

Desenvolvimento de tecnologias de sustentabilidade para minimizar o impacto dos produtos eletroeletrônicos ao meio ambiente

Pedro da Silva Andrade Costa¹, Deyber Alexander Ramirez Quintero¹

pe_andrade@icloud.com, dquintero@cti.gov.br

**¹Divisão de Projetos, Análise e Qualificação de Circuitos Eletrônicos
CTI/MCTI Renato Archer – Campinas/SP**

Abstract. This work proposes to analyze technological sustainability routes related to the recovery of high added value metals from electronic waste. Thus, an attempt is made to review the scientific literature in order to evaluate the efficiency of the main methodologies and experimental parameters used in hydrometallurgical routes destined to the recovery of metals of interest present in lithium-ion batteries – such as lithium, cobalt, manganese and nickel.

Resumo. O presente trabalho se propõe a analisar rotas tecnológicas de sustentabilidade referentes à recuperação de metais de alto valor agregado provenientes de resíduos eletroeletrônicos. Desse modo, procura-se revisar a literatura científica com o intuito de avaliar a eficiência das principais metodologias e parâmetros experimentais empregados em rotas hidrometalúrgicas destinadas à recuperação de metais de interesse presentes em baterias íon-lítio – como lítio, cobalto, manganês e níquel.

Palavras-chave: Circuitos eletrônicos, resíduos eletrônicos, lixiviação verde, sustentabilidade.

1. Introdução

Nas últimas décadas tem-se observado um elevado descarte de resíduos eletroeletrônicos ao meio ambiente. De acordo com o relatório “The Global E-waste Monitor 2020”, formulado pela United Nations University (UNU), estima-se que em 2019 em todo mundo foram descartados mais de 53 milhões de toneladas de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEEs), sendo que apenas 17,4% de tudo que se descartou foi devidamente coletado e reciclado. Ainda, prevê-se que em 2030 seja produzido anualmente 74,7 milhões de toneladas de REEEs, haja vista a grande demanda e consumo tecnológico dos dias atuais, bem como, em razão do latente estímulo mercadológico à produção de tecnologias cada vez menos duráveis e suscetíveis à obsolescência em um curto período de tempo. Sob esse viés, é possível compreender a grande preocupação e relevância que a reciclagem de resíduos eletroeletrônicos (e-waste) possui no cenário mundial, considerando-se o enorme, e crescente, volume esperado a ser produzido nos próximos anos.

Sabe-se que baterias, celulares, notebooks, eletrodomésticos, televisores, carregadores, entre outros, podem ser considerados resíduos eletroeletrônicos quando descartados. Esses materiais possuem metais e substâncias nocivas ao solo, aos recursos hídricos e à atmosfera, os quais podem representar graves riscos ao bem-estar social se descartados

indevidamente (Forti et al., 2020). A maior reciclagem de tais resíduos representaria uma prática benéfica à sociedade e natureza, uma vez que seria possível mitigar os impactos gerados em lixões e aterros sanitários pela presença de metais e substâncias tóxicas associadas à composição desses materiais.

Nesse sentido, a reciclagem de e-waste mostra-se como um tema central para os padrões de produção da sociedade nos dias de hoje. As necessidades tecnológicas requeridas pelo mundo moderno, por vezes conflitam com a preservação dos recursos naturais necessários para as próximas gerações. Por isso, a ideia de sustentabilidade deve constituir-se pelo equilíbrio encontrado na exploração dos recursos naturais e a preservação do meio ambiente, procurando-se integrar economicamente a sociedade em atividades de reciclagem, bem como evitar o fomento a atividades exploratórias de recursos naturais.

No caso do Brasil, com vistas a se encarar tal panorama foi promulgado em 2010 a lei 12.305 na qual se instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), responsável por estabelecer normas e tratativas para a reciclagem e destinação correta dos resíduos eletroeletrônicos. Ainda em 2010, foi aprovado o Decreto 7.404, que regulamentou a PNRS e criou um comitê do Ministério do Meio Ambiente (MMA) para coordenar a implementação do Sistemas de Logística Reversa de Resíduos Sólidos. Em 2019 é que se assinou o Acordo Setorial Eletroeletrônico, afirmando-se um acordo em conjunto entre o MMA e setores públicos e privados (fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes) relacionados a eletroeletrônicos, com a finalidade de se viabilizar a PNRS através da implementação de um Sistema de Logística Reversa para REEs (Pimentel et al., 2020).

Apenas em 2020 foi estabelecido o Decreto Federal nº 10.240/2020, no qual se ratificou o Acordo Setorial de Eletroeletrônicos e regulamentou a implementação de Sistema de Logística Reversa de resíduos eletroeletrônicos. Desse modo, institucionalizou-se normas, obrigatoriedades e licenças em relação aos diversos atores sociais envolvidos com o comércio, manejo e práticas relacionadas à reciclagem de resíduos eletroeletrônicos, sendo também definidas orientações pertinentes às práticas de descarte e consumo no que se refere à sociedade civil.

Contudo, nos anos subsequentes ao decreto não se observou um expressivo crescimento de e-waste reciclado, tanto em razão das dificuldades relacionadas à elaboração de um sistema de logística reversa capaz de coletar, transportar e reciclar, quanto pela falta de definição dos responsáveis legais que deveriam subsidiar as etapas de gerenciamento dos resíduos eletroeletrônicos.

Além desses fatores citados, observa-se a existência de barreiras de ordem tecnológica a serem ultrapassadas. Constatase nos dias de hoje um baixo fomento à reciclagem de metais de alto valor agregado, que geralmente fazem parte da composição de REEs - como Li, Co, Mg, Ni, Cu, Sn, In, entre outros -, o que contribui para o esgotamento das reservas de recursos naturais e, consequentemente, para o uso altamente exploratório do meio ambiente. Caso se alcançasse maiores eficiências na recuperação de tais metais de interesse presentes em e-waste a partir de mecanismos econômico e ambientalmente viáveis a níveis industriais, poderia se esperar significativos avanços nas formas com as quais se dá a reciclagem de resíduos eletroeletrônicos.

Atualmente se utiliza amplamente como mecanismo destinado a recuperação de metais de alto valor agregado a pirometalurgia. Embora seja um método industrial que apresente baixas taxas de eficiência, baixa seletividade, altos gastos energéticos, alto custo de

instalação e que gera elevadas quantidade de resíduos tóxicos e gases poluentes, ainda é o método mais utilizado para lidar com a enorme quantidade de lixo eletroeletrônico produzido hoje pelo mundo.

É válido ressaltar que as maiores concentrações de metais de alto valor agregado se encontram nos grandes centros urbanos (“mining urban”), sendo necessário a adoção de novas práticas de reciclagem com a finalidade de se atender às elevadas demandas por matérias-primas existentes no mercado global. Para este intuito, pode-se empregar mecanismos ambientalmente amigáveis, como métodos de lixiviação verde, para a recuperação de metais de alto valor agregado em diferentes resíduos eletroeletrônicos, que eventualmente possam apresentar metais de interesse em concentrações e quantidades em comum entre si.

Ademais, deve-se ainda levar em consideração os motivos pelos quais o enorme volume de descarte gerado anualmente não é reciclado. Dentre as grandes dificuldades hoje encontradas para a reciclagem de REEs - fortemente perceptível em países subdesenvolvidos -, podem-se destacar principalmente fatores de ordem financeira e técnico-científica. Nesse sentido, os baixos incentivos fiscais por parte de entidades governamentais à realização das atividades de coleta e reciclagem de resíduos eletroeletrônicos, o alto custo associado à obtenção de alta eficiência no processo de reciclagem, e a necessidade de pesquisas especializadas para a viabilização econômica de rotas verdes de reciclagem ainda não conhecidas, são alguns dos principais desafios a serem vencidos (Sanches, 2018). Este presente trabalho terá como principal objetivo contribuir para a resolução desta última problemática apresentada, analisando-se a eficiência através do emprego de ácidos orgânicos por meio de rotas hidrometalúrgicas com a finalidade de se recuperar metais de interesse de modo econômico e sustentável.

2. Discussão

2.1. Sobre as principais rotas metalúrgicas para a recuperação de metais de alto valor agregado a partir de REEs

Diante do propósito de se elaborar mecanismos sustentáveis, economicamente viáveis e de baixos impactos ambientais, analisou-se a viabilidade de processos de recuperação de metais de alto valor agregado presentes em Baterias de íon-lítio (LIBs) descartadas. Dentre as rotas mais estudadas pela literatura científica destacam-se a pirometalurgia, a biometalurgia e a hidrometalurgia.

Atualmente a pirometalurgia é a rota mais utilizada industrialmente, apesar de ser aquela que mais oferece riscos ao meio ambiente. Através de fornos a temperaturas próximas a 1000° C é feito o processo de calcinação dos materiais ativos das baterias, sendo produzidos gases metálicos, poliméricos, entre outros altamente tóxicos em função da queima de eletrólitos orgânicos e ligantes das baterias (Yamane, 2012). Além do alto gasto energético associado e o alto custo de instalação das fornalhas, tal processo é encarecido em razão dos sistemas de segurança que se tornam necessários para o tratamento das emissões produzidas (Kanno, 2021).

Ainda, pode-se constatar interferências na alimentação energética do sistema por conta da presença de compostos interferentes como polímeros e compostos orgânicos nas caldeiras, os quais absorvem parte da energia fornecida para a purificação dos metais de interesse, aumentando ainda mais o gasto energético do processo e o volume de escória

gerada como resíduo (Kanno, 2021). Devido ao processamento simultâneo de ligas e óxidos metálicos a altas temperaturas, verifica-se apenas a redução dos metais mais nobres das amostras processadas, sendo os metais menos nobres destinados à escória do processo. Em razão disso é que se verifica uma baixa seletividade dos metais a serem recuperados. Dentre os principais metais geralmente obtidos por tal metodologia destacam-se níquel, cádmio e cobalto.

Embora seja amplamente empregada por empresas como Sony-Sumitomo, Toxco, Nipon Recycling Center, INMETCO, Umicore, entre outras (Meshram et al., 2020), a pirometalurgia depende de um alto investimento envolvido na instalação de plantas industriais, apresenta um alto custo de operação, e possui um alto impacto sobre a natureza.

Em relação à biometalurgia, estão associadas as técnicas de biolixiviação e a bioassorção. Na primeira, procura-se realizar a lixiviação de metais de interesse presentes em REEs através de substâncias e ácidos produzidos por microorganismos como bactérias e fungos; já na segunda, procura-se recuperar e separar seletivamente os metais de interesse a serem recuperados através da sorção dos íon-metálicos pelos microorganismos empregados (Meshram et al., 2020, e Giese, 2020). Dentre as espécies mais estudadas destacam-se *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Penicillium sp.* e *Aspergillus niger*.

Embora seja uma rota de baixo impacto ambiental que dependa do crescimento e cultivo de determinadas espécies de microorganismos, entre os pontos negativos de tal metodologia pode-se apontar que a biolixiviação apresenta certas limitações relacionadas às concentrações de metais a serem recuperados, uma vez que estes podem se comportar como agentes tóxicos para determinadas espécies (BARCELOS, 2020). Além disso, trata-se de um processo relativamente lento quando comparado às duas outras técnicas citadas, sendo exigidos prolongados períodos de lixiviação para o processo de recuperação de metais. Ainda, vale destacar que a biolixiviação necessita do processo de incubação de microrganismos, que por vezes se mostra como uma tarefa muito desafiadora, exigindo a simulação de vários parâmetros ambientais para se alcançar condições favoráveis ao crescimento e proliferação de tais espécies.

Por último, a rota hidrometalúrgica toma como base a utilização de ácidos, inorgânicos ou orgânicos, com a finalidade de serem usados como agentes lixiviantes. Para tanto, faz-se necessário tratamento mecânico dos resíduos eletrônicos a serem reciclados, de modo a se obter os metais de alto valor agregado devidamente isolados e com adequadas granulometrias para a posterior etapa de lixiviação ácida.

Embora seja um processo de relativo baixo custo e de alta eficiência, durante a etapa de lixiviação pode ocorrer a emissão de gases tóxicos para o caso em que se utilizem ácidos inorgânicos. Com a intenção de tornar o processo sustentável, pode-se optar pela utilização de ácidos orgânicos (ou também chamados de lixiviantes verdes), os quais são menos nocivos ao meio ambiente tanto pela baixa toxicidade dos resíduos gerados, quanto pela facilidade de degradação dos mesmos (Meshram et al., 2020). Contudo, tais ácidos apresentam mecanismos mais complexos de extração e precipitação uma vez que formam compostos metálicos menos solúveis em relação aos formados por ácidos inorgânicos.

Como alternativa, é comum combiná-los a agentes redutores, pois, facilita-se assim o processo de redução dos óxidos presentes em REEs de modo a contribuir na

formação de íons metálicos. Comumente se utiliza peróxido de hidrogênio como agente redutor em diversas soluções de ácidos orgânicos.

Mais adiante será apresentado uma revisão bibliográfica realizada para os principais ácidos orgânicos estudados em rotas hidrometalúrgicas, sendo realizada uma análise das concentrações molares dos ácidos e dos agentes redutores empregados, da razão sólido/líquido utilizada entre a solução lixiviante e o material catódico, da temperatura e do tempo de lixiviação empregados, e as eficiências obtidas na recuperação dos metais presentes em LIBs.

2.2. Descarregamento e processamento mecânico

Escolhendo-se a rota hidrometalúrgica, como etapa inicial para a recuperação de metais de alto valor agregado a partir de baterias Li-íon (LIBs) faz-se necessário a etapa de descarregamento. Esta etapa possui fundamental precedência em relação às demais em função dos altos riscos de explosão e autoignição que tais baterias possuem quando submetidas às etapas de desmontagem e processamento mecânico - as quais são tidas como etapas subsequentes.

As LIBs apresentam uma alta densidade energética e podem possuir solventes líquidos inflamáveis presentes nos eletrólitos. Em baterias carregadas, quando atritadas ou através de choques mecânicos, corre-se o risco de desencadear um fenômeno conhecido como “*Thermal Runaway*” (descontrole térmico), seja em função de um processo rápido de descarga entre os eletrodos, um superaquecimento repentino ou em razão de um curto circuito interno (Passos & Macário, 2016). Nesse sentido, recomenda-se como possível prática a ser empregada a total imersão destas baterias em soluções salinas por algumas horas, como exemplo, utilizando-se solução aquosa de cloreto de sódio 1,0 M por 12 h (Sun et al. (2017); Zhao et al. (2019); Xu et al. (2018)). Ou então, pode-se também empregar processos de curto-círcuito para descarregá-las através do uso de condutor conectado simultaneamente aos polos positivos e negativos das baterias. Ambos os processos citados visam reduzir o estado de carga das baterias de modo a viabilizar o processamento mecânico, mitigando os riscos associados ao fenômeno de descontrole térmico.

De acordo com a International Air Transport Association (IATA), para o transporte aéreo de baterias íon-lítio é obrigatório que o estado de carga não exceda 30% com o intuito de prevenir acidentes. Podemos imaginar que tal estado de carga deva ser ainda menor para o caso em que se procure processar mecanicamente, e em grande volume, baterias de íon-lítio, haja vista a elevada concentração de cargas nos trituradores/moedores. Na literatura acadêmica constata-se um descarregamento total das baterias para posterior inserção em etapas de processamento mecânico, sendo o estado de carga reduzido para valores próximos a 0% de modo a tornar o processo viável e seguro (Refly et al., 2020, Sun et al., 2017, Liang et al., 2021).

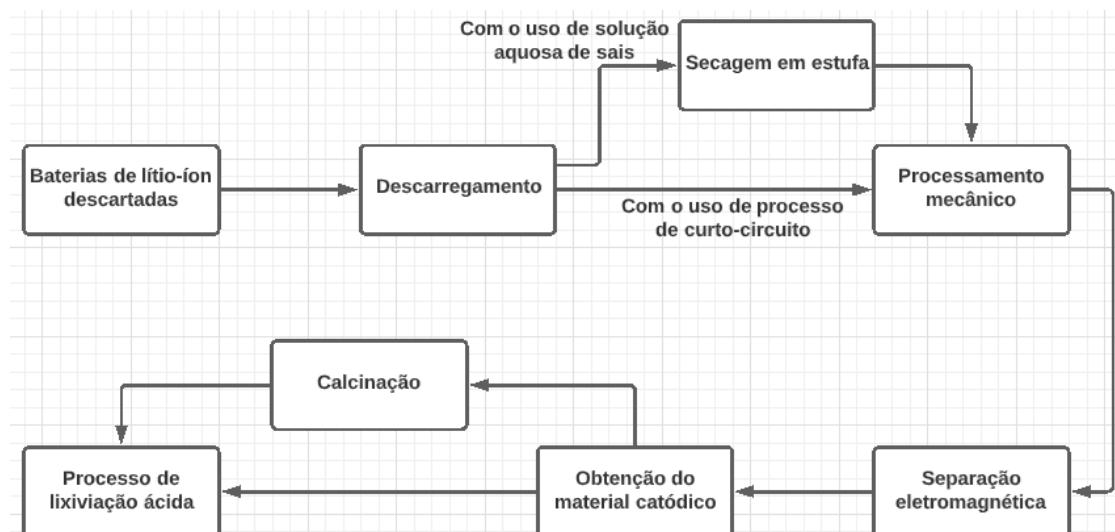
Após o descarregamento, são descritos na literatura processos posteriores envolvendo uma simples secagem sob temperatura ambiente ou em estufa para se retirar a solução aquosa utilizada na etapa de descarregamento, ou então, são sugeridos processos de calcinação.

A calcinação é realizada em fornos de altas temperaturas, nos quais são inseridas as amostras catódicas com a intenção de purificá-las através da eliminação de compostos

orgânicos e da estabilização dos óxidos metálicos que contêm os metais de interesse a serem recuperados. Existem uma série de estudos que avaliam a influência da calcinação sobre a eficiência alcançada na etapa de lixiviação, procurando-se analisar a viabilidade de tal processo como método de pré-tratamento. De modo geral, embora se consiga purificar o material catódico ao se retirar substâncias interferentes, a calcinação dificulta a ação dos ácidos lixiviadores sobre os metais de interesse ao estabilizar as estruturas dos óxidos metálicos (Almeida, 2017). Por outro lado, pode-se ocorrer um rearranjo estrutural dos óxidos metálicos constituintes dos materiais dos cátodos ativos da molécula de modo a favorecer a formação de Co_3O_4 , facilitando-se a lixiviação dos demais metais, porém, dificultando a extração do cobalto a depender das soluções lixiviantes a serem empregadas (Jung et al., 2021).

Como próximo passo, prossegue-se com a realização da etapa de processamento mecânico. Em escala industrial, pode-se empregar processos de cominuição seguidos por processos de separação magnética. A utilização de moinhos de lâminas, de martelos ou de bolas são de grande importância uma vez que são capazes de aumentar a superfície de contato dos materiais ativos dos cátodos a serem lixiviados, o que favorece as suas reações nas etapas de lavagem ácida, extração e precipitação seletiva. Já a separação magnética traz benefícios ao processo, pois torna possível reunir metais e polímeros que podem ser reciclados através de suas destinações a outros centros específicos de processamento e reciclagem (Quintero, 2021; Calçada, 2010).

Figura 1 - Diagrama de blocos ilustrando os processos mecânicos para a obtenção do material catódico das baterias lítio-íon



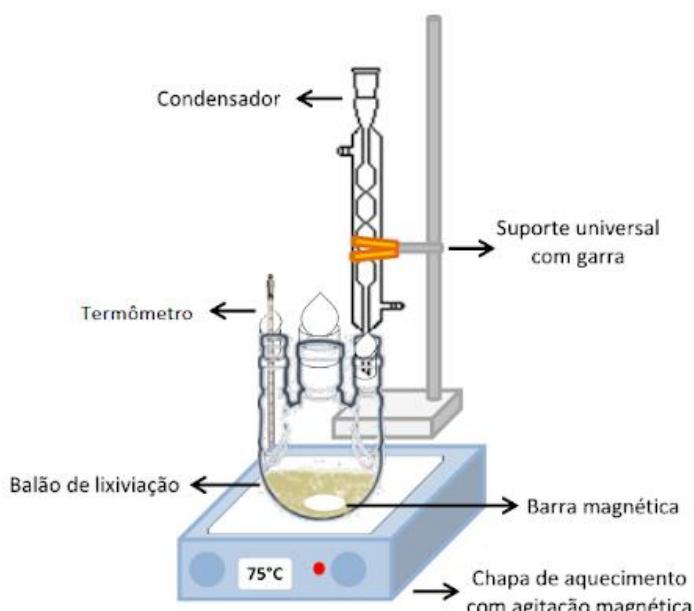
Fonte: própria autoria.

2.3. Aparelhagem

As baterias dos tipos LMO (Lítio-Manganês-Óxido), LCO (Lítio-Cobalto-Óxido), NMC (Lítio-Níquel-Manganês-Cobalto-Óxido), entre outras, possuem geralmente os metais de alto valor agregado presentes nos cátodos. Desse modo, a fim de se prosseguir com as etapas associadas à lixiviação com o uso de ácidos orgânicos deve-se utilizar no aparato de lixiviação o material catódico obtido após feito o processamento mecânico.

Como aparato a ser utilizado para possibilitar a lixiviação ácida, observou-se na literatura o emprego de um balão de fundo redondo de três pescoços acoplado em cada uma de suas três bocas a um termômetro, um condensador preso a um suporte com garra, e uma chapa de aquecimento e de agitação magnética (Meshram et al., 2020).

Figura 2 - Ilustração do modelo de aparelhagem utilizada para a etapa de lixiviação ácida composta por balão de fundo redondo de três pescoços, placa de aquecimento acoplada a agitador magnético, termômetro e condensador



Fonte: RAMUNNO, 2015.

Analogamente, em Costa (2015) foi empregado um aparato similar, no qual ao invés de ser empregado uma chapa de aquecimento com agitação magnética, utilizou-se um agitador mecânico acoplado a boca do meio.

Figura 3 - Fotografia de um aparato destinado à lixiviação ácida de metais de interesse composto por balão de fundo redondo de três pescos, agitador mecânico, termômetro e aquecedor térmico



Fonte: Costa, 2015.

A temperatura possui grande relevância sobre a eficiência na recuperação dos metais de alto valor que se podem obter através do uso de agentes lixiviadores. Isto pode ser compreendido através da transformação da energia térmica, fornecida ao meio reacional, em energia cinética dos reagentes, o que aumenta as colisões moleculares e eleva a probabilidade de se obter colisões favoráveis à formação de produtos de interesse. Nesse sentido, faz-se necessário o monitoramento e a testagem não somente dos diferentes ácidos a serem testados como lixiviantes, mas também das variações de temperaturas possíveis de operação.

Além disso, sabe-se que ácidos orgânicos são menos termoestáveis que os inorgânicos uma vez que são facilmente degradados através da quebra de ligações carbono-carbono. Assim, torna-se necessário implementar um instrumento de medição do aquecimento no interior do meio reacional para se evitar a perda dos lixiviantes empregados no processo.

Desse modo, em ambos os modelos citados inseriu-se na primeira boca do balão de fundo redondo um termômetro a fim de se monitorar precisamente a temperatura em que a lixiviação estaria ocorrendo. Já na segunda boca, no caso do modelo apresentado por Costa (2015), verificou-se um agitador mecânico em formato de batedeira, o que se difere do primeiro modelo apresentado em razão deste contar com um agitador magnético que desempenharia função similar.

Contudo, em ambos os modelos pode-se observar uma boca livre, podendo ser usada facilmente para a avaliar a influência da adição de agentes redutores, como peróxido de hidrogênio, em diferentes intervalos de tempo sobre a eficiência de recuperação dos metais de alto valor. O emprego de tal metodologia é útil uma vez que se pode comparar simultaneamente diferentes parâmetros, analisando suas influências combinadas sobre a eficiência de reciclagem dos metais.

Apenas em Ramunno (2015) observou-se um condensador acoplado, o qual pode auxiliar na manutenção da relação sólido/líquido através da condensação da solução ácida obtida através dos lixiviantes empregados. Desse modo, além de manter constante a relação sólido/líquido, pode-se diminuir os riscos de intoxicação para as análises

experimentais, tornando favorável a obtenção dos produtos pretendidos ao longo dos experimentos realizados sob condições seguras.

Já em Urias (2017) pode-se observar uma aparelhagem que reúne elementos utilizados por ambos os autores citados a cima. Através do uso de um balão de fundo redondo de três pescos, acoplou-se um condensador, um agitador mecânico e um termômetro em cada uma das bocas. No entanto, para o aquecimento térmico optou-se por utilizar uma manta térmica, capaz de propiciar uma melhor condução da energia térmica fornecida ao sistema químico durante a lixiviação ácida, haja vista sua maior superfície de contato que circunda a parte inferior do balão de fundo redondo.

Figura 3 - Ilustração de manta de aquecimento em aparelhagem de lixiviação



Fonte: Urias (2017)

2.4. Agentes lixiviantes

Consultando a literatura pode-se verificar uma ampla variedade de ácidos lixiviadores sendo utilizados para a recuperação dos mais diversos metais de alto valor agregado presentes em LIBs. Tendo em mente como propósito descrever rotas hidrometalúrgicas de baixo impacto ambiental destinadas à reciclagem de tais metais, priorizou-se os estudos relacionados aos ácidos orgânicos. Optou-se por isso uma vez que o emprego de ácidos inorgânicos em processos de lixiviação pode gerar gases e resíduos tóxicos, corroer equipamentos, deteriorar componentes não metálicos e gerar poluentes secundários. Embora sejam mais baratos do que os ácidos orgânicos, a sua utilização proporciona uma série de riscos de segurança e ambientais que encarecem todo o processo de lixiviação em razão de necessitarem serem evitados (Golmohammadzadeh et al., 2018).

Nesse sentido, preferiu-se empregar os ácidos orgânicos em razão de serem mais facilmente degradados, gerarem resíduos de baixa toxicidade ao meio ambiente e servirem como ótimos agentes complexantes para a formação de precipitados. Embora sejam mais fracos do que os ácidos inorgânicos, pode-se constatar altas taxas de eficiência

na recuperação de metais de interesse quando combinados a agentes redutores durante as etapas de lixiviação, como por exemplo, peróxido de hidrogênio.

Com foco principalmente na recuperação de lítio, cobalto, níquel e manganês a partir de cátodos provindos de baterias íon-lítio, optou-se por estudar as técnicas e metodologias aplicadas para os principais ácidos orgânicos presentes na literatura, de modo a explicitar e comparar os resultados obtidos.

Tabela 1 - Propriedades físicas dos principais ácidos orgânicos estudados pela literatura

	Ácido cítrico	Ácido tártrico	Ácido DL-málico	Ácido ascórbico	Ácido fórmico
Massa molecular	192,12 g/mol	150,09 g/mol	134,09 g/mol	176,12 g/mol	46,03 g/mol
Ponto de fusão	153 °C	206 °C	130 °C	190 °C	8,3 °C
Ponto de ebullição/decomposição	310 °C	275 °C	140 °C	553 °C	100,8 °C
Solubilidade em água a 20 °C	1,33 g/mL	1,33 g/mL	0,558 g/mL	0,33 g/mL	1,00 g/mL
Densidade a 20 °C	1,66 g/cm³	1,79 g/cm³	1,61 g/cm³	1,65 g/cm³	1,22 g/cm³

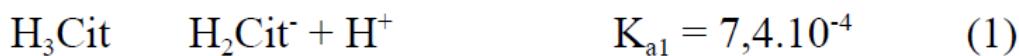
Fonte: autoria própria.

3. Ácidos orgânicos

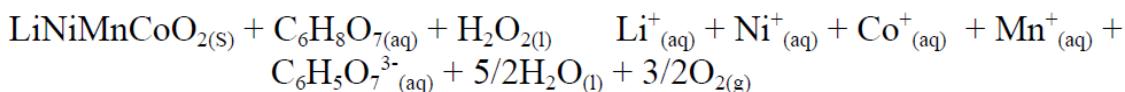
3.1 Ácido cítrico

Presente em diversas frutas como limão, laranja e abacaxi, em condições ambientais o ácido cítrico é um sólido branco e cristalino sendo classificado como ácido orgânico fraco. Apesar de ser facilmente encontrado na natureza, é largamente utilizado na indústria alimentícia via obtenção por fermentação induzida.

O ácido cítrico é um ácido triprótico, sendo teoricamente possível fazer com que uma de suas moléculas libere 3 prótons (H^+) para uma solução aquosa. A reação de ionização e o K_a para cada um dos hidrogênios ionizáveis de suas moléculas são dados a seguir:

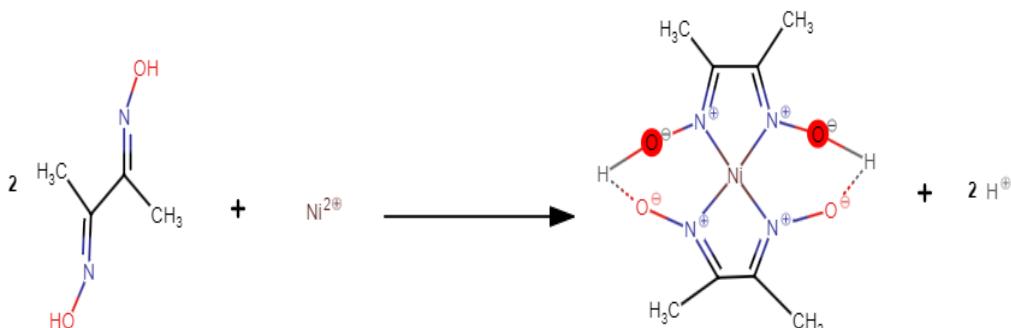


Conforme investigado em Chen & Zhou (2014), podemos obter metais de interesse como cobalto, níquel, manganês e lítio (com 95%, 97%, 94% e 99% de eficiência, respectivamente) em LIBs através da utilização de ácido cítrico 2 M e 2% de peróxido de hidrogênio, adotando-se razão líquido-sólido igual a 30 mL.g⁻¹, a 80° C por 90 min. A reação em presença de H_2O_2 pode ser descrita como sendo:



Após a lixiviação ácida, utilizou-se 0,05 mol.L⁻¹ de dimetilgioxima (C₄H₈N₂O₂) para a precipitação de níquel. Para tanto, avaliou-se o pH ideal que favorecesse a reação entre C₄H₈N₂O₂ e Ni²⁺, o que seria responsável pela formação do precipitado. De acordo com os testes feitos, chegou-se à conclusão que o pH em torno de 8 seria o mais adequado para se precipitar a maior porcentagem de níquel possível, evitando-se a perda dos demais metais de interesse. Desse modo, após a obtenção do precipitado de níquel seria necessário dissolvê-lo em solução de 4 mol.L⁻¹ de ácido clorídrico para a obtenção de NiCl₂ em solução aquosa, para sua posterior precipitação ao reagir com hidróxido de amônio em pH de 4 a 5.

Figura 4 - Reação entre níquel e dimetilgioxima (C₄H₈N₂O₂)



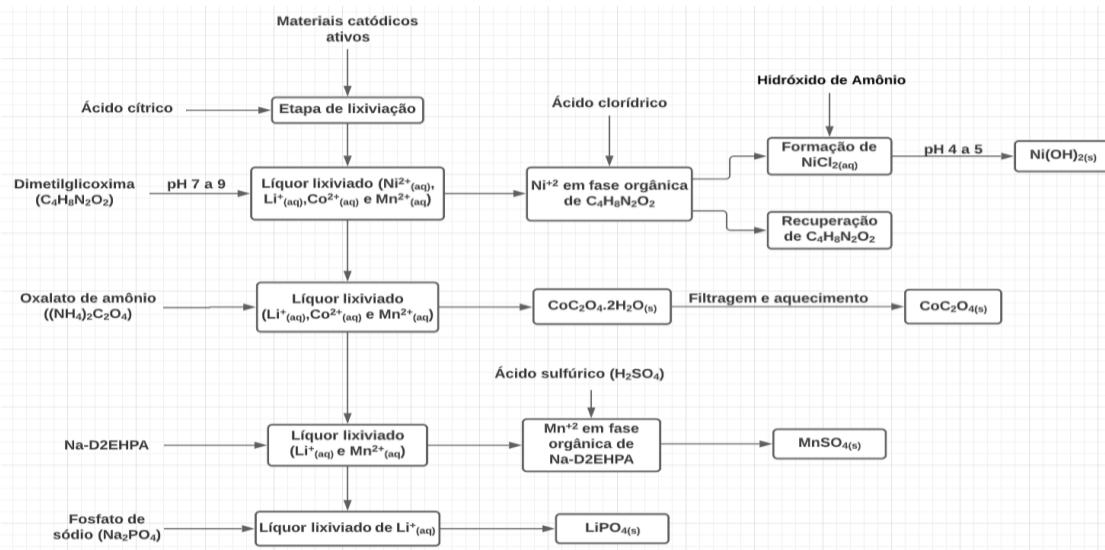
Fonte: adaptado de Chen & Zhou (2014).

Para a recuperação do cobalto optou-se pelo emprego de oxalato de amônio, da onde se formou o precipitado de oxalato hidratado de cobalto (CoC₂O₄·2H₂O), sendo posteriormente efetuado as etapas de filtração e secagem.

Já para a recuperação do manganês, foi necessário empregar TBP como agente complexante e querosene sulfonado como diluente, de modo a possibilitar a recuperação através do emprego de Na-D2EHPA como reagente de extração. A solução de ácido sulfúrico foi usada posteriormente sobre o extrato para formar sulfato de manganês (MnSO₄).

Por fim, obteve-se lítio através do uso de fosfato de sódio 0,5 mol.L⁻¹ (Na₃PO₄), sendo obtido precipitado de fosfato de lítio (Li₃PO₄). Chen e sua equipe alcançaram uma recuperação de aproximadamente 98% Ni e Mn, 89% Li e 97% Co.

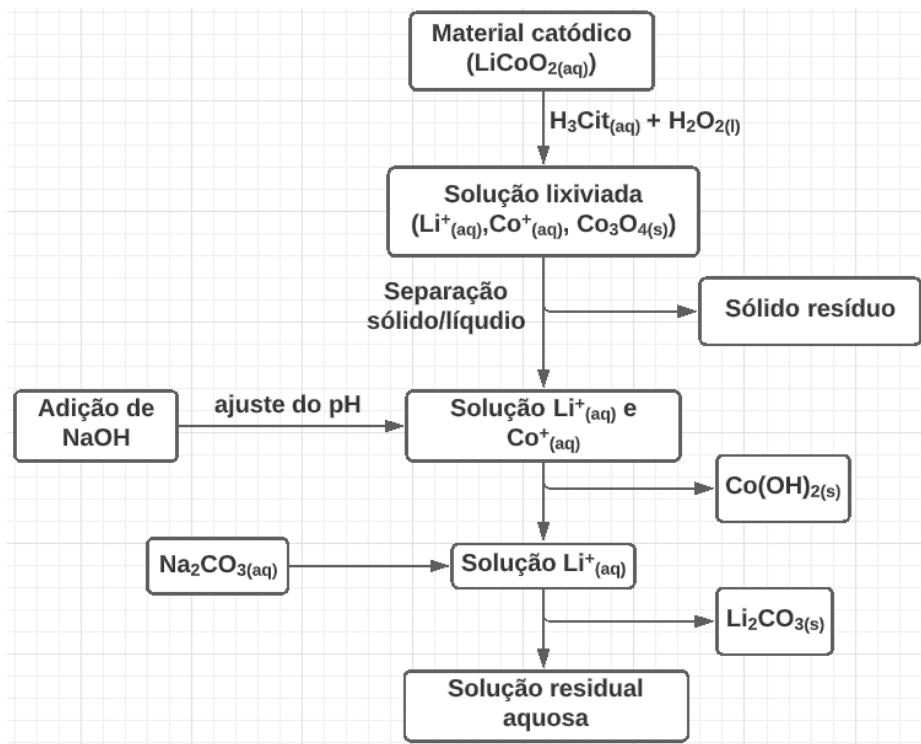
Figura 5 - recuperação de metais de interesse através de solução de ácido cítrico



Fonte: adaptado de Chen & Zhou (2014).

Ademais, no estudo de Jung et al. (2021) podemos observar uma outra proposição de rota hidrometalúrgica para o ácido cítrico, na qual se emprega precipitação seletiva através do ajuste de pH como alternativa ao emprego de agentes extractores. Após a lixiviação ácida, propôs-se alcalinizar a solução com o emprego de hidróxido de sódio de modo a precipitar o cobalto sob a forma de Co(OH)_2 , obtendo-se solução de lítio (Li^+). Por fim, bastaria reagir a solução aquosa de lítio com carbonato de sódio (NaCO_3) de modo a se obter a baixas temperaturas (0°C) precipitado de carbonato de lítio.

Figura 6 - etapa de recuperação dos metais de interesse através do ácido cítrico

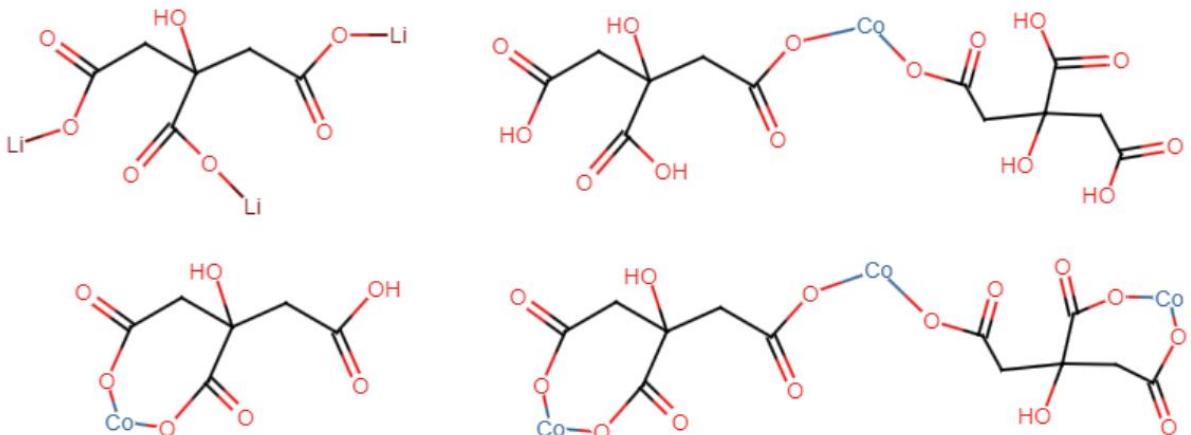


Fonte: Jung et al. (2021).

Em outros estudos como em Li et al. (2010), focados na etapa de lixiviação envolvendo ácido cítrico, foram realizados diversos experimentos a fim de verificar quais seriam as condições ótimas de temperatura, concentração de reagentes e relação sólido/líquido mais adequadas para tal processo. Concluiu-se como condições ideais a molaridade de ácido cítrico de 1,5 M e 1% de peróxido de hidrogênio, sendo a densidade da solução igual a 20 g.L⁻¹ a 90° C por 30 min, da onde se obteve uma recuperação de aproximadamente 95% Co, 97% Li e 99% Ni em 30 min.

Segundo Almeida (2017), constatou-se elevada eficiência na lixiviação ácida a partir de ácido cítrico (aproximadamente 96% de Co e 100% de Li), com a utilização de calcinação durante o pré-tratamento do material catódico. As condições de lixiviação empregadas adotaram concentrações de ácido cítrico igual a 2 mol.L⁻¹ e de peróxido de hidrogênio igual a 0,25 mol.L⁻¹, com uma relação sólido/líquido de 20 g.L⁻¹ e tempo de lixiviação de 2 h a 80 °C.

Figura 7 - Ilustração dos possíveis produtos obtidos através da lixiviação dos cátodos de baterias Li-íon a partir do uso de ácido cítrico

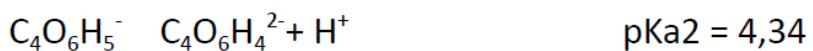


Fonte: Li et al. (2010)

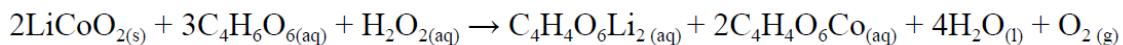
Já em Li et al. (2014) comparou-se as eficiências de lixiviação através do emprego de 3 ácidos diferentes, entre eles o ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido cítrico. Apenas nos dois últimos ácidos citados é que se combinou peróxido de hidrogênio como agente redutor, sendo a maior eficiência obtida através da lixiviação com ácido cítrico. No trabalho citado realizou-se os experimentos após calcinação do material catódico, utilizando-se 100 mL de solução ácida em uma relação sólido/líquido de 25g.L⁻¹. As condições de lixiviação empregadas foram de 2 mol.L⁻¹ de ácido cítrico, 0,55 mol.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, a 60 °C durante 5 horas em agitador ultrassônico com potência de 90 W. Com isso se obteve aproximadamente 96% de cobalto e 100% de lítio das LIBs.

3.2 Ácido tartárico

O ácido tartárico é um ácido orgânico com carbono quiral, sendo encontrado na forma de cristais brancos ou dissolvido em solução aquosa. Amplamente empregado na indústria alimentícia como acidulante, pode ser obtido através de fermentação de frutas como uva e tamarindo, ou então, via síntese através da reação entre anidrido maleico e peróxido de hidrogênio. Além disso, tal ácido apresenta duas carboxilas que o tornam um ácido diprótico. A reação de ionização e o Ka para cada um dos hidrogênios ionizáveis de suas moléculas são dados a seguir (He et al., 2017):



Conforme descrito em Meshram et al. (2020), a reação de lixiviação do ácido tartárico pode ser representada pela seguinte equação:



Em Chen et al. (2019) avaliou-se a possibilidade de lixiviar e recuperar, em uma única etapa, o lítio e o cobalto provindos de LIBs. Durante o estudo foi investigado as condições ótimas de temperatura, concentração ácida, porcentagem de agente redutor, razão líquido/sólido e tempo de lixiviação para o ácido tartárico. Experimentalmente se observou que ao ser empregada altas concentrações do ácido (2 mol.L^{-1}) era possível lixiviar altas porcentagens dos metais presentes nas baterias; contudo, conforme se reduzia a concentração para $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$, podia-se verificar a precipitação do cobalto sob a forma de tartarato de cobalto ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Co}$) e a manutenção de lítio em fase aquosa.

Para a situação ótima de precipitação e solubilização de Co e Li, respectivamente, foi identificado a necessidade de se adotar concentração de H_2O_2 a 3 mol.L^{-1} , com uma relação líquido/sólido de 30 mL.g^{-1} , sob tempo de lixiviação de 30 min a 80°C . Sob esses parâmetros registrou-se uma lixiviação de 97% de lítio e precipitação de 98% de cobalto.

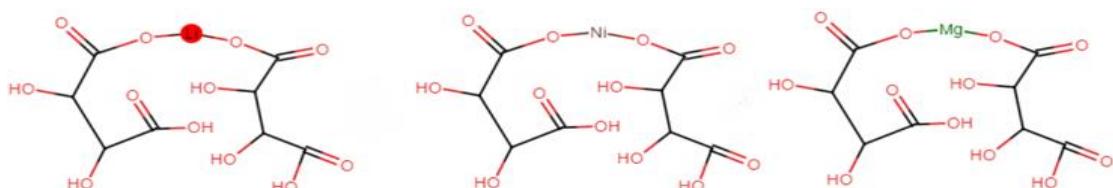
Já no estudo de Cheng (2018) foi investigado a influência de três diferentes agentes redutores junto ao ácido tartárico, sendo eles o peróxido de hidrogênio, glucose e ácido aspártico. Para os três casos foi empregada uma concentração de 1 M de ácido tartárico a 80°C durante 90 min em uma razão sólido-líquido de 10 g.L^{-1} . Observou-se que conforme a lixiviação ocorria em presença de agente redutor, era possível de se constatar uma relativa baixa recuperação de Co^{2+} (aproximadamente 49%) quando comparada ao de Li^+ (aproximadamente 83%).

Em Nayaka et al. (2016) procurou-se empregar um mistura de ácido tartárico e ácido ascórbico para a recuperação dos metais de alto valor agregado em baterias íon-lítio. No caso, estabeleceu-se as concentrações de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido ascórbico e $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido tartárico a uma temperatura de 80°C , sendo a massa de cátodo utilizado igual a 0,2 g e o volume da solução de ácidos empregada igual a 100 ml. Esperava-se que o ácido ascórbico realizasse a redução sobre o cobalto presente no cátodo Co^{3+} para Co^{2+} , de modo que posteriormente pudesse se formar um complexo pouco estável de tartarato de cobalto (II). Para a solubilização do Co e Li obteve-se aproximadamente 90% e 95% após 2,5h de lixiviação. Após isso, a solução obtida foi posta em temperatura ambiente, sendo adicionado $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido oxalato com a finalidade de se formar um complexo de formando oxalato de cobalto (II). Com isso, afirmou-se ter se alcançado uma completa recuperação de cobalto.

Em He et al. (2017) avaliou-se a influência do peróxido de hidrogênio como agente redutor combinado ao ácido tartárico como agente lixiviante. Quando realizado experimentos com a ausência de H_2O_2 para 2 mol.L^{-1} de ácido tartárico, relações sólido-líquido de 17 g.L^{-1} , a 70°C por 30 min, obteve-se recuperações inferiores a 32% para

todos os metais de interesse. No entanto, quando empregado o agente redutor, pode-se verificar recuperações próximas a 98% para todos os metais.

Figura 8 - Ilustração das estruturas moleculares termodinamicamente mais estáveis geradas durante a lixiviação em presença de ácido tartárico

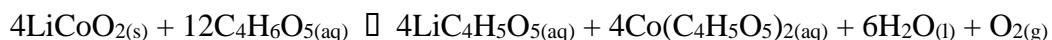


Fonte: He et al. (2017)

3.3 Ácido DL-málico

O ácido DL-málico constitui-se de uma mistura racêmica dos ácidos D-málico e L-málico, sendo largamente empregado nas indústrias alimentícias e farmacêuticas. Na natureza pode-se encontrar o ácido L-málico em frutas como pera, uva e maçã, assim como, pode-se observar sua presença como metabólito comum a vegetais e animais em razão de sua participação de produção de energia celular como ácido intermediário no Ciclo de Krebs (Anjos et al., 2020).

A reação do ácido DL-málico com a estrutura de óxido presente nas baterias de íon-lítio pode ser descrita da seguinte forma (Qiu et al., 2018):



Já em Xu et al. (2018), encontrou-se como parâmetros de lixiviação ideais a utilização de 1,2 mol.L⁻¹ de ácido DL-málico 1,5% do volume da solução de peróxido de hidrogênio, relação sólido/líquido de 40 g.L⁻¹, a 80 °C por 30 minutos. Durante as etapas de verificação das condições ideais, para concentrações molares superiores a 1,2 mol.L⁻¹ de ácido DL-málico, à temperatura de 80 °C, não se obteve significativos ganhos em relação aos rendimentos alcançados na recuperação dos metais. Analogamente, períodos superiores a 30 minutos não proporcionaram melhores taxas de recuperação, uma vez que o equilíbrio químico já haveria sido alcançado. Com esses parâmetros definidos relatou-se a recuperação de 98.9%, 94.3%, 95.1% e 96.4% em relação ao lítio, cobalto, níquel e manganês, respectivamente.

Similarmente aos demais estudos, visando alcançar o menor consumo energético, o menor uso de reagentes e a maior eficiência de lixiviação possível, no trabalho de Qiu et al. (2018) empregou-se 1,5 mol.L⁻¹ de ácido DL-málico com 2% do volume de solução de H₂O₂, a uma relação de 20 g.L⁻¹, durante 40 minutos à 90 °C. Obteve-se 93% e 94 % de eficiência nas recuperações de cobalto e lítio, respectivamente.

Já em Li et al. (2010), utilizando 1,5 M de ácido DL-málico e 2% de peróxido de hidrogênio, em uma proporção 20 g.L⁻¹, a 90° C por 40 min. A determinação dos parâmetros ótimos foram estudos a partir da análise de condutividade de soluções do

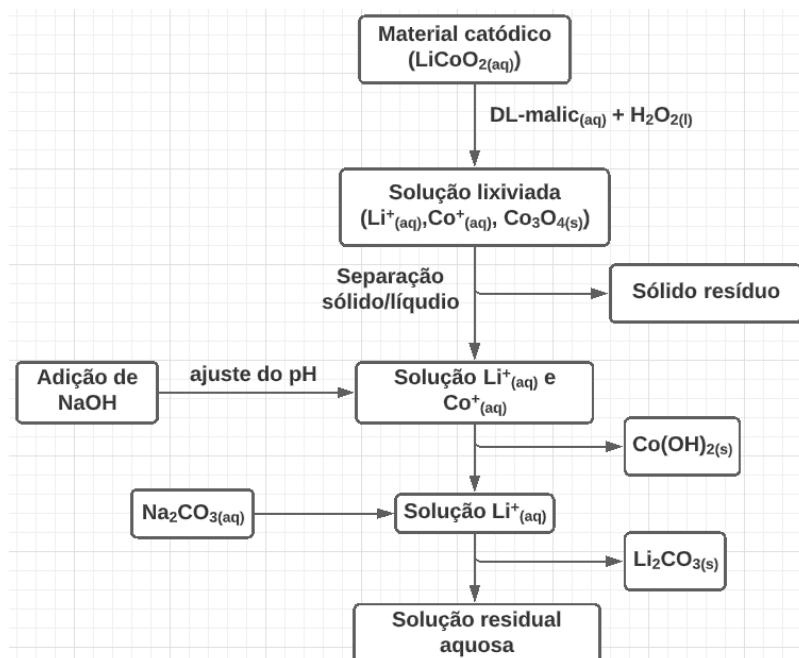
ácido a ser empregado na lixiviação, sendo fixado inicialmente a relação sólido/líquido igual a 20g.L^{-1} . Relatou-se uma recuperação de aproximadamente 93% e 94% de cobalto e lítio, respectivamente.

De acordo com Demarco (2019), podemos também esperar uma obtenção de aproximadamente 90% de eficiência na lixiviação de Li e Co a partir da utilização de solução de ácido DL-málico 2,0 M, com 6% do volume da solução de H_2O_2 seguindo relação sólido/líquido de 1:20 (g/mL), a 95°C por 1h.

Em Nayaka et al. (2016), com o intuito de reduzir a geração de poluição secundária, analisou-se mistura de ácido DL-málico e ácido ascórbico, sendo este último empregado como agente redutor. Neste experimento foi fixado inicialmente a concentração de ácido ascórbico em $0,02\text{ mol.L}^{-1}$, procurando-se a partir disso a concentração ideal do ácido DL-málico. Os parâmetros ótimos de lixiviação encontrados foram $0,4\text{ mol.L}^{-1}$ de ácido DL-málico, sendo a temperatura igual a 80°C durante 5 horas. Neste estudo foi possível dissolver mais de 95% de lítio e cobalto a partir das condições encontradas. Vale ressaltar que não foi informada a relação sólido/líquido ideal, mas a amostra de material catódico empregado foi de 0,2 g.

No trabalho de Jung et al. (2021) podemos observar uma proposição de rota hidrometalúrgica na qual se emprega precipitação seletiva através do ajuste de pH. Após a realização da lixiviação ácida, propõe-se alcalinizar a solução com o emprego de hidróxido de sódio de modo a precipitar o cobalto sob a forma de Co(OH)_2 , obtendo-se solução aquosa com íons Li^+ . Com isso, adiciona-se à baixas temperaturas (0°C) carbonato de sódio (NaCO_3) de modo a formar precipitado de carbonato de lítio.

Figura 9 - Ilustração adaptada da etapa de recuperação dos metais de interesse através do ácido DL-málico.



Fonte: Jung et al. (2021).

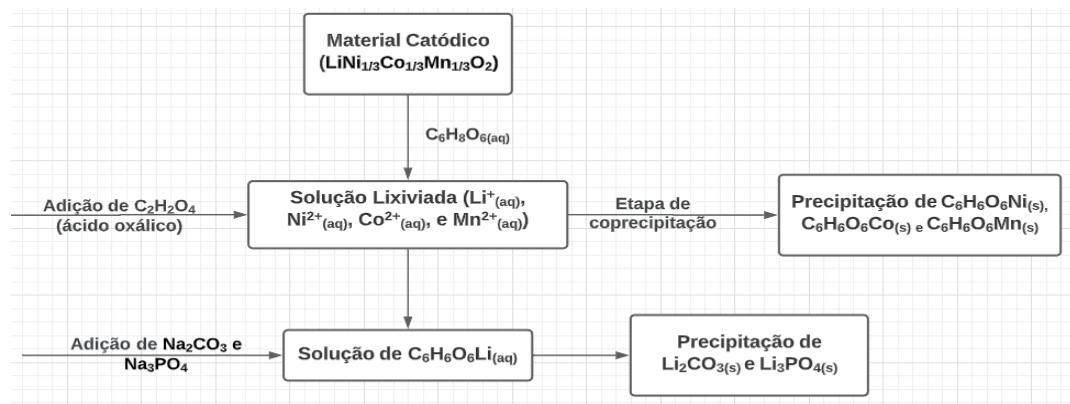
3.4 Ácido ascórbico

Conhecido popularmente como vitamina C, o ácido ascórbico desempenha importantes funções regulatórias no metabolismo humano sobretudo na biossíntese de colágeno, auxiliando na manutenção dos vasos sanguíneos, na cicatrização de feridas e na fotoproteção (Mandarim de lacerda & Cuzzi, 2003). É comumente encontrado na natureza em frutas, vegetais e legumes, sendo possível a sua síntese via reações de oxirredução da glicose denominadas de Síntese de Reichstein.

Em Li et al. (2012) empregou-se 1,25 M de ácido ascórbico a 70° C durante 20 min, a uma razão sólido-líquido de 25g/L. Durante a lixiviação do cátodo ativo LiCoO_2 observou-se a formação de $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{Li}_2$, a redução de Co^{3+} para Co^{2+} e a formação de $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{Co}$. Em razão do ácido ascórbico ser um bom lixiviante verde e conseguir desempenhar função redutora, não se empregou agentes redutores convencionais como o peróxido de hidrogênio para este processo. Obteve-se uma recuperação de aproximadamente 95% para o Co e 98% para o Li.

No trabalho de Refly et al. (2020) podemos verificar a mesma utilização de 1,25 M de ácido ascórbico empregada em Li et al. (2012), porém, empregando-se razão 20g/L em solução de 250 mL. Comparando-se os resultados de tal lixiviação à concentração de íons metálicos obtidos em solução de água régia, obteve-se uma recuperação de aproximadamente 75% de Li, 71% de Ni, 77% de Mn e 90% de Co. Ademais, com o intuito de se obter separadamente os metais através de precipitados, neste estudo adotou-se uma técnica de coprecipitação com o emprego de ácido oxálico. Desse modo, pode-se recuperar metais de interesse como Co, Ni e Mn, não sendo possível recuperar o Li em razão da formação de sal solúvel com oxalato. Visando recuperá-lo, sugeriu-se a adição de outros sais como bicarbonato de sódio e fosfato de sódio com o intuito de saturar a solução de lítio, possibilitando sua posterior remoção via adição de solvente.

Figura 10 - Ilustração adaptada da etapa de recuperação dos metais de interesse através do ácido DL-málico

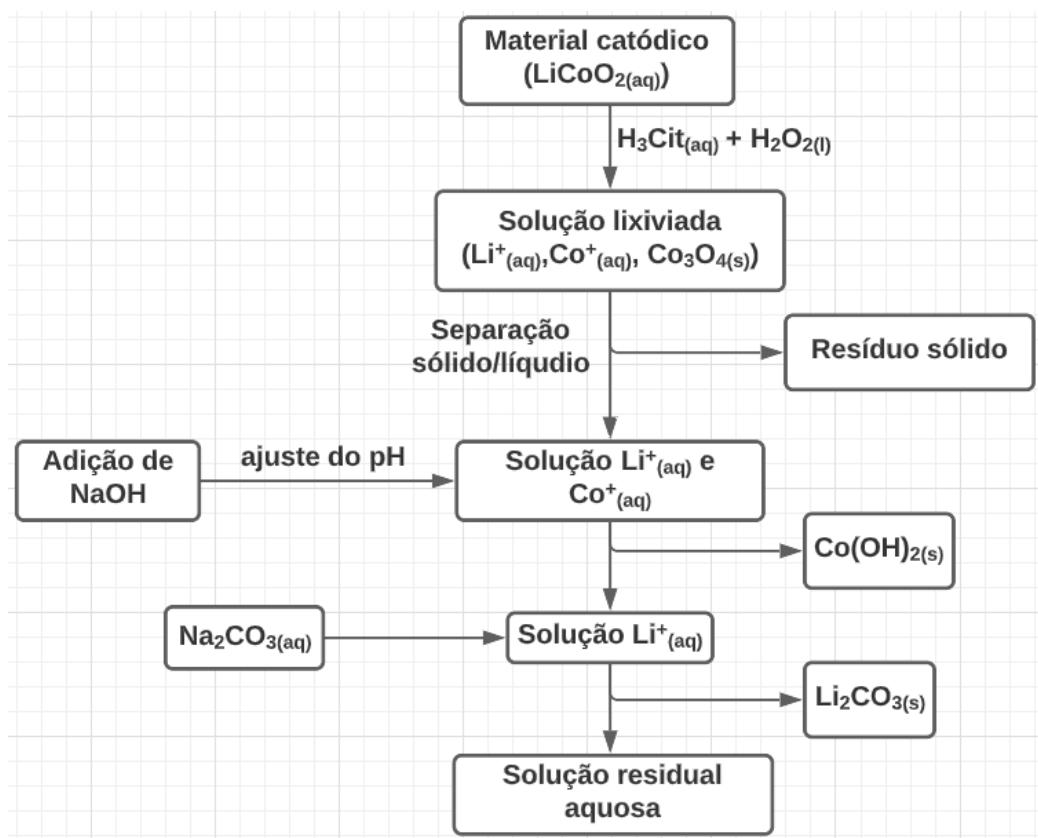


Fonte: Refly et al. (2020).

Já em Jung et al. (2021), analogamente às rotas descritas para os ácidos cítrico e DL-málico, sugeriu-se procedimento similar para o ácido ascórbico. Desse modo, após a

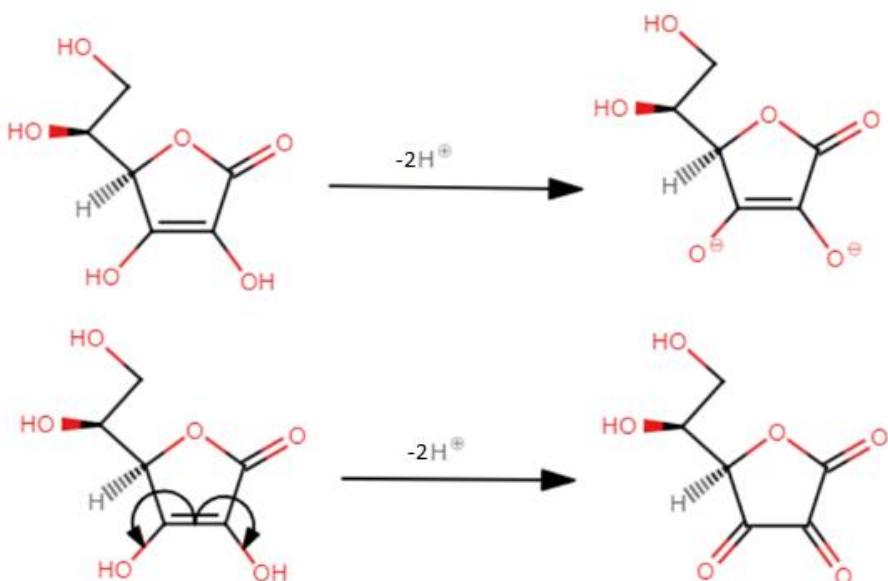
realização da lixiviação ácida, seria possível alcalinizar a solução com o emprego de hidróxido de sódio de modo a precipitar o cobalto sob a forma de Co(OH)_2 , obtendo-se solução aquosa com íons Li^+ . Novamente a baixas temperaturas (0°C), bastaria adicionar carbonato de sódio (NaCO_3) com o intuito de recuperar o lítio sob a forma de carbonato.

Figura 11 - Ilustração adaptada da etapa de recuperação dos metais de interesse através do ácido ascórbico



Fonte: Jung et al. (2021)

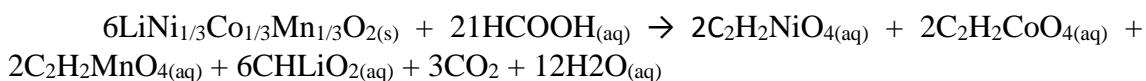
Figura 12 - Ilustração adaptada das possíveis funções desempenhadas pelo ácido ascórbico como ácido lixiviante ou agente redutor



Fonte: Li et al. (2012).

3.5 Ácido fórmico

O ácido fórmico ou o ácido metanoico é o ácido carboxílico mais simples que se pode ter. Apresenta como característica ser um líquido incolor à temperatura ambiente, apresentar cheiro irritante, possuir alta solubilidade em água e ponto de ebulição de 100,5°C. A reação do ácido fórmico com a estrutura de óxido presente nas baterias de íon-lítio pode ser descrita da seguinte forma (Gao et al., 2017):

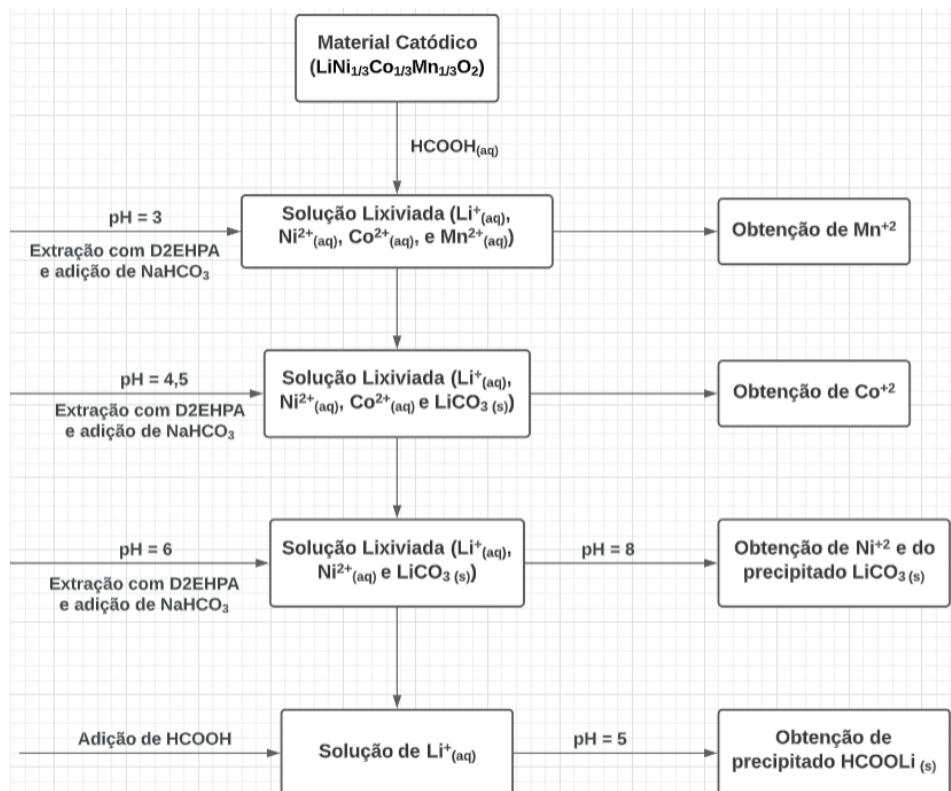


No estudo de Zeba et al. empregou-se ácido fórmico como agente lixiviante e redutor, evitando-se o uso de peróxido de hidrogênio para não lixiviar metais como alumínio e cobre. Adotou-se como parâmetros experimentais concentração molar do ácido a 10 mol.L⁻¹, razão sólido/líquido da solução com o cátodo a 50 g.L⁻¹, tempo de lixiviação de 5 horas, temperatura de 80 °C e rotação de 250 rpm.

De modo geral, na etapa de recuperação dos metais lixiviados, trabalhou-se com a diferença de solubilidade de acordo com o pH. Nesse sentido, variou-se o pH do líquor lixiviado de 3 a 8 empregando-se como solvente extrator D2EHPA 6% do volume do lixiviado à temperatura ambiente. Com isso, extraiu-se em pH = 3 com o solvente empregado íons Mn⁺², em pH = 4,5 íons Co⁺², em pH = 6 íons Ni⁺², restando um precipitado de carbonato de lítio (Li₂CO₃). De modo a maximizar a recuperação de lítio, após a obtenção do precipitado final por filtração, pode-se ainda adicionar à solução

aquosa residual ácido fórmico de modo a se obter precipitado de formato de lítio (HCOOLi).

Figura 13 - Ilustração adaptada da etapa de recuperação dos metais de interesse através do uso de ácido fórmico



Fonte: Zeba et al. (2022).

Na etapa de lixiviação, observou-se que em temperaturas inferiores a 60°C foi possível lixiviari 50% dos metais presentes no cátodo ativo, enquanto que a 80°C obteve-se aproximadamente 100% para todos os metais com exceção do cobalto que permaneceu 50% lixiviado, sendo necessário acrescentar H_2O_2 posteriormente para a lixiviação 100%. Já na etapa de precipitação dos metais pode-se recuperar a totalidade dos metais lixiviados.

Ademais, em Gao et al. (2017) empregou-se 2 mol. L^{-1} de ácido fórmico, a uma razão sólido/líquido de 50 g. L^{-1} , e volume de peróxido de hidrogênio igual a 6% da solução aquosa de H_2O_2 30% em massa. A partir desses dados, analisou-se as temperaturas ideias para a lixiviação de cada metal de interesse presente no cátodo das baterias lítio-íon, concluindo-se que para 60°C seria possível obter taxas de recuperação superiores a 80% a todos os metais de interesse após 10 minutos de lixiviação.

4. Conclusão

A reciclagem de resíduos eletroeletrônicos apresenta-se como um grave problema ao mundo contemporâneo, haja vista a enorme quantidade de resíduos anualmente descartados e os insuficientes processos de reciclagem empregados. Como processo sustentável alternativo aos tradicionais amplamente utilizados para a recuperação de metais de interesse em REEs, o presente trabalho abordou o emprego de rotas hidrometalúrgicas a partir do uso de ácidos orgânicos.

Desse modo, a utilização de ácidos orgânicos em etapas de lixiviação mostrou-se vantajosa uma vez que se evita a geração de poluentes secundários e de contaminação ambiental quando comparado ao uso de ácidos inorgânicos. Conforme constatado na literatura, pode-se verificar rendimentos elevados na recuperação de metais de alto valor agregado com o emprego de lixiviantes verdes (superiores a 90%), e em alguns estudos pode-se obter rendimentos superiores aos obtidos com o uso de ácidos inorgânicos sob mesmas condições experimentais.

Em relação às rotas hidrometalúrgicas discutidas, identificou-se como necessário uma etapa de descarregamento das baterias antecedendo as etapas de processamento mecânico de modo a se evitar riscos de explosões e danificação de aparelhos. A partir disso, realizando as etapas de processamento mecânico, seria possível isolar o cátodo ativo de LIBs para destiná-lo à etapa de lixiviação ácida.

De modo geral, para as etapas de lixiviação estudadas observou-se que as condições experimentais empregadas apresentaram certas similaridades entre si. A otimização dos parâmetros experimentais, nos diferentes estudos analisados, foi realizada com base no rendimento da recuperação dos metais de interesse. No entanto, com a revisão bibliográfica pode-se verificar uma faixa em torno de $0,4 - 4 \text{ mol.L}^{-1}$ para as concentrações molares dos lixiviantes verdes empregados, $10 - 50 \text{ g.L}^{-1}$ para as relações sólido/líquido estabelecidas entre a massa do material catódico e o volume da solução lixiviente, $60 - 90^\circ\text{C}$ para a temperatura de lixiviação, 0,5 – 5 horas de tempo de lixiviação, e a utilização de agentes redutores combinados à solução de ácido empregado em concentrações variadas.

Para cada um dos ácidos apresentados pode-se observar diferentes mecanismos para a lixiviação dos metais catódicos, seja em razão da formação de óxidos de baixa solubilidade, ou então em razão da baixa ionização dos ácidos orgânicos. Com isso, mostrou-se necessário a utilização de agentes extratantes para contribuir na recuperação de determinados metais, bem como, pode-se verificar técnicas de controle de pH para auxiliar na precipitação de óxidos dos metais de interesse.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almeida, J. (2017). *Universidade Federal Do Espírito Santo Centro De Ciências Exatas Programa De Pós-Graduação Em Química. Avaliação da composição química do material ativo do cátodo de baterias de íon-Lítio exauridas após lixiviação com ácido cítrico e análise por ICP OES Je.*

Anjos, S. S. N., Gonçalves, V. C. C. P. H., Braga, M., & Damaso, M. C. T. (2020). Análise patentométrica e bibliométrica de microrganismos- chave para produção de ácidos carboxílicos de relevância estratégica. *VI Encontro de Pesquisa e Inovação Da Embrapa Agroenergia*, 57–64. <https://www.embrapa.br/enpi/anais-todos>

BARCELOS, L. P. (2020). *Estudos sobre o reaproveitamento de baterias íon-lítio.*

Calçada, R. (2010). *Reciclagem de baterias de íons de lítio por processamento mecânico.*

Chen, X., Kang, D., Cao, L., Li, J., Zhou, T., & Ma, H. (2019). Separation and recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries: Simultaneous recovery of Li and Co in a single step. *Separation and Purification Technology*, 210(March 2018), 690–697. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.072>

Chen, X., & Zhou, T. (2014). Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. *Waste Management and Research*, 32(11), 1083–1093. <https://doi.org/10.1177/0734242X14557380>

Cheng, Q. (2018). Effect of Different Reductants on Leaching Lithium and Cobalt from Lithium Ion Batteries in Tartaric Acid Solution. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 192(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/192/1/012007>

Costa, A. (2015). *Obtenção de solução concentrada em lítio e cobalto a partir de baterias de íons de lítio através da combinação de processos hidrometalúrgicos de baixo impacto ambiental.* 1, 105–112.

Demarco, J. (2019). *Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Agrícola Santa Maria , RS.*

Forti, V., Baldé, C. P., Kuehr, R., & Bel, G. (2020). *The Global E-waste Monitor 2020* (Issue July). <http://ewastemonitor.info/>

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. *Environmental Science and Technology*, 51(3), 1662–1669. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03320>

Giese, E. C. (2020). Os desafios da biometalurgia frente ao crescimento das minas urbanas. In *Avaliação de risco à saúde humana: conceitos e metodologia 1.*

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

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

Jung, J. C. Y., Sui, P. C., & Zhang, J. (2021). A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments. *Journal of Energy Storage*, 35(October 2020), 102217. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102217>

Kanno, R. (2021). *Recuperação Cruzada De Metais A Partir De Resíduos Provenientes De Eletroeletrônicos E Da Galvanização A Fogo.*

Li, L., Ge, J., Wu, F., Chen, R., Chen, S., & Wu, B. (2010). *Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant.* 176, 288–293. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.026>

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

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. *Journal of Power Sources*, 262, 380–385. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.013>

Liang, Z., Cai, C., Peng, G., Hu, J., Hou, H., Liu, B., Liang, S., Xiao, K., Yuan, S., & Yang, J. (2021). Hydrometallurgical Recovery of Spent Lithium Ion Batteries: Environmental Strategies and Sustainability Evaluation. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 9(17), 5750–5767. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00942>

Mandarim de lacerda, C. A., & Cuzzi, T. (2003). *Vitamina C **. 78(3), 265–274.

Meshram, P., Mishra, A., Abhilash, & Sahu, R. (2020). Environmental impact of spent lithium ion batteries and green recycling perspectives by organic acids – A review. *Chemosphere*, 242, 125291. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125291>

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*, 161, 54–57. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.026>

Passos, R. C., & Macário, P. F. (2016). *Perigos Relacionados ao Transporte de Baterias de Metal e Íons de Lítio em Aeronaves de Passageiros e de Carga Dangers Related to the Transport of Metal and Lithium Ion Batteries in Passenger and Cargo Aircraft.* 8, 149–160.

Pimentel, M. B. C., Ramirez-quintero, D. A., & Bezana, T. B. (2020). *The structure and challenges of the national E-waste Reverse Logistics System to be implemented in Brazil , according to electrical electronic sector agreement signed in October of 2019 E-waste reverse logistic system in Brazil.* 377–384.

Qiu, T., Zhou, T., Sun, C., Xu, L., & Chen, X. (2018). Sustainable recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries using DL-malic acid: Leaching and kinetics aspect. *Waste Management and Research*, 36(2), 113–120. <https://doi.org/10.1177/0734242X17744273>

Quintero, D. A. R. (2021). *A lixiviação verde na recuperação de elementos valiosos das baterias de íon lítio.*

RAMUNNO, F. A. L. (2015). *Estudo cinético da lixiviação de metais de placas de circuito impresso obsoletas.*

Refly, S., Floweri, O., Mayangsari, T. R., Sumboja, A., Santosa, S. P., Ogi, T., & Iskandar, F. (2020). Regeneration of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂cathode active materials from end-of-life lithium-ion batteries through ascorbic acid leaching and oxalic acid

coprecipitation processes. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(43), 16104–16114. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01006>

Sanches, B. B. (2018). *DESAFIOS DA RECICLAGEM DE RESÍDUOS ELETROELETRÔNICOS E SUAS IMPLICAÇÕES NA LOGÍSTICA REVERSA.*

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

Urias, P. M. (2017). *Processos de recuperação de cobalto e de lítio de baterias de íons de lítio.* 11, 72. <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/26167/1/ProcessosRecuperaçãoCobalto.pdf>

Yamane, L. H. (2012). Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso de Computadores Obsoletos Através de Processo Biohidrometalúrgico. *Escola Politécnica Da Universidade de São Paulo, São Paulo*, 128.

Zeba, G. T. C., Paulino, J. F., & Afonso, J. C. (2022). Recovery of metals from electroactive components of spent Li-ion batteries after leaching with formic acid. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 39(1), 147–158. <https://doi.org/10.1007/s43153-021-00095-5>

Zhao, J., Zhang, B., Xie, H., Qu, J., Qu, X., Xing, P., & Yin, H. (2019). Lithium-Ion Battery Cathodes Using Ethanol As the Reducing. *Environmental Research*, 108803. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108803>