



# COMPARAÇÃO DE DOIS TIPOS DE DIGESTÕES AO AVALIAR TEORES DE MANGANÊS EM PILHAS DESCARTADAS DO TIPO ÍON-LÍTIO

V. M. DE PAULA<sup>1</sup>, J. G. SILVA<sup>1</sup> e M. M. DE RESENDE<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química.

**RESUMO** – O manganês é o quarto metal mais aplicável industrialmente. Caracterizado como um metal pesado, o manganês é tóxico em certas concentrações, se descartado de forma incorreta. Sendo o elemento químico de maior representatividade em pilhas do tipo moeda de íon-lítio, maneiras de realizar sua reutilização são de suma importância. Neste trabalho objetivou-se avaliar duas metodologias de digestão para recuperação do manganês proveniente de baterias íon-lítio vindas de dois locais de consumo distintos. A digestão nítrico-perclórica obteve melhores resultados quando comparado à digestão de água-régia, assim como os teores de manganês foram maiores para pilhas recolhidas em lojas, quando comparados a locais não licenciados.

## 1. INTRODUÇÃO

Como matéria-prima metalúrgica e química, o manganês é um recurso estratégico significativo (Chen et al., 2018). O manganês é encontrado na natureza combinado com outros elementos, formando minerais, na sua maioria, óxidos. Embora esteja amplamente disperso nas rochas, não há conhecimento de sua ocorrência na forma metálica. São conhecidos mais de cem minerais de manganês; entretanto, pouco mais de uma dezena, constituem minerais de minério. De um modo geral, eles ocorrem na natureza nas formas de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos (Harold e Taylor, 1994).

O manganês (Mn) como o quarto metal mais aplicável industrialmente gera uma extensiva quantidade de resíduos metálicos, o que não só leva à perda de metais preciosos, mas também resulta em toxicidade. Globalmente, cerca de 7 milhões de toneladas de minério de alta qualidade são produzidos, enquanto 8 milhões de toneladas de ligas de manganês são produzidas anualmente. Portanto, é de extrema importância recuperar e reciclar o Mn proveniente de vários resíduos (Bal et al., 2019). Este metal é tóxico em certas concentrações, se descartado de forma incorreta. Exposições prolongadas a compostos de manganês inalados ou por via oral, pode causar efeitos adversos nos sistemas nervoso, respiratório e outros (Lan et al., 2019).

As baterias podem ter diferentes formas cilíndricas, prismáticas, botão ou moeda. As baterias de moeda são aquelas cujo diâmetro é maior que sua altura. Eles são pequenos, baixo perfil e bateria leve (Pistoia, 2005) e são projetados para maximizar a densidade de energia. As baterias do tipo moeda são aplicadas principalmente em aplicações de baixa potência, como relógios de pulso, câmeras, calculadoras, termômetros, jogos eletrônicos, equipamentos



médicos, dispositivos de segurança, transmissores e aparelhos sem fio que consomem pouca energia (Dell, 2000; Pistoia, 2005).

O descarte de baterias usadas causa o enriquecimento de lixiviados com Mn em até 12 vezes (Karnchanawong e Limpiteeprakan, 2009). Se esses tipos de materiais forem incinerados a presença de Hg, Pb e Cd nas baterias provoca grave poluição do ar (Recknagel et al., 2009), assim, o descarte de qualquer tipo de bateria usada produz impactos negativos na saúde humana e no meio ambiente (Biswas et al., 2015).

Atualmente, as pilhas de íon-lítio do tipo moeda são as mais utilizadas atualmente porque sua capacidade de armazenamento é o dobro da bateria de Níquel-Hidreto Metálico e três vezes mais que a da bateria de Níquel-Cádmio. Além de não viciarem, as baterias de Lítio-Íon são mais leves que as outras (Maria et al., 2012).

Visando a reutilização dos resíduos de pilhas do tipo íon-lítio, tem-se a necessidade de realizar ensaios de digestão para obter concentrações que mais se aproximem das informações referentes às composições informadas pelos fabricantes, visto que o teor de manganês neste tipo de pilha varia entre 12 a 50% (Renata SA, 2017). Apesar de ter o manganês como o elemento de maior concentração, estas baterias não levam seu nome devido ao lítio possuir maior condutividade elétrica. Em estudo sobre a digestão de resíduos orgânicos diversos, Boeira et al. testaram diferentes massas de amostra (50, 100 e 200 mg) e métodos de digestão (nítrico-perclórica; água-régia e ácido sulfúrico +  $H_2O_2$ ) e verificaram que a massa de 200 mg com ácido sulfúrico recuperou maiores teores de Ca, Mg e K.

Neste estudo objetivou-se avaliar dois diferentes métodos de digestão (água-régia e nítrico-perclórica) e compará-los, visando à recuperação e posterior reutilização do manganês, além de analisar a provável diferença de qualidade entre as baterias provenientes de dois locais distintos. Esperam-se dados que possam demonstrar qual das duas metodologias resulta em teores de manganês presentes em resíduos de pilhas do tipo íon-lítio que mais se assemelham aos dados dos fabricantes.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram recolhidos resíduos de pilhas íon-lítio do tipo moeda em relojoarias e em lojas não licenciadas (camelódromos) da cidade de Uberlândia- MG, provenientes de diferentes fabricantes. Devido a provável diferença entre os materiais dos dois locais de venda, viu-se a necessidade de caracterizá-las como amostras diferentes. Utilizando ferramentas simples como alicates e morsa, todo o material interno das pilhas foi retirado para posterior digestão.

Foram realizadas duas metodologias distintas, a fim de avaliar o método mais eficaz para caracterizar as amostras. A primeira metodologia utilizada para extrair os componentes do pó das baterias foi a digestão com água-régia, conforme escrito por Arshadi e Mousavi (2015) e Granata et al. (2012) com modificações.

Foram utilizadas 1000 mg para cada amostra (relojoaria e camelódromo), que foram dissolvidas com 40 mL de solução de água-régia (ácido clorídrico/ácido nítrico, 3:1, v/v) em balão de fundo redondo de três bocas de 100 mL sob uma manta de aquecimento. No sistema ainda foram acoplados um termômetro para controlar a temperatura pré-estabelecida de 90°C,

um agitador mecânico da marca Ika no modelo RW20 para manter em agitação constante a 320 rpm em média e um condensador para evitar a evaporação da solução ácida, diminuindo a variação na relação sólido/líquido, além de diminuir os riscos de intoxicação. A Figura 1 ilustra o ensaio de digestão de água-régia.

Figura 1: Configuração dos aparatos utilizados na digestão de água-régia.



Fonte: Autores.

Os ensaios utilizando a digestão de água-régia foram realizados durante duas horas e meia para ambas as amostras. Após o resfriamento da solução, as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo e armazenado a 4°C. Antes de serem analisadas no equipamento de Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (EEAC) da marca Shimadzu modelo AA-7000 Series para determinar as concentrações de manganês, todas as amostras foram diluídas em água destilada e os pHs corrigidos para entre 4,0 e 5,0 para não danificar o aparelho, NaOH de 1,0 e 0,25 molar foi utilizado para a correção.

A segunda metodologia empregada foi da digestão nítrico-perclórica segundo Melo e Silva (2008). Realizou-se a digestão em bloco digestor e foram digeridas duas massas de amostras (100 e 200 mg). Primeiramente foram adicionados 6 mL de ácido nítrico nas amostras, que permaneceram em repouso por 16 horas. A seguir, iniciou-se a digestão, elevando a temperatura gradativamente á 140°C. A metodologia orientava a deixar em digestão até que as amostras estivessem claras e que sobrasse apenas 1 mL de ácido, porém, como o pó das baterias não clareavam, seguiu-se para a próxima etapa da metodologia após 7 horas de digestão.

Em seguida, após os blocos estarem na temperatura ambiente, adicionou-se 14 mL de ácido clorídrico e elevou-se a temperatura a 190°C, deixando a digestão ocorrer por mais 5 horas. Por fim, todas as amostras foram diluídas, filtradas, e tiveram seu pH corrigido para que pudessem ser analisadas no equipamento de Espectrometria de Absorção Atômica em Chama, como na primeira metodologia.

### 3. DISCUSSÃO E RESULTADOS

Os experimentos visaram comparar dois métodos distintos de digestão para obtenção da concentração de manganês em baterias já utilizadas do tipo íon-lítio, avaliou-se a metodologia que apresentou resultados mais próximos ao que os fabricantes informam. Nas Tabelas 1 e 2 encontram-se as proporções de manganês presentes em diferentes massas digeridas nas duas metodologias avaliadas. Para obter os valores encontrados, utilizou-se a Equação 1.

$$\text{Quantidade do metal na amostra (\%)} = C \frac{(mg/L) \cdot V(L)}{m(mg)} \times 100 \quad (1)$$

Tabela 1: Proporção de Manganês nas pilhas provenientes de lojas não licenciadas a partir das concentrações obtidas no aparelho EEAC nos dois tipos de digestões.

Pilhas provenientes de lojas não licenciadas		
Digestão	Massa (mg)	Porcentagem Mn (%)
Água-régia	1000	0,40%
Nítrico-perclórica	100	8,78%
	200	7,94%

Tabela 2: Proporção de Manganês nas pilhas provenientes de relojoarias a partir das concentrações obtidas no aparelho EEAC nos dois tipos de digestões.

Pilhas provenientes de relojoarias		
Digestão	Massa (mg)	Porcentagem Mn (%)
Água-régia	1000	0,83%
Nítrico-perclórica	100	12,28%
	200	16,33%

Embora em ambas as digestões realizadas em nenhum momento as amostras apresentarem coloração transparente, indicando que ainda havia sinal do material do pó das baterias, houve significativa diferença entre as digestões analisadas. Para todos os ensaios as porcentagens obtidas na digestão nítrico-perclórica foram maiores que na digestão de água-régia. Quando comparadas as pilhas vindas de relojoarias, as pilhas provenientes de lojas não licenciadas apresentaram proporções de Manganês menores em todos os ensaios, independente da digestão utilizada.

## 4. CONCLUSÕES

As digestões empregadas no estudo obtiveram valores de concentrações de manganês muito distintos, em que a digestão nítrico-perclórica obteve melhores resultados que a digestão de água régia. Além de se aproximar mais aos dados informados pelos fabricantes das pilhas do tipo íon-lítio, que delimitam a proporção de manganês no material interno das baterias de 12 a 50%, a digestão nítrico-perclórica resultou em amostras finais mais claras, mesmo não estando totalmente clarificadas.

Os melhores resultados foram obtidos de baterias provenientes de relojoarias, independente da digestão empregada, realçando a provável diferença de qualidade das pilhas



entre locais licenciados e não licenciados. Assim como mencionado por Melo e Silva (2008), a digestão nítrico-perclórica, quando se utiliza a massa de 200 mg de amostra, é a que propicia maiores teores do composto analisado, no caso do presente trabalho, o manganês.

## 5. REFERÊNCIAS

ARSHADI, M., MOUSAVI, S.M. Multi-objective optimization of heavy metals bioleaching from discarded mobile phone PCBs: Simultaneous Cu and Ni recovery using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Separation and Purification Technology* 147 210–219, 2015.

BAL, B., GHOSH, S., PRASAD DAS, A. Recuperação microbiana e reciclagem de resíduos de manganês e sua futura aplicação: uma revisão. *Geomicrobiology Journal*, 36, 2019.

BISWAS, R. K., KARMAKAR, A. K., KUMAR, S. L. Recovery of manganese and zinc from spent Zn–C cell powder: Experimental design of leaching by sulfuric acid solution containing glucose, 2015.

BOEIRA, R. C.; MAXIMILIANO, V. C. B.; FAY, E. F.; SOUZA, M. D.; MORAES. Comparação de métodos para determinação de cálcio, magnésio e potássio em resíduos agropecuários. *Congresso brasileiro de ciência e tecnologia em resíduos e desenvolvimento sustentável*, 2004.

CHEN, W., LI, G.D., ALLEN, P., LI, Y.Z., LIAO, L., WANG, H.X., WAN, J.Y., LIANG, Z., CHEN, G.X., ZHANG, H., WANG, J.Y., CUI, Y. A manganese–hydrogen battery with potential for grid-scale energy storage. *Nat. Energy* 3 (5), 428–435, 2018.

DELL, R.M. Batteries: fifty years of materials development. *Solid State Ionics* 134, 139e158, 2000.

GRANATA, G., MOSCARDINI, E., PAGNANELLI, F., TRABUCCO, F., TORO, L. Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations. *Journal of Power Sources* 206, 2012.

HAROLD A., TAYLOR JR. Manganese minerals. In: *Industrial Minerals and Rocks*, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 1196p., p. 655-660, 1994.

KARNCHANAWONG, S., LIMPITEEPRAKAN, P. Evaluation of heavy metal leaching from spent household batteries disposed in municipal solid waste. *Waste Manage.* 29, 550–558, 2009.

LAN, J.; SUN, Y.; GUO, L.; LI, Z.; DU, D.; TIAN, C.; ZHANG, T.C. Um novo método para recuperar amônia, manganês e sulfato de resíduos de manganês eletrolítico por bio-lixiviação, *Journal of Cleaner Production*, 223, 20, 499-507, 2019.



MARIA, L.; DE OLIVEIRA, R.; FLORIANO, G. H. F. Análise da Viabilidade Técnica e Econômica das Baterias Lítio-Ar, 2012.

MELO, L. C. A., SILVA, C. A. Influência de métodos de digestão e massa de amostra na recuperação de nutrientes em resíduos orgânicos. Química Nova, Vol. 31, No. 3, 556-561, 2008.

PISTOIA, G. Batteries for Portable Devides. Elsevier, 2005.

RECKNAGEL, S., RICHTER, A., RICHTER, S. Investigation on the heavy metal content of zinc-carbon and alkaline manganese dry cells. Waste Manage. 29, 1213– 1217, 2009.

RENATA SA. Article Safety Data Sheet - Lithium Batteries Version: Page 2 of 18, 2017.

URIAS, P. M. Processos de recuperação de cobalto e de lítio de baterias de íons de lítio. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, 2017.