

# RECUPERAÇÃO DE COBALTO A PARTIR DE SOLUÇÕES LIXIVIADAS DE BATERIAS UTILIZANDO ADSORÇÃO COM CASCA DE ARROZ

J. M. CUNHA, L. KLEIN, D. A. BERTUOL, E. H. TANABE e G. L. DOTTO

Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química.  
E-mail para contato: jeaninecunha@gmail.com

**RESUMO** – O presente trabalho teve como objetivo investigar a recuperação de cobalto a partir de soluções lixiviadas de baterias utilizando a adsorção com casca de arroz. Primeiramente, utilizando-se soluções sintéticas de cobalto, foram estudados, o efeito do pH, a cinética e o equilíbrio da adsorção. Após, na condição mais apropriada obtida com as soluções sintéticas, a casca de arroz foi testada em soluções reais lixiviadas de baterias. Os resultados mostraram que o pH 6 foi o mais adequado para a adsorção. O modelo de pseudo-segunda ordem foi apropriado para a cinética de adsorção e o modelo de BET foi adequado para representar o equilíbrio. A capacidade máxima de adsorção experimental foi de  $17,6 \text{ mg g}^{-1}$ . Percentuais de remoção maiores que 95% foram obtidos utilizando-se  $1,2 \text{ g/50 mL}$  de adsorvente, mostrando que a casca de arroz é um adsorvente promissor para a recuperação de cobalto de soluções lixiviadas de baterias íon-lítio.

## 1. INTRODUÇÃO

A partir da década de 90, por razões ambientais e de eficiência, foram introduzidas no mercado as baterias íon-lítio, que passaram a ter grande consumo em escala mundial. Contudo, a expansão desse mercado trouxe como consequência um aumento na produção de lixo eletrônico, o qual é tóxico devido à presença de metais pesados. Assim tornou-se necessário o desenvolvimento de processos de reciclagem adequados para este tipo de resíduo (Busnardo *et al.*, 2007). A reciclagem de baterias tornou-se interessante não só por conta de questões ambientais, mas também devido à presença de materiais valiosos, que recuperados poderiam gerar um retorno econômico. No caso das baterias íon-lítio, um dos metais mais valiosos é o cobalto (Busnardo *et al.*, 2007), o qual, é relativamente raro e prejudicial à saúde humana em concentrações elevadas (He *et al.*, 2011). A reciclagem de baterias íon-lítio esgotadas envolve, em maioria, técnicas hidrometalúrgicas. Uma das etapas no processamento destas baterias é a lixiviação ácida, a fim de que os metais sejam extraídos e estejam em solução aquosa. Posteriormente, utilizam-se técnicas para a remoção dos metais dessa solução resultante da lixiviação (Gurung *et al.*, 2012).

Dentre os diversos métodos utilizados para a remoção de metais pesados de soluções aquosas (Kumar and Acharya, 2013), a adsorção vem se destacando, sendo recomendada para soluções menos concentradas. Para que o processo seja rentável, é necessário um adsorvente de

baixo custo, eficiente e presente em larga escala. Desta forma, adsorventes preparados a partir de resíduos agrícolas têm sido estudados, mostrando-se bastante promissores (Demirbas, 2008). O arroz é um dos grãos mais produzidos e consumidos no mundo. Sua casca, que representa cerca de 20% em massa (Vieira *et al.*, 2012), é um adsorvente já estudado na adsorção de diversos metais pesados (Jeon, 2011; Mimura *et al.*, 2010), mas são poucos os estudos envolvendo a adsorção de cobalto.

Como, geralmente o cobalto presente em solução está na forma de cátions, é necessária a presença de grupos aniônicos na superfície do adsorvente (Mimura *et al.*, 2010). De fato, subprodutos agrícolas são geralmente compostos de lignina e celulose, podendo conter também outros grupos funcionais polares, como álcoois, cetonas, carboxilas, aldeídos, fenóis e ésteres. Esses grupos são capazes de criar ligações com metais pesados, doando um par de elétrons para formar complexos com os íons metálicos em solução (Pagnanelli *et al.*, 2003).

Neste estudo, a casca de arroz foi utilizada como adsorvente para a remoção de cobalto de soluções sintéticas e de soluções reais lixiviadas de baterias íon-lítio. Foram investigadas as influências de parâmetros experimentais, a cinética e o equilíbrio de adsorção.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Adsorbato**

As soluções sintéticas de cobalto foram preparadas com sulfato de cobalto hepta-hidratado ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) com pureza de 99%, da marca Química Fina LTDA., e água deionizada. A solução real foi obtida através da lixiviação do cobalto presente em baterias esgotadas de íon-lítio, nas seguintes condições: tempo de lixiviação de 1h, temperatura de lixiviação de 75°C, rotação de 300 rpm, razão sólido-líquido 1:20 e adição de peróxido de hidrogênio na proporção de 20% (v/v) (concentração do peróxido de 27 volumes). Ao final da lixiviação, a solução foi filtrada e analisada por espectroscopia de absorção atômica (AAS) (Agilent).

### **2.2. Obtenção do adsorvente**

O adsorvente escolhido para este estudo foi a casca de arroz, obtida a partir do processamento dos grãos arroz. A casca foi lavada com água deionizada e seca durante 48 horas em uma estufa na temperatura de 60 °C. Em seguida, o material limpo foi moído e caracterizado por peneiramento, sendo utilizadas as partículas com diâmetro médio (dp) de 125  $\mu\text{m}$ . O adsorvente foi caracterizado em relação ao seu ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) (Vieira *et al.*, 2012) apresentando um valor de  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  de 7.0.

### **2.3. Experimentos de adsorção**

Os experimentos de adsorção foram efetuados em batelada, utilizando-se 50 mL de solução com aproximadamente 100 mg  $\text{L}^{-1}$  de cobalto, em banho com agitação do tipo Dubnoff (Marconi LTDA), com rotação constante de 120 rpm. Variou-se o pH (2-6), o tempo (0-5 h), a temperatura

(30-55 °C) e a massa de adsorvente (0,05-0,5 g), de acordo com o efeito a ser estudado (as faixas de variação foram determinadas por testes preliminares). Para corrigir o pH, utilizaram-se soluções 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH e HNO<sub>3</sub> e, para medi-lo, foi utilizado um pHmetro digital (Quimics LTDA). Em todos os testes, a casca de arroz e o cobalto adsorvido foram separados da fase líquida por filtração utilizando papel filtro. A concentração remanescente de cobalto na fase líquida foi determinada por absorção atômica em chama (Agilent). As capacidades de adsorção de cobalto no tempo  $t$  ( $q_t$ ), no equilíbrio ( $q_e$ ) e o percentual de remoção ( $R$ ) foram obtidos pelas Equações 1, 2 e 3:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} 100 \quad (3)$$

## 2.4. Modelos cinéticos e de equilíbrio

Para o estudo cinético, aplicaram-se os modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 4) e de pseudo-segunda ordem (Equação 5) (Demirbas, 2008).

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (5)$$

Os dados experimentais obtidos no estudo do equilíbrio foram ajustados nos modelos de isotermas de Freundlich (Equação 6) e BET (Equação 7) (Demirbas, 2008).

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{K_1 q_{BET} C_e}{(1 - K_2 C_e)(1 - K_2 C_e + K_1 C_e)} \quad (7)$$

## 2.5. Ensaio com a solução real

O experimento de adsorção com a solução lixiviada de baterias foi conduzido com as melhores condições obtidas nos experimentos com soluções sintéticas (pH 6, 4 h de agitação, 0,5 g de adsorvente, a 55 °C). A solução foi diluída, a fim de ficar com a mesma concentração de

cobalto que a solução sintética ( $100 \text{ mg L}^{-1}$  de cobalto). Após o tempo de agitação, a fase líquida foi filtrada e analisada, da mesma forma que os experimentos anteriores.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Efeito do pH

A Figura 1 apresenta o efeito do pH no percentual de remoção de cobalto.

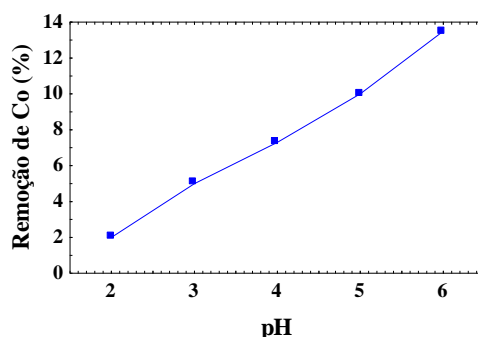


Figura 1: Efeito do pH na adsorção de Cobalto (5 h,  $30^\circ\text{C}$ , 0,05 g de adsorvente,  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ).

A adsorção de cobalto em casca de arroz melhorou conforme o aumento do pH da solução (Figura 1). A influência do pH na adsorção pode ser explicada com base na densidade de carga superficial. Com o aumento do pH, e consequente redução da quantidade de íons  $\text{H}^+$  na superfície do adsorvente, a repulsão eletrostática entre os íons de cobalto carregados positivamente ( $\text{Co}^{+2}$ ) e a superfície da casca de arroz diminui, aumentando, assim, a capacidade de adsorção (Tarley e Arruda, 2004). Assim, quanto maior o pH melhor a adsorção de cobalto, desde que não ocorra precipitação do adsorbato. Neste trabalho, o pH 6 foi o mais adequado para a adsorção de cobalto.

#### 3.2. Estudo cinético

A Figura 2 apresentada a capacidade de adsorção de cobalto em função do tempo (curva cinética). Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais. Os parâmetros obtidos nos ajustes estão apresentados na Tabela 1.

O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou o comportamento cinético da adsorção de cobalto em casca de arroz, visto os maiores valores de  $R^2$  e os menores valores de EMR (Tabela 1). A capacidade máxima estimada por este modelo foi de  $13,5 \text{ mg g}^{-1}$ . Esse modelo vem sendo utilizado para descrever a adsorção de íons metálicos utilizando adsorventes alternativos (He *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2011).

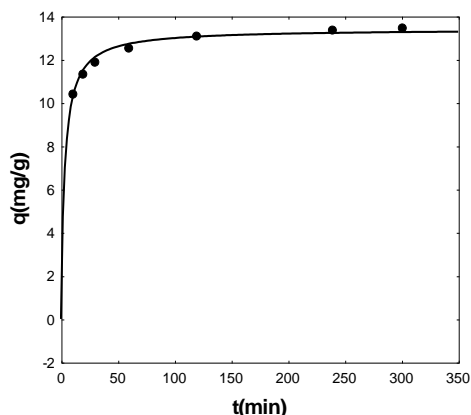


Figura 2: Cinética da adsorção de cobalto em casca de arroz (30 °C, 0,05 g de adsorvente, 100 mg L<sup>-1</sup>, pH 6).

Tabela 1: Parâmetros cinéticos da adsorção de cobalto por casca de arroz.

Pseudo-primeira ordem	
$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	12,9
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,145
R <sup>2</sup>	0,8662
EMR (%)	14,84
Pseudo-segunda ordem	
$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	13,5
$k_2 \times 10^4$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	7,49
R <sup>2</sup>	0,9801
EMR (%)	1,04

### 3.3. Estudo do equilíbrio

Os dados experimentais obtidos no estudo do equilíbrio estão apresentados na Figura 3. Os modelos de isotermas utilizados no ajuste dos dados foram os de Freundlich e BET. Os parâmetros obtidos nos ajustes das isotermas estão apresentados na Tabela 2. Como pode ser verificado na Tabela 2, a isoterma de BET representou de forma mais adequada a adsorção de cobalto na casca de arroz (R<sup>2</sup>>0,98 e EMR<10%). A capacidade máxima de adsorção experimental foi 17,6 mg g<sup>-1</sup> na temperatura de 55 °C. No entanto, os melhores valores do percentual de remoção (36%) foram obtidos utilizando-se 0,5 g de adsorvente. A capacidade de adsorção na monocamada, estimada pelo modelo BET foi de 13 mg g<sup>-1</sup>. Comparada a outros adsorventes já estudados, como partículas de hectorita (q<sub>m</sub>=2,650) (Schlegel *et al.*, 1999), bentonita (q<sub>m</sub>=0,619) (Hussain, 2008) e caroços de tâmara torrados (q<sub>m</sub>=6,280) (Al-Jlil, 2010), pode-se dizer que a casca de arroz possui uma boa capacidade de adsorção para o cobalto.

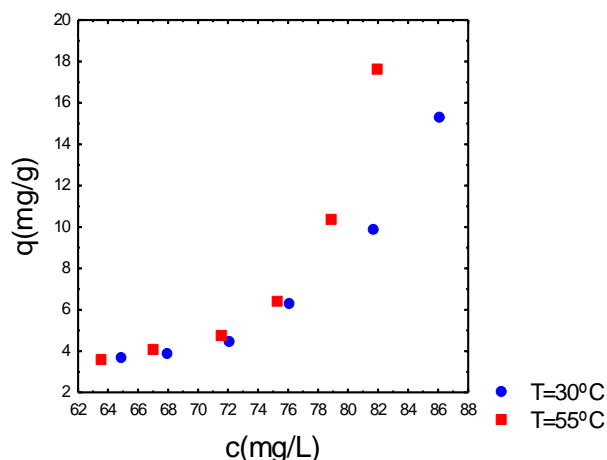


Figura 3: Isotermas de equilíbrio de adsorção de cobalto em casca de arroz (pH 6, 100 mg L<sup>-1</sup>).

Tabela 2: Parâmetros de equilíbrio de adsorção de cobalto em casca de arroz.

Modelo de Freundlich		
Temperatura (°C)	30	55
$k_F ((\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1}))^{n_F}$	0,000022	0,0000301
$1/n_F$	0,149	0,177
$R^2$	0,9866	0,8688
EMR (%)	10,47	18,60
Modelo de BET		
$q_{BET} (\text{mg g}^{-1})$	11,1	13,0
$K_1 (\text{L mg}^{-1})$	0,000635	0,000325
$K_2 (\text{L mg}^{-1})$	0,0096	0,0110
$R^2$	0,9939	0,9828
EMR (%)	5,97	9,97

### 3.4. Ensaio com a solução lixiviada de baterias

A solução real foi obtida através da lixiviação do cobalto presente em baterias esgotadas de íon-lítio, nas seguintes condições: tempo de lixiviação de 1h, temperatura de lixiviação de 75°C, rotação de 300 rpm, razão sólido-líquido 1:20 e adição de peróxido de hidrogênio na proporção de 20%. A solução real apresentou pH 2, concentração de cobalto de cerca de 100 mg L<sup>-1</sup> e concentração de lítio de 12 mg L<sup>-1</sup>. Para os testes de adsorção, foram utilizadas as seguintes condições: pH 6, temperatura de 55 °C, tempo de 4 h, agitação de 120 rpm, massa de adsorvente de 0,5 g e volume de solução de 50 mL. Os resultados obtidos no ensaio com a solução lixiviada proveniente das baterias foram comparados aos resultados das soluções sintéticas nas mesmas condições. A Figura 4 apresenta estes resultados.

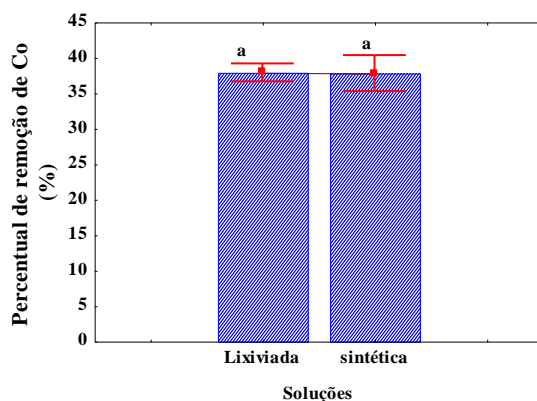


Figura 4: Remoção de cobalto em soluções sintéticas e lixiviadas (0,5 g de adsorvente, pH 6, T = 55 °C, t = 4 h).

Através da Figura 4, nota-se que não houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ) no percentual de remoção de cobalto entre soluções lixiviadas e soluções sintéticas. O lítio também está presente, em menor concentração, na solução lixiviada, porém não foi adsorvido (pela análise no espectrofotômetro de absorção, a solução após a adsorção continha a mesma quantidade de lítio que antes do ensaio). O lítio poderia competir com o cobalto pelos sítios ativos da casca de arroz, diminuindo a capacidade de adsorção. No entanto, este efeito não foi observado. Utilizando 0,5 g/50 mL de adsorvente, cerca de 40% de remoção foi atingido (Figura 4). Percentuais maiores que 95% de recuperação do cobalto foram obtidos utilizando-se 1,2 g/50 mL de adsorvente.

## 4. CONCLUSÃO

O presente estudo investigou a casca de arroz como um adsorvente para a recuperação de cobalto de soluções sintéticas e soluções reais lixiviadas de baterias de íon-lítio. Utilizando-se soluções sintéticas de cobalto, os melhores resultados foram obtidos nas seguintes condições: 0,5 g/50 mL de adsorvente, pH 6, 55 °C, 4 h, 120 rpm e concentração inicial de cobalto de 100 mg L<sup>-1</sup>. O modelo de pseudo-segunda ordem foi apropriado para a cinética de adsorção e o modelo de BET foi adequado para representar o equilíbrio. A capacidade máxima de adsorção experimental foi de 17,6 mg g<sup>-1</sup>. No caso das soluções reais, percentuais de remoção maiores que 95% foram obtidos utilizando-se 1,2 g/50 mL de adsorvente (e as demais condições idênticas as acima mencionadas). Estes resultados apontam que a casca de arroz é um adsorvente promissor para a recuperação de cobalto de soluções lixiviadas de baterias íon-lítio.

## 5. NOMENCLATURA

$1/n_F$  – o fator de heterogeneidade.

$C_0$  (mg L<sup>-1</sup>) – concentração inicial de cobalto na fase líquida.

$C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) – concentração de adsorbato remanescente na fase líquida no equilíbrio.

$C_t$  (mg L<sup>-1</sup>) – concentração de cobalto no tempo t na fase líquida.

$k_1$  (min<sup>-1</sup>) – constante cinética de pseudo-primeira ordem.

$k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) – constante cinética de pseudo segunda ordem.

$k_f$  ( $(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{1/n_f}$ ) - constante de Freundlich.

$K_1$  ( $\text{L mg}^{-1}$ )- constante de BET.

$K_2$  ( $\text{L mg}^{-1}$ )- constante de BET.

$q_1$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) – capacidade teórica de adsorção obtida pelo modelo de pseudo-primeira ordem.

$q_2$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) – capacidade teórica de adsorção obtida pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

$q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) – capacidade de adsorção no equilíbrio.

$q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) – capacidade de adsorção no tempo ‘t’.

$T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) – temperatura.

$t$  (min) – tempo

$V$  (L) – volume da solução.

## 6. REFERÊNCIAS

Al-Jlil, S.A. *Res. J. Environ. Toxicol.* v. 4, 2010.

Busnardo, N. G., Paulino, J. F., Afonso, J. C. *Quim. Nova*, v. 30, n. 4, p. 995-1000, 2007.

Demirbas, A. *J. Hazard Mater.*, v. 157, p. 220–229, 2008.

Gurung, M., Adhikari, B. B., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., Alam, S. R. *Hydrometallurgy*, v. 133, p. 84–93, 2013.

He, M., Zhu, Y., Yang, Y., Han, B., Zhang, Y. *Appl. Clay Sci.*, v. 54, p. 292–296, 2011.

Hussain, A.F. *Nat. J. Chem.* v. 30, p. 229, 2008.

Jeon, C. *J. Ind. Eng. Chem.* v. 17, p. 517–520, 2011.

Kumar, U., Acharya J. *Res. J. Rec. Sci.*, v. 2, p. 9-12, 2013.

Mimura, A. M. S., Vieira, T. V. A., Martelli, P. B., Gorgulho H. F. *Quim. Nova*, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

Pagnanelli, F., Mainelli, S., Veglio, F., and Toro, L. *Chem. Eng. Sci.*, v. 58, p. 4709-4717, 2003.

Schlegel, M.L., Manceau, A., Chateigner, D., Charlet, L., *J. Colloid Interface Sci.* v. 285, p.140, 1999.

Tarley, C.R.T., Arruda, M.A.Z. *Chemosphere*, v. 54, p. 987, 2004.

Vieira, M. G. A., Neto, A. F. A, da Silva, M. G. C., Nóbrega, C. C., Filho, A. A. M. *Braz. J. Chem. Eng.* v. 29, n. 3, p. 619 - 633, 2012.

Zhang, J., Fu, H., Lv, X., Tang, J., Xu, X. *Biomass and Bioenergy* v. 35, p. 464 – 472, 2011.