. S. S.; SOARES, H. M. V. M. Microwave-assisted selective leaching of nickel from spent hydrodesulphurization catalyst: A comparative study between sulphuric and organic acids. **Hydrometallurgy**, Portugal, v. 140, p. 20-27, ago. 2013.
- RANGEL, M. C.; CARVALHO, M. F. A. Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. **Química Nova**, Salvador, v. 26, n. 2, p.265-277, 17 jun. 2002.

RAVINDRA, K.; BENCS, L.; VAN GRIEKEN, R. Platinum group elements in the environment and their health risk. **Science Of The Total Environment**, Belgium, v. 318, n. 1-3, p.1-43, jan. 2004.

RESANO, M. *et al.* Determination of palladium, platinum and rhodium in used automobile catalysts and active pharmaceutical ingredients using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Spain, v. 105, p.38-46, mar. 2015.

RICCIARDI, O. P. **Platina**. Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, Brasília, p. 362-390, 2017.

RUMPOLD, R.; ANTREKOWITSCH, J. Recycling of Platinum Group Metals from Automotive Catalysts by an acidic leaching process. **The Southern African Institute Of Mining And Metallurgy**, Leoben, p.695-714, 2012.

SAEKI, S. *et al.* Co-grinding LiCoO₂ with PVC and water leaching of metal chlorides formed in ground product. **International Journal of Mineral Processing**, Japan, v. 74, p. 373-378, Dec. 2004.

SHIN, S. M. *et al.* Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. **Hydrometallurgy**, South Korea, v. 79, n. 3-4, p.172-181, out. 2005.

SILVEIRA, A. V. M. *et al.* Recovery of valuable materials from spent lithium ion batteries using electrostatic separation. **International Journal Of Mineral Processing**, Brazil, v. 169, p. 91-98, dez. 2017.

SUN, L.; QIU, K. Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. **Journal Of Hazardous Materials**, China, v. 194, p.378-384, out. 2011.

SWAIN, B. *et al.* Separation of cobalt and lithium from mixed sulphate solution using Na-Cyanex 272. **Hydrometallurgy**, South Korea, v. 84, n. 3-4, p.130-138, nov. 2006.

SWART, P. *et al.* Resource demand for the production of different cathode materials for lithium ion batteries. **Journal of Cleaner Production**, Belgium, v. 84, n. 2, p. 391-399, Jan. 2014.

TARASCON, J. M.; ARMAND, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. **Nature**, Canadá, v. 414, n. 6861, p.359-367, nov. 2001.

TORKAMAN, R. *et al.* Recovery of cobalt from spent lithium ion batteries by using acidic and basic extractants in solvent extraction process. **Separation And Purification Technology**, Iran, v. 186, p.318-325, out. 2017.

TRINH, H. B. *et al.* Eco-threat Minimization in HCl Leaching of PGMs from Spent Automobile Catalysts by Formic Acid Prereduction. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, Republic of Korea, v. 5, n. 8, p.7302-7309, 7 jul. 2017.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **2009 Minerals Yearbook: Lithium**. USA: USGS, 2011. 11 p.

WANG, M.; ZHANG, C.; ZHANG, F. An environmental benign process for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries by mechanochemical approach. **Waste Management, China**, v. 51, p.239-244, maio 2016.

XIAO, J. et al. Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy. **Journal of Cleaner Production**, China, v. 338, p. 124-131, Sep. 2017.

XIAO, Z.; LAPLANTE, A. R. Characterizing and recovering the platinum group minerals: a review. **Minerals Engineering**, Canadá, v. 17, n. 9-10, p.961-979, set. 2004.

XIN, Y. *et al.* Biorecovery of valuable metals Li, Co, Ni and Mn from spent electric vehicle Li-ion batteries for the purpose of recovery. **Journal of Cleaner Production**, China, v. 116, p. 249-258, Jan. 2016.

XU, J. *et al.* A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. **Journal Of Power Sources**, China, v. 177, n. 2, p.512-527, mar. 2008.

YU, W. *et al.* Effective adsorption toward p-aminobenzoic acid from aqueous solution by a L-malic acid modified hyper-crosslinked resin: Equilibria and kinetics. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, China, v. 89, p. 105-112, Feb. 2018.

ZENG, X.; LI, J.; SHEN, B. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid. **Journal Of Hazardous Materials**, China, v. 295, p.112-118, set. 2015.

ZHANG, J. *et al.* Efficient and economical recovery of lithium, cobalt, nickel, manganese from cathode scrap of spent lithium-ion batteries. **Journal of Cleaner Production**, China, v. 204, p. 437-446, Sep. 2018.

ZHENG, Y. *et al.* Lithium fluoride recovery from cathode material of spent lithium-ion battery. **The Royal Society of Chemistry**, China, v. 8, p. 8990-8998, fev. 2018.