

RECUPERAÇÃO DE METAIS DE PILHAS ESGOTADAS POR LIXIVIAÇÃO EMPREGANDO ÁCIDOS ORGÂNICOS

RECOVERY OF METALS FROM SPENT BATTERIES BY LEACHING USING ORGANIC ACIDS

Julia Baroni dos Santos

Aluna de Graduação de Ciências Biológicas, 7º período
Universidade Estadual do Rio de Janeiro
Período PIBITI/CETEM: 09/25 a 08/26
baronijulia.bj@gmail.com

Flávio de Almeida Lemos

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.
mdourado@cetem.gov.br

Judith Liliana Solórzano Lemos

Coorientador, Engenheira Química, D.Sc.
liliana.lemos@gmail.com

RESUMO

O aumento da geração de pilhas exauridas tem estimulado o desenvolvimento de processos para a recuperação de manganês e zinco. Neste trabalho, avaliou-se a lixiviação da black mass de pilhas zinco-carbono, alcalinas e baterias descartadas utilizando ácidos cítrico, láctico e sulfúrico. Os ácidos orgânicos apresentaram comportamento semelhante na recuperação de Mn, com valores entre 14,27 e 18,95%, enquanto o ácido sulfúrico proporcionou as maiores recuperações de Zn, entre 88,98 e 96,63%. A adição de H₂O₂ ao sistema com ácido cítrico aumentou a recuperação de Mn para até 71,17% e a de Zn para até 67,66%. Entretanto, a dissolução de Fe alcançou 83,63% em uma das amostras, indicando redução da seletividade. Os resultados demonstram que o desempenho da lixiviação depende do tipo de pilha, do agente lixiviante e da presença de H₂O₂.

Palavras-chave: Pilhas exauridas; black mass; lixiviação; ácidos orgânicos; manganês; zinco.

ABSTRACT

The increasing generation of spent batteries has stimulated the development of processes for manganese and zinc recovery. This study evaluated the leaching of black mass obtained from spent zinc-carbon batteries, alkaline batteries, and other discarded batteries using citric, lactic, and sulfuric acids. The organic acids showed similar behavior in Mn recovery, with values ranging from 14.27 to 18.95%, whereas sulfuric acid provided the highest Zn recoveries, ranging from 88.98 to 96.63%. The addition of H₂O₂ to the citric acid system increased Mn recovery to as much as 71.17% and Zn recovery to as much as 67.66%. However, Fe dissolution reached 83.63% in one of the samples, indicating reduced selectivity. The results demonstrate that leaching performance depends on the type of battery, the leaching agent, and the presence of H₂O₂.

Keywords: Spent batteries; black mass; leaching; organic acids; manganese; zinc.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento acelerado da produção e do consumo de equipamentos eletroeletrônicos tem contribuído para o aumento expressivo da geração de resíduos sólidos contendo metais de interesse econômico, como manganês, zinco e ferro. De acordo com o Global E-waste Monitor 2024, aproximadamente 62 milhões de toneladas de resíduos eletroeletrônicos foram geradas mundialmente em 2022, com projeção de crescimento contínuo nas próximas décadas. Entretanto, menos de um quarto desse volume foi destinado à coleta e à reciclagem formal (BALDÉ et al., 2024). Nesse contexto, destacam-se as pilhas alcalinas e zinco-carbono, cuja disposição inadequada pode favorecer a liberação de seus constituintes para o solo e os corpos hídricos, comprometendo a qualidade ambiental e podendo causar efeitos adversos aos ecossistemas e à biodiversidade.

No caso das pilhas esgotadas, a recuperação de manganês e zinco apresenta relevância tanto ambiental quanto econômica, uma vez que esses metais podem ser reinseridos em cadeias produtivas, contribuindo para a redução da demanda por recursos minerais primários e para uma gestão mais sustentável desses resíduos (SADEGHI; AFONSO; VEIT, 2020).

Entre as tecnologias empregadas para a recuperação desses metais, os processos hidrometalúrgicos destacam-se pela possibilidade de alcançar elevadas taxas de extração e, em determinadas condições, apresentar menor demanda energética quando comparados às rotas pirometalúrgicas. Nos últimos anos, a lixiviação empregando ácidos orgânicos tem recebido crescente atenção devido à possibilidade de utilização de reagentes de menor toxicidade e potencialmente biodegradáveis, constituindo uma alternativa de interesse no desenvolvimento de processos alinhados aos princípios da química verde e da economia circular (GHASEMI et al., 2023). Entre esses reagentes, o ácido cítrico destaca-se por sua capacidade de complexação de íons metálicos, característica que pode favorecer a solubilização de metais como manganês, zinco e ferro presentes em pilhas esgotadas (MARTINS et al., 2023). Dessa forma, sua utilização tem sido investigada como alternativa aos sistemas convencionais de lixiviação baseados em ácidos minerais.

2. OBJETIVOS

Avaliar a recuperação de manganês e zinco presentes na black mass de diferentes tipos de pilhas esgotadas por lixiviação com ácidos cítrico, láctico e sulfúrico, bem como investigar o efeito da adição de peróxido de hidrogênio ao sistema com ácido cítrico sobre a recuperação de Mn e Zn e a dissolução de Fe.

3. METODOLOGIA

Foram utilizadas amostras de pilhas alcalinas, zinco-carbono e baterias descartadas, submetidas à desmontagem mecânica para obtenção da massa preta. O material foi seco, triturado e homogeneizado e, posteriormente, submetido aos ensaios de lixiviação, utilizando como agentes lixiviantes soluções de ácido cítrico e ácido láctico, ambas na concentração de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Os ensaios foram realizados a 80°C , durante 4 horas, com aquecimento em plataformas IKA C-MAG HP 7 e agitação mecânica utilizando agitador mecânico digital RW20, com capacidade de 20 L, da IKA. Após a lixiviação, o líquido foi separado do resíduo sólido. O líquido foi analisado por espectrometria de absorção atômica (AAS) para determinação das concentrações metálicas, enquanto o resíduo sólido foi caracterizado por fluorescência de raios X (FRX), permitindo avaliar sua composição elementar.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Lixiviações Atmosféricas

Os resultados apresentados na Tabela 1 evidenciam que a eficiência de lixiviação foi influenciada pelo tipo de agente lixiviante e pelo metal considerado. Para o manganês, os ácidos orgânicos apresentaram desempenho superior ao ácido sulfúrico. As recuperações obtidas com ácido cítrico variaram entre 14,4 e 18,95%, enquanto, para o ácido lático, foram observados valores entre 14,27 e 18,47%. Em contraste, o ácido sulfúrico apresentou recuperações de Mn inferiores a 10%, variando de 8,74 a 9,21%. Esses resultados indicam comportamento relativamente semelhante entre os ácidos cítrico e lático para a solubilização do manganês nas diferentes amostras avaliadas.

Para o zinco, entretanto, observou-se comportamento distinto. O ácido sulfúrico apresentou recuperações substancialmente superiores às obtidas com os ácidos orgânicos, alcançando 96,51% e 96,63% para as pilhas zinco-carbono e alcalina, respectivamente, e 88,98% para a bateria. Entre os ácidos orgânicos, as recuperações de Zn foram consideravelmente menores e mais dependentes do tipo de amostra. O ácido cítrico apresentou recuperações entre 4,99 e 21,38%, enquanto o ácido lático resultou em valores entre 8,25 e 22,8%. Destaca-se que, para a bateria, o ácido cítrico apresentou recuperação de Zn superior à obtida com ácido lático, enquanto comportamento inverso foi observado para as pilhas zinco-carbono e alcalina.

Tabela 1: Recuperações de Mn e Zn de *black mass* de diferentes pilhas.

Lixiviante	Ácido Cítrico (C ₆ H ₈ O ₇)		Ácido Lático (C ₃ H ₆ O ₃)		Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	
Tipo de Pilha	Recuperações (%)					
	Mn	Zn	Mn	Zn	Mn	Zn
Zinco-carbono	18,95	4,99	18,47	22,8	8,81	96,51
Alcalina	14,4	5,67	16,76	12,53	8,74	96,63
Bateria	18,34	21,38	14,27	8,25	9,21	88,98

Os resultados mostram que as concentrações de manganês nos licores foram, de maneira geral, superiores às de zinco para todos os sistemas avaliados. Na lixiviação com ácido cítrico, as concentrações de Mn variaram de 10.705 a 24.973 mg L⁻¹, sendo o maior valor observado para a amostra de bateria. Com ácido lático, foram obtidas concentrações entre 12.660 e 14.253 mg L⁻¹, indicando menor variação em função do tipo de amostra. Por sua vez, o ácido sulfúrico proporcionou concentrações de Mn entre 15.580 e 21.313 mg L⁻¹, com valores mais elevados para as pilhas zinco-carbono e alcalina.

Para o zinco, as concentrações foram consideravelmente inferiores às de manganês, variando de 590 a 6.285 mg L⁻¹. O maior valor foi obtido para a pilha alcalina lixiviada com ácido lático (6.285 mg L⁻¹), enquanto a menor concentração foi observada para essa mesma amostra quando empregado ácido cítrico (590 mg L⁻¹). Nos ensaios com ácido sulfúrico, as concentrações de Zn variaram entre 1.102 e 3.894 mg L⁻¹, sendo o maior valor obtido para a pilha zinco-carbono.

Tabela 2: Concentrações de Mn e Zn nos licores de lixiviação.

Lixivante	Ácido Cítrico (C ₆ H ₈ O ₇)		Ácido Lático (C ₃ H ₆ O ₃)		Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	
Tipo de Pilha	Concentrações (mg L ⁻¹)					
	Mn	Zn	Mn	Zn	Mn	Zn
Zinco-carbono	10.705	1.272	14.253	1.747	21.313	3.894
Alcalina	16.138	590	12.660	6.285	21.155	3.467
Bateria	24.973	2.297	13.010	1.146	15.580	1.102

4.2. Lixiviação com Ácido Cítrico na Presença de Peróxido de Hidrogênio

Os resultados apresentados na Tabela 3 mostram que a lixiviação empregando ácido cítrico na presença de peróxido de hidrogênio proporcionou aumento nas recuperações de manganês e zinco, embora com comportamento dependente da composição da amostra. Para o Mn, a maior recuperação foi obtida para a pilha zinco-carbono (71,17%), enquanto as pilhas alcalina e bateria apresentaram recuperações de 42,55% e 44,49%, respectivamente. Para o Zn, a maior recuperação foi observada na pilha alcalina (67,66%), seguida pela bateria (38,47%) e pela pilha zinco-carbono (31,71%).

O aumento da recuperação de Mn na presença de H₂O₂ pode estar associado à ação redutora do peróxido sobre espécies de Mn em estados de oxidação mais elevados, favorecendo sua conversão para Mn²⁺, que apresenta maior solubilidade no meio ácido e pode ser estabilizado pela complexação com espécies citrato. Dessa forma, o sistema ácido cítrico–H₂O₂ mostrou-se particularmente eficiente para a recuperação de Mn da pilha zinco-carbono e de Zn da pilha alcalina. Entretanto, a elevada dissolução de Fe observada em algumas amostras indica que a otimização das condições de lixiviação deve considerar não apenas as recuperações de Mn e Zn, mas também a seletividade em relação ao Fe, especialmente visando às etapas posteriores de purificação do licor.

Tabela 3: Recuperação de Mn, Zn e Fe de pilhas exauridas por lixiviação com ácido cítrico na presença de H₂O₂.

Tipo de pilha	Recuperações (%)		
	Mn	Zn	Fe
Zinco-carbono	71,17	31,71	0
Alcalina	42,55	67,66	83,63
Bateria	44,49	38,47	56,27

5. CONCLUSÕES

Os ácidos cítrico e lático apresentaram comportamento semelhante na recuperação de Mn, enquanto a recuperação de Zn foi mais influenciada pelo tipo de pilha e pelo agente lixivante. O H₂SO₄ proporcionou as maiores recuperações de Zn, entre 89 e 97%, mas apresentou recuperações de Mn inferiores a 10%.

A adição de H₂O₂ ao sistema com ácido cítrico aumentou expressivamente a recuperação de Mn, alcançando 71,17% para a pilha zinco-carbono, e de Zn, atingindo 67,66% para a pilha alcalina. Entretanto, a elevada dissolução de Fe observada nas amostras alcalina e de bateria indica redução da seletividade do sistema e possível aumento da complexidade das etapas posteriores de purificação.

Desta forma, o sistema ácido cítrico–H₂O₂ apresenta potencial para a recuperação desses metais, mas suas condições operacionais devem ser otimizadas considerando simultaneamente recuperação, seletividade, consumo de reagentes e geração de efluentes.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Flávio de Almeida Lemos e Judith Liliana Solórzano Lemos pelo apoio e orientação ao longo deste trabalho; à equipe do CETEM pela ajuda; e ao CNPq pela concessão da bolsa de iniciação tecnológica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALDÉ, C. P. et al. Global E-waste Monitor 2024. Geneva: ITU; UNITAR, 2024.

GHASEMI, M. et al. Bioleaching metal-bearing wastes and by-products for resource recovery: a review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 21, p. 3329-3350, 2023.

INTERGOVERNMENTAL SCIENCE-POLICY PLATFORM ON BIODIVERSITY AND ECOSYSTEM SERVICES (IPBES). Global assessment report on biodiversity and ecosystem services. Bonn: IPBES Secretariat, 2019.

MARTINS, L. S.; ROVANI, S.; BOTELHO JUNIOR, A. B.; ESPINOSA, D. C. R. Sustainable approach for critical metals recovery through hydrometallurgical processing of spent batteries using organic acids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 62, n. 44, p. 18672-18682, 2023.

SADEGHI, S. M.; AFONSO, J. C.; VEIT, H. M. A critical updated review of the hydrometallurgical routes for recycling zinc and manganese from spent zinc-based batteries. *Waste Management*, v. 113, p. 342-350, 2020.