

FELIPE COSTA HASHIMOTO BERTIN

**Rota hidrometalúrgica de recuperação de metais aplicada a pilhas e baterias
descartadas:
Estudo de fatores de lixiviação**

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Engenheiro de Materiais

**São Paulo
2015**

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

FELIPE COSTA HASHIMOTO BERTIN

**Rota hidrometalúrgica de recuperação de metais aplicada a pilhas e baterias
descartadas: estudo de fatores de lixiviação**

Trabalho de formatura apresentada à
Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Engenheiro de Materiais

Área de Concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares
Tenório

**São Paulo
2015**

Catálogo-na-publicação

Bertin, Felipe Costa Hashimoto

Rota hidrometalúrgica de recuperação de metais aplicada a pilhas e baterias descartadas: estudo de fatores de lixiviação / F. C. H. Bertin -- São Paulo, 2015.

74 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.reciclagem de resíduos urbanos 2.lixiviação 3.lixo eletrônico 4.metalurgia extrativa I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

BERTIN, FELIPE C. H. .Rota hidrometalúrgica de recuperação de metais aplicada a pilhas e baterias descartadas: estudo de fatores de lixiviação.

São Paulo.2015. 74 p. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

Dedico este trabalho a minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, assim como todos os funcionários pela ajuda e apoio durante o trabalho.

Gostaria de agradecer a atenção, o apoio e a orientação durante este trabalho dada pelos professores Dr. Jorge Alberto Soares Tenório e Dra. Denise Croce Romano Espinoza.

Gostaria de agradecer a amizade, orientação, apoio, atenção e paciência de membros do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração – LAREX – em especial à Viviane Tavares de Moraes, Flávia Silvas, Mônica Corrêa, Tatiana Scarazzato e Franco Ramuno.

Agradeço também à Kellie Provazzi pela orientação inicial do trabalho.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento científico e Tecnológico – CNPQ – pelo apoio financeiro e pela bolsa concedida durante a iniciação científica realizada no assunto que permitiu a elaboração deste trabalho.

Por fim, agradeço o apoio da minha família, em especial da minha mãe, pela paciência e suporte durante todos os anos de formação.

“So long and thanks for all the fish.”

Douglas Adams – the dolphins

RESUMO

Nos últimos dois séculos de evolução da tecnologia, aquela que proporcionou a maior mudança no cotidiano foi a eletricidade, permitindo o desenvolvimento de uma série de máquinas mais eficientes e potentes, capacitando um crescimento urbano mais acelerado. Contudo com essa rápida evolução introduzida, houve também o crescimento de uma cultura do descarte e desperdício de bens de consumo, gerando uma quantidade de resíduos elevada. Continuando a rápida evolução tecnológica, criou-se a necessidade de portabilidade dos novos equipamentos. Essa, aliada à rápida obsolescência introduzida nos equipamentos e na cultura criaram um ciclo vicioso e crescente de geração de resíduos eletroeletrônicos não previsto pela sociedade. Em consequência disso, toneladas de equipamentos eletroeletrônicos são descartados indevidamente, no lixo comum, desperdiçando um alto valor agregado como os metais presentes nas baterias dos portáteis: cobalto valendo cerca de US\$30,0 por quilo ou níquel que pode valer US\$16,10 por quilo. Dado este problema, este trabalho possui os objetivos de: caracterizar os metais presentes em baterias obsoletas descartadas e estudar as variáveis da lixiviação dos metais presentes, através de rota hidrometalúrgica. Dado que na literatura encontram-se trabalhos avaliando os fatores de lixiviação em condições muito específicas de composição de amostra, este trabalho com utiliza uma amostra mais abrangente de pilhas e baterias. A amostra foi cominuída e homogeneizada para caracterização e ensaios de lixiviação. Os resultados foram apresentados na forma de porcentagem de extração, elementar ou total, e concluiu que: é necessária a etapa de tratamento físico – diminuição da granulometria – para melhor eficiência do processo hidrometalúrgico; o aumento de temperatura é eficaz para o aumento da extração dos metais de 70,25%, a 30°C, para 86,74%, a 90°C; a variação da concentração de ácido não afetou a extração, desde que mantido pH próximo a zero, adotando-se 1M como concentração ideal; consequentemente pHs acima de 1 apresentaram pouco, ou nenhuma, porcentagem de extração em comparação a pHs próximos a zero; a densidade de polpa inferiores a 1/10 não apresentaram extração com aumento significativo e; a reação atinge equilíbrio, ou extração máxima, a temperatura ambiente e após 80 minutos.

Palavras-Chave: Baterias comuns descartadas, Reciclagem, Lixiviação ácida.

ABSTRACT

In the last two centuries of technology evolution, one that has provided the biggest change in daily life was electricity, allowing the development of a number of more efficient and powerful machines, enabling a more rapid urban growth. However, with such a rapid evolution introduced, there was also the growth of a culture of disposal and waste of household goods, generating a high amount of waste. Continuing a fast technological change, it created the need for portability for new equipment. This coupled with the rapid obsolescence introduced in the equipment and culture have created a vicious cycle and increasing generation of electronic waste unpredicted by society. As a result, tons of electronics equipment are discarded improperly, into the garbage, wasting a high added value such as metals present in batteries: cobalt is worth around US \$ 30.0 per kilo or nickel that could be worth US \$ 16.10 per kilo. Given this problem, this study has the following objectives: to characterize the metals from obsolete discarded batteries and study leaching variables of metals present through a hydrometallurgical route. Since there are, in the literature, studies assessing the leaching factors in very specific conditions of sample composition, this work utilizes a more comprehensive sample of batteries. The sample was comminuted and homogenized for characterization and leaching tests. The results were presented as percentage of extraction, elemental or totally, and found that: a physical treatment step is necessary -for particle size decreasing - for better efficiency in a hydrometallurgical process; the temperature increase is effective for increasing the extraction of metals from 70.25% at 30 ° C to 86.74% at 90 ° C; the variation of acid concentration did not affect the extraction, since maintained pH is close to zero and adopting 1M as ideal concentration; consequently pH's above 1 showed little or no extraction percentage compared at pHs near zero; the lower pulp density to 1/10 showed no significant increase in extraction; the reaction reaches equilibrium or maximum extraction, at room temperature after 80 minutes.

Keywords: Expend household batteries, Recycling, Acid leaching.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação dos tipos de Baterias	6
Figura 2: Esquema de bateria seca de Zn-C	8
Figura 3: Esquema de bateria alcalina de dióxido de manganês	10
Figura 4: Esquema de Pilha Botão (Zn-Ag ₂ O)	12
Figura 5: Esquema de Bateria de Lítio Primária	12
Figura 6: Esquema de bateria Zinco/Ar	13
Figura 7: Esquema de bateria Chumbo-Ácido	15
Figura 8: Esquema de bateria de Ni/Cd recarregável	16
Figura 9: Esquema de Bateria de Ni-MH (1.2V).....	18
Figura 10: Bateria de Íons de Lítio.....	19
Figura 11: Mercado Global de Baterias de diferentes composições em 2009.....	21
Figura 12: a.Distribuição em massa - b.Distribuição em Volume – Mercado europeu em 2009	22
Figura 13: Potência específica e Energia específica de baterias recarregáveis.....	25
Figura 14: Evolução do mercado de baterias recarregáveis no mundo	25
Figura 15: evolução do mercado de baterias primárias X baterias recarregáveis no mundo em Bilhões de dólares	26
Figura 16: Porcentagem de Mercúrio em baterias descarregadas ou novas	27
Figura 17: Gráfico de %Lixiviada X Temperatura (°C)	46
Figura 18: Gráfico de pH X Temperatura (°C).....	48
Figura 19: Gráfico de Potencial Redox (mV) X Temperatura (°C).....	48
Figura 20: Diagrama de Pourbaix para o Manganês.....	49
Figura 21: Diagrama de Pourbaix do Ferro.....	49
Figura 22: Gráfico de Porcentagem de Extração X Relação Sólido/Líquido	52
Figura 23: Gráfico de %Lixiviada X Tempo (min.).....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição média da pilha seca (tipo: zinco-cloreto)	9
Tabela 2: Composição média de uma pilha alcalina	11
Tabela 3: História do desenvolvimento das baterias	23
Tabela 4: Indicadores da Indústria eletroeletrônica	24
Tabela 5: Composição do lote de sucata obtido	36
Tabela 6: Baterias comuns	36
Tabela 7: Tabela de Ensaio e condições experimentais	40
Tabela 8: Porcentagem de extração da análise química	43
Tabela 9: Balanço de massa por elemento da análise química	44
Tabela 10: Porcentagem de extração do ensaio de temperatura	46
Tabela 11: Equações de aproximação aos dados obtidos e R^2	46
Tabela 12: Concentração de Mn e Zn à 30°C e à 90°C	47
Tabela 13: Porcentagem de Extração para as diferentes concentrações de ácido sulfúrico	50
Tabela 14: Porcentagem de extração do ensaio de relação sólido líquido	51
Tabela 15: Porcentagem lixiviada do ensaio de perda de massa no tempo	53
Tabela 16: Equações de aproximações aos dados obtidos e R^2	54

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
1. REVISÃO DA LITERATURA	3
1.1. PILHAS E BATERIAS	5
1.2. TIPOS DE BATERIAS	7
1.2.1. <i>Baterias Primárias</i>	7
1.2.2. <i>Baterias Secundárias</i>	14
1.3. MERCADO DE BATERIAS	20
1.4. ROTAS DE RECICLAGEM	27
1.4.1. <i>Operações unitárias de tratamento de minérios</i>	27
1.4.2. <i>Rota pirometalúrgica</i>	28
1.4.3. <i>Rota hidrometalúrgica</i>	29
Lixiviação	29
<i>Lixiviação com agentes oxidantes (peróxido de hidrogênio)</i>	31
1.5. PROCESSOS DE RECICLAGEM EXISTENTES	32
2. OBJETIVOS	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA	35
3.2. ETAPA HIDROMETALÚRGICA	37
4 RESULTADOS	43
4.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	43
4.2. EFEITO DA TEMPERATURA	45
4.3. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO	50
4.4. EFEITO DO PH DA SOLUÇÃO INICIAL DE LIXIVIAÇÃO	50
4.5. EFEITO DA DENSIDADE DE POLPA (RELAÇÃO SÓLIDO/LÍQUIDO)	51
4.6. EFEITO DO TEMPO DE LIXIVIAÇÃO	52
CONCLUSÃO	55
REFERÊNCIAS	56

INTRODUÇÃO

O mundo é marcado por uma cultura de não reaproveitamento dos bens descartados, ou seja, produtos obsoletos ou que se tornaram atrasados perante a nova tecnologia são descartados sem que deles sejam recuperados componentes ou matérias-prima que ainda possuem alto valor agregado.

Nos últimos 200 anos^[1], o desenvolvimento dos usos comerciais da eletricidade foi fundamental para a evolução da indústria, pois isso permitiu o uso de máquinas elétricas mais eficientes e produtivas, possibilitando a expansão da sociedade e acelerando a cultura do desperdício.

Isso porque tecnologias ligadas à eletricidade tornaram o trabalho mais otimizado com uma produção que não mais visava o mercado local, mas o global, também, o trabalho tornou-se atemporal já que não mais precisava ser encerrado com o final da luz do dia, realidade mostrada na Exposição Mundial de Paris de 1900, com a lâmpada incandescente. ^[1] Ainda, as fontes de energia elétrica eram estáticas, ou seja, havia a dependência de uma rede fixa de eletricidade abastecida por geradores baseados no modelo inicial de Michael Faraday de 1831.^[4]

Somente com avanços dos estudos da eletroquímica, iniciados em 1600 por William Gilbert do Reino Unido, a eletricidade tornou-se portátil por meio dos primeiros dispositivos eletroquímicos que convertiam a energia química em elétrica, capazes de produção em massa, desenvolvidos por William Cruickshank também do Reino Unido em 1802.^[5]

Com a portabilidade dada à energia elétrica, surgiu a portabilidade das ferramentas e das máquinas elétricas, abastecidas pela corrente elétrica gerada por baterias cada vez menores e mais eficientes. Por esse dual uma nova era da portabilidade havia começado: melhores baterias permitiam maior autonomia e equipamentos mais complexos e menores. Esse avanço criou a necessidade de baterias ainda melhores, gerando uma interdependência da evolução das baterias e dos equipamentos portáteis.

Contudo a acelerada capacidade de produção e a pressão pela portabilidade fizeram com que equipamentos novos fossem lançados no mercado muito rapidamente de forma a criar uma rápida obsolescência dos modelos anteriores, mantendo um ciclo vicioso de consumo e descarte que não foi previsto ou planejado

pela sociedade. Em consequência da cultura de descarte, toneladas de aparatos eletrônicos têm sido jogadas no lixo comum, sem que deles sejam recuperados subprodutos com alto valor agregado, como os metais presentes na composição das pilhas que podem valer até US\$ 30,00 por quilograma de metal reduzido, Cobalto ^[2], ou US\$ 16,10 por quilograma para o Níquel. ^[3]

1. REVISÃO DA LITERATURA

No Brasil, a taxa de coleta de lixo urbano é de apenas 70%, sendo que desses, apenas 5% é reciclado, segundo dados da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Dentro desse contexto, temos que o lixo eletrônico tem crescido a taxas de 5% ao ano.^[6] Fatos preocupantes, pois quando mal acondicionado após o descarte, esse resíduo eletrônico, que inclui as pilhas e baterias, podem apresentar um tempo total de decomposição na faixa de 100 a 500 anos (pilhas), liberando durante esse período metais com alto índice de toxicidade, atividade carcinogênica ou bioacumulativa nos diversos níveis tróficos da cadeia alimentar.^[7]

Devido aos problemas associados ao descarte inapropriado dos componentes eletrônicos, mais especificamente de pilhas -foco deste trabalho-, foram criadas normas e leis que regulamentariam desde a produção dos componentes eletrônicos, limitando os elementos tóxicos a certas concentrações e regulamentando alguns modos de produção, até a forma de descarte, obrigatória ou recomendada, a cada tipo de produto eletrônico. No caso brasileiro, há a Resolução Nº257 do CONAMA de Junho 1999 e a Resolução Nº401 de Novembro de 2008, que atualiza e revoga a anterior, seguindo, em alguns casos, patamares semelhantes à Diretiva Europeia Nº66 de 2006.

A Resolução foi criada em 4 de Novembro de 2006 para regulamentar procedimentos e normas a respeito de pilhas e baterias existentes no território brasileiro, sendo produzidas no território brasileiro ou não, atualizando a Resolução anterior de 1999 e revogando-a. Esta nova Resolução tem com diretiva principal o seguinte trecho transcrito:

“Estabelece os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no território nacional e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado, e dá outras providências.”

Essa Resolução do CONAMA estabelece, assim como a anterior, o que pode ser chamado de “responsabilidade compartilhada”, pois determina que as pilhas e baterias que contenham em sua composição chumbo, cádmio, mercúrio e seus compostos, bem como sistemas eletrônicos que as contenham integradas sejam entregues pelos consumidores aos revendedores e/ou para assistências técnicas

autorizadas para que finalmente sejam repassadas aos fabricantes que se tornam os responsáveis pela correta destinação final das pilhas e baterias.

Diz-se “responsabilidade compartilhada”, pois para o ciclo de usos e descarte correto ser efetivado, é necessária uma ação conjunta tanto o consumidor como o fabricante, ou seja, a responsabilidade do correto descarte é de ambos, fato estabelecido no Artigo-1º dessa resolução.

Diferentemente da edição anterior, a Resolução de 2006 estabelece os conceitos de *Produção Mais Limpa* e a necessidade de se conscientizar a população do uso consciente desses materiais. Outros fatores mudados da edição anterior são os conceitos empregados para definir quais os produtos serão englobados, havendo uma expansão da gama de produtos a serem regulamentados, dispostos no Artigo-2º [8; 9]:

- I. *Bateria: acumuladores recarregáveis ou conjunto de pilhas, interligados em série ou em paralelo;*
- II. *Pilha ou acumulador: gerador eletroquímico de energia elétrica, mediante conversão de energia química, podendo ser do tipo primária (não recarregável) ou secundária (recarregável);*
- III. *Pilha ou acumulador portátil: pilha, bateria ou acumulador que seja selado, que não seja pilha ou acumulador industrial ou automotivo e que tenham como sistema eletroquímico os que se aplicam a esta Resolução.*
- V. *Pilha-botão: pilha que possui diâmetro maior que sua altura;*
- VI. *Bateria de pilha botão: bateria em que cada elemento possui diâmetro maior que a altura;*
- VII. *Pilha miniatura: pilha com diâmetro ou altura menor que a do tipo AAA – LR03/R03, definida pelas normas técnicas vigentes;*
- VIII. *Plano de gerenciamento de pilhas e baterias usadas: conjunto de procedimentos ambientalmente adequados para o descarte, segregação, coleta, transporte, recebimento, armazenamento, manuseio, reciclagem, reutilização, tratamento ou disposição final;*
- IX. *Destinação ambientalmente adequada: destinação que minimiza os riscos ao meio ambiente e adota procedimentos técnicos de coleta, recebimento, reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final de acordo com a legislação ambiental vigente;*
- X. *Reciclador: pessoa jurídica devidamente licenciada para a atividade pelo órgão ambiental competente que se dedique à recuperação de componentes de pilhas e baterias.*

Consta dos Artigos 3º e 4º que as empresas produtoras e/ou comercializadoras desses produtos devem ser cadastradas no Cadastro Técnico Federal de Atividades Potencialmente Poluidoras ou Utilizadoras de Recursos Ambientais – CTF, além de serem obrigadas a especificar, anualmente, as composições de seus produtos junto ao Instituto Nacional de Metrologia e de Normatização – INMETRO. Essas empresas são obrigadas a receber dos consumidores os produtos descartados e prover a correta destinação dos mesmos, sendo previstas na legislação penalidades caso não o façam.

Os fabricantes e importadores deverão também expor de forma clara, visível e em língua portuguesa nas embalagens e nos materiais publicitários a simbologia indicativa sobre destinação adequada, advertências sobre riscos à saúde humana e ao ambiente. Deverão ainda estar visíveis as instruções de remoção das pilhas e baterias dos aparelhos, quando possível, para separação no descarte.

Além da correta destinação dos produtos descartados, essa Resolução estabelece parâmetros de composição, limitando a concentração de alguns metais e outras substâncias, como descrito no Artigo-7º, a respeito das pilhas e baterias do tipo portátil, botão e miniatura dos tipos zinco-manganês e alcalino-manganês, ficando estabelecido:

- i. “até 0,0005% em peso de mercúrio, quando inclusas no inciso III do art.-2º”;
- ii. “até 0,002% em peso de cádmio, quando inclusas no inciso III do art.-2º,”
- iii. “até 2,0% em peso de mercúrio, quando inclusas nos incisos V, VI e VII do art.-2º,”
- iv. “Traços de até 0,1% em peso de chumbo.”

É importante observar que a Resolução não especifica limites de manganês, zinco, ferro, níquel, cobre, cobalto, alumínio ou cromo, elementos comuns a maioria das pilhas e baterias e encontrados nas caracterizações químicas dos substratos analisados.^[10; 11]

1.1. Pilhas e Baterias

Atualmente existem diferentes classificações de pilhas e de baterias quanto ao princípio de funcionamento, podendo ser divididas conforme o esquema da Figura 1:

Obs. Para essa classificação está sendo considerada que pilhas são o mesmo que baterias.

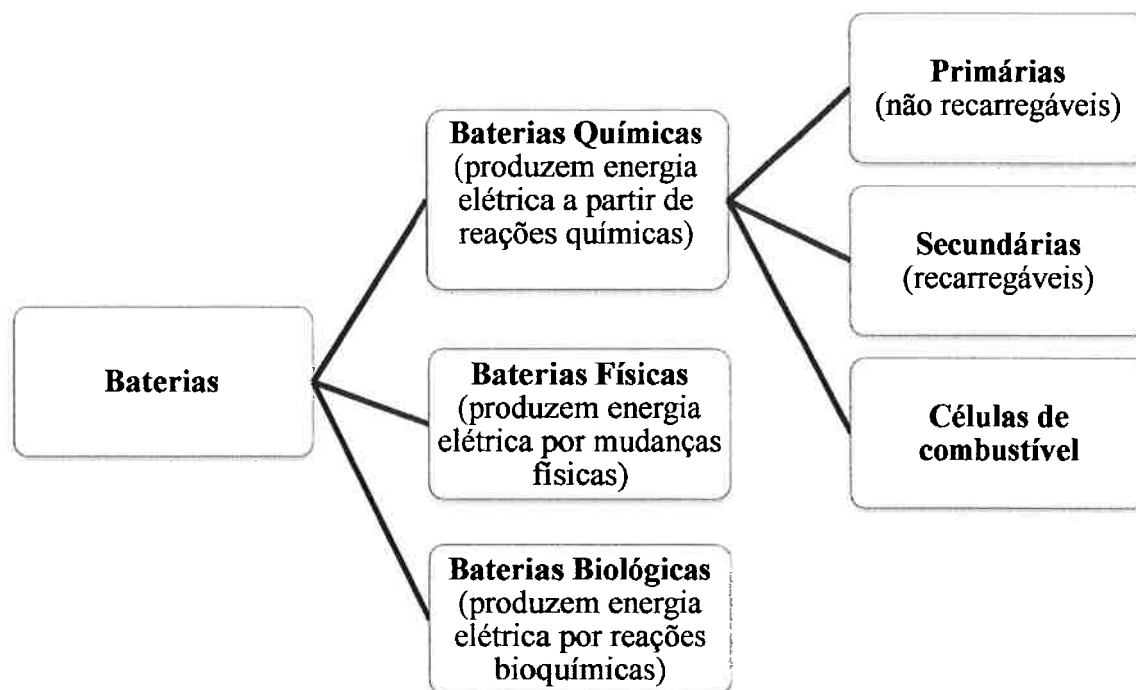


Figura 1: Classificação dos tipos de Baterias ^[12]

Para efeito deste trabalho, serão analisadas somente as *Baterias Químicas*, sendo que destas, as células de combustível não serão analisadas devido a sua limitada aplicação e descarte específico, além do fato de normalmente não serem disponíveis ao público comum ou de não estar presente em lixões, já que pelo seu uso restrito na indústria elas possuem um descarte específico.

Fazendo um paralelo com a Resolução do CONAMA nº 401/2006, a classificação acima considera todos os tipos de pilhas, ou baterias, como “Baterias Químicas”, ou produtores de energia elétrica a partir de reações químicas, sendo que na Resolução há a diferenciação descrita no Artigo 2º entre pilhas e baterias: as primeiras, geradores, ou acumuladores, eletroquímicos de energia elétrica e as outras, acumuladores, também químicos com maior complexidade ou um conjunto de pilhas.

A diferença entre as definições não afeta este trabalho devido ao fato de o espaço amostral de pilhas/baterias utilizadas para análise ser um conjunto misto dessas que é moído gerando uma massa na qual não é mais possível classificar a origem de cada componente. Além desse fato, tem-se que pelas estatísticas levantadas durante o estudo, as pilhas ou baterias primárias, não-recarregáveis, são aquelas que se encontram em maior quantidade no descarte doméstico.

1.2. Tipos de Baterias

Seguindo a classificação adotada para este trabalho, têm-se nas Baterias Químicas dois tipos básicos: as Primárias e as Secundárias. As baterias primárias possuem um único ciclo de carga e descarga, sendo descartadas assim que esgotadas; já as baterias secundárias podem ser recarregadas após esgotamento por um número limitado de vezes, permitindo mais do que um único ciclo de carga e descarga. [13; 14]

Analisando o modo de operação das baterias químicas, tem-se uma característica comum de funcionamento: a existência de um anodo, geralmente constituído de metal reduzido, e um catodo, geralmente composto do óxido de um metal que irá se reduzir através do recebimento de elétrons, juntamente com íons, em sua estrutura. A corrente elétrica percorre o circuito externo abastecendo um aparelho no sentido do anodo para o catodo, o que exige, para se manter um balanço igualitário de cargas, um eletrólito que criará uma corrente interna de íons ou elétrons pelo interior da bateria. [14]

Segundo Espinosa et al.(2008) as pilhas mais comuns de uso doméstico são:

- Primárias: Zinco-Carbono (Leclanché), Zinco-cloreto, Alcalinas, Zinco-Óxido de mercúrio, Zinco-Óxido de prata, Zinco-Ar, Lítio, Lítio-Sulfato de ferro e as de Lítio-Dióxido de manganês;
- Secundárias: Chumbo-Ácido, Alcalinas, Níquel-Cádmio, Níquel-Metal hidreto, Lítio, íons de Lítio.

1.2.1. Baterias Primárias

Sistemas Zinco-Dióxido de Manganês

Estas baterias são utilizadas normalmente em equipamentos que requisitam baixa voltagem, entre 1,7 volts e 0,8 volts, e possuem três variações: a Bateria de Zinco-Carbono, também chamada de célula de Leclanché; a Bateria de Zinco-cloreto e a Alcalina, sendo as duas primeiras também chamadas de Pilhas “Secas”. [14]

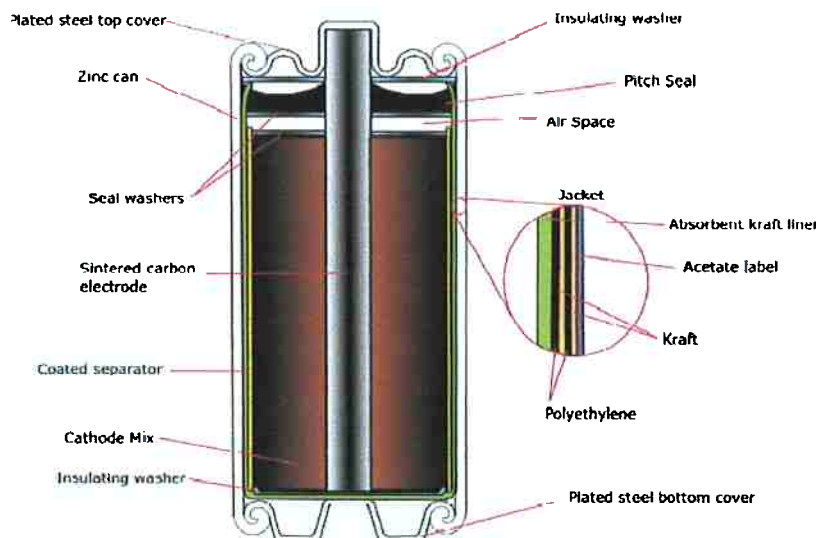
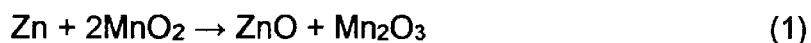


Figura 2: Esquema de bateria seca de Zn-C [15]

A bateria de Zinco-carbono (Figura 2) continua sendo uma das baterias mais baratas no mercado devido ao baixo custo relativo de seus constituintes a outras montagens, que são: um anodo composto de uma liga de zinco em chapa, ou “copo”, sendo que essa liga contem chumbo (Pb) para aumentar a conformabilidade do metal, cádmio (Cd) e mercúrio (Hg) como inibidores de corrosão; um catodo de dióxido de manganês, obtido a partir de minério de manganês da alta pureza (mistura do catodo, Figura 2), misturado com carbono (para aumentar a condutividade e reter umidade) e eletrólito de cloreto de amônio e cloreto de zinco criando uma pasta no interior da bateria em contato com um condutor/eletrodo de carbono. [14; 15; 16]

A energia química armazenada é convertida em elétrica pela oxidação do zinco e pela redução parcial do manganês. A equação global que rege a carga/descarga dessas baterias é [17]:



Sendo a equação característica da bateria Zinco-Carbono descrita pela equação 2 [18]:



A Bateria de Zinco-Cloreto difere da de zinco-carbono pelo fato do eletrólito ser constituído de apenas cloreto de zinco, e de possuir menores teores de cádmio e de mercúrio na liga de zinco além dela possuir desempenho superior em equipamentos motorizados como brinquedos. Pode ser descrita pela Figura 2 e obedecendo a mesma equação global de reação dada pela equação 1. [13; 14]

Contudo como o eletrólito é diferente, sua reação característica fica descrita pela equação 3 ^[18]:



Considerando que para este trabalho, serão utilizadas baterias moídas, além dos compostos/metais a serem recuperados, toda a composição das baterias é relevante quando tratadas por rotas hidrometalúrgicas, pois os outros componentes presentes podem ser contaminantes ao processo ou objetivo proposto. (eg.: mercúrio)

Assim, além das reações, tem-se na Tabela 1 composição média dos principais fabricantes, em massa, de todos os componentes presentes nas baterias (ou pilhas) secas.

Tabela 1: Composição média da pilha seca (tipo: zinco-cloreto) ^[13]

Componente	% em Massa
Aço	8 – 14
Dióxido de Manganês	28 – 32
Zinco	16 – 20
Grafite (ou carbono)	7 – 13
Cloreto de Zinco	6 – 10
Água, papéis e plásticos	Balanço

Ainda considerando os sistemas Zinco-dióxido de manganês, há a bateria alcalina (Figura 3), com eletrólito alcalino a base de hidróxido de potássio, evitando a corrosão do zinco, e um catodo de dióxido de manganês mais puro, ou de qualidade eletrolítica. Ela também é considerada mais ecológica por possuir menores teores (ou nenhuma presença) dos metais tóxicos Hg, Cd e Pb, e por apresentar tempo de vida maior. ^[14]

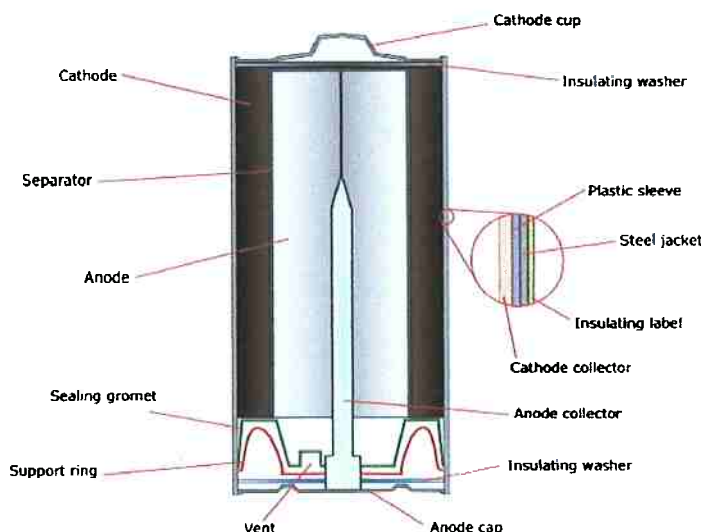
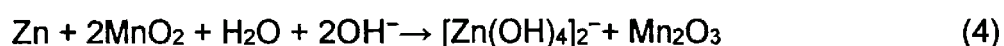


Figura 3: Esquema de bateria alcalina de dióxido de manganês ^[17]

Essa configuração da Figura 3 permite que, com o uso do zinco em pó, haja uma maior superfície de contato entre ânodo e cátodo, proporcionando também uma maior densidade de carga dentre os tipos de sistemas de baterias a base de zinco-dióxido de manganês, garantindo uma maior eficiência no uso doméstico. ^[14]

A equação química global pode ser descrita pela equação 1, contudo a equação característica da pilha alcalina que descreve a descarga responsável por essa melhor densidade de carga é descrita pela equação 4:



A composição média das pilhas alcalinas, segundo os principais fabricantes é descrita pela Tabela 2

Tabela 2: Composição média de uma pilha alcalina ^[13]

Componente	% em Massa
Aço	19 – 23
Dióxido de Manganês	32 – 38
Zinco	11 – 16
Grafite (ou carbono)	3 – 5
Hidróxido de Potássio	5 – 9
Água, papéis e plásticos	Balanço

A concentração de mercúrio encontrado nessas baterias tem diminuído significativamente nos últimos anos, sendo que as principais marcas conhecidas no mercado já aboliram o uso de mercúrio na composição de seus produtos.

Sistema Zinco-Óxido de mercúrio

Apesar de ser uma tecnologia a base de mercúrio, com eletrólito alcalino, essa bateria ainda é utilizada para medir a eficiência de outras baterias já que possui densidade de energia 4 vezes maior do que as baterias de Zinco-Dióxido de manganês alcalinas, fornecendo 1,35 V. ^[14]

Como essa bateria permanece apenas para uso restrito estando também em desuso, não é comumente encontrada no descarte doméstico de pilhas, portanto não será analisada em detalhes.

Sistema Zinco-Óxido de Prata (ou pilha-botão)

Essas baterias são normalmente encontradas na forma de pilhas-botão devido a sua construção e composição mais cara à base de: óxido de prata (monovalente) com grafite, para aumentar a condutividade no catodo; zinco metálico no anodo; um material plástico com celofane tratado como separador entre anodo e catodo e; um eletrólito alcalino. Isso torna seu uso mais restrito a pilhas de pequenas dimensões, normalmente construídas segundo a Figura 4. ^[14; 19]

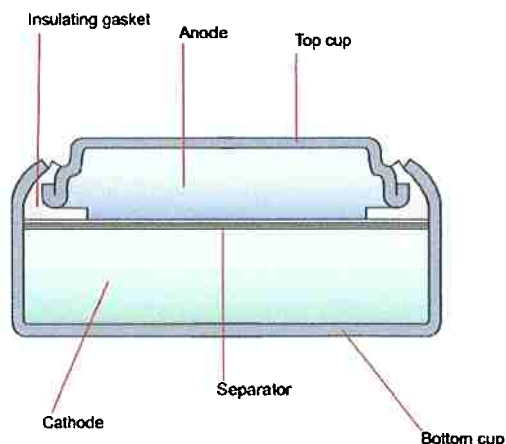


Figura 4: Esquema de Pilha Botão (Zn-Ag₂O) [19]

As pilhas botão apresentam alta densidade de carga e de energia, conseguindo manter quase constante uma voltagem de 1,5 V, mesmo que ainda seja uma bateria primária: possui grande utilização em produtos em que a miniaturização e a durabilidade são características fundamentais, como relógios e material bélico de precisão. [14; 19]

A reação global referente a essa bateria pode ser descrita como a equação 5 [19]:



Baterias de Lítio [14]

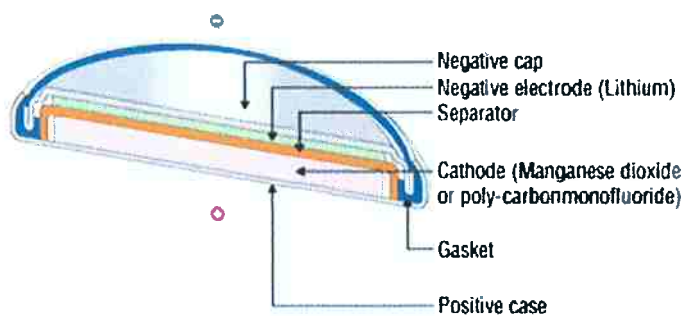


Figura 5: Esquema de Bateria de Lítio Primária [20]

As baterias de lítio primárias surgiram no começo dos anos 90 e são uma classe de baterias que contém um anodo de lítio, o qual, devido sua grande reatividade, teve que ser associado a eletrólitos não aquosos orgânicos, ou não, para evitar a liberação de gás hidrogênio, potenciais explosões e/ou consequente redução de eficiência. Essas baterias ganharam mercado devido à alta densidade energética,

em comparação com as pilhas botão de zinco-óxido de prata. Tendo sua descarga regida pela equação 6:



Outra característica é o fato dessas baterias não precisarem de um separador, ou membrana permeável para separar os polos, pois uma camada automaticamente se forma no lítio servindo de membrana porosa. Essa membrana permite uma operação de alta corrente em voltagem praticamente constante de até 3,2 V.

Apesar de suas vantagens, sua utilização é limitada, dados os riscos e dificuldades de produção: tornam o produto final caro, e a utilização é de risco, tanto pela alta reatividade do lítio que pode reagir com água liberando hidrogênio, explosivo, como pela sensibilidade ao calor apresentada por esses dispositivos. Além disso, pelos riscos apresentados, há regulamentações que limitam o transporte de lítio em grandes quantidades, o que dificulta a produção e posterior transporte de baterias maiores que os tipos AA ou AAA.

Os tipos mais comuns de baterias de lítio encontradas em câmeras automáticas, equipamentos militares e outros usos também normalmente encontrados para as baterias de Zinco-óxido de prata são: as de lítio-sulfato de ferro, lítio-monofluoreto de carbono, lítio cloreto de tionila e lítio-dióxido de enxofre.

Zinco-Ar ^[14]

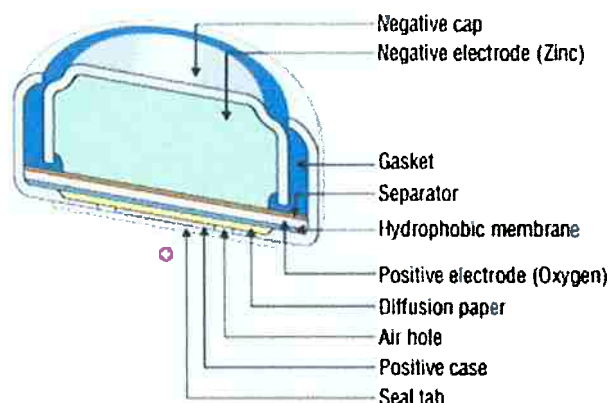


Figura 6: Esquema de bateria Zinco/Ar ^[20]

Estão comercialmente disponíveis em tamanhos que vão desde baterias muito pequenas até do tamanho de caixas e apesar de ter um princípio de design

muito simples, são tecnicamente muito complexas de serem construídas, pois possuem um “eletrodo de ar” muito fino tendo também um polímero ligado a carbono poroso com malha de metal. Estrutura semelhante à montagem mostrada na Figura 6.

A reação que descreve o funcionamento dessa bateria pode ser descrita simplificada pela equação 7:



Outra característica que a torna complexa, é que essa construção deve ser feita de modo a evitar que o oxigênio do ar chegue ao anodo, possuindo uma montagem, estocagem e estrutura feita sob condições de vácuo ou similar. Dada a complexidade e características desse tipo de pilha, ela não é comumente encontrada nos resíduos domésticos.

1.2.2. Baterias Secundárias

Chumbo-Ácido

As baterias de chumbo-ácido são assim denominadas pela sua composição e montagem, anodo feito de chumbo metálico e catodos de óxido de chumbo separados por membranas permeáveis e imersos em solução de ácido sulfúrico, assim como mostra a Figura 7. [21]

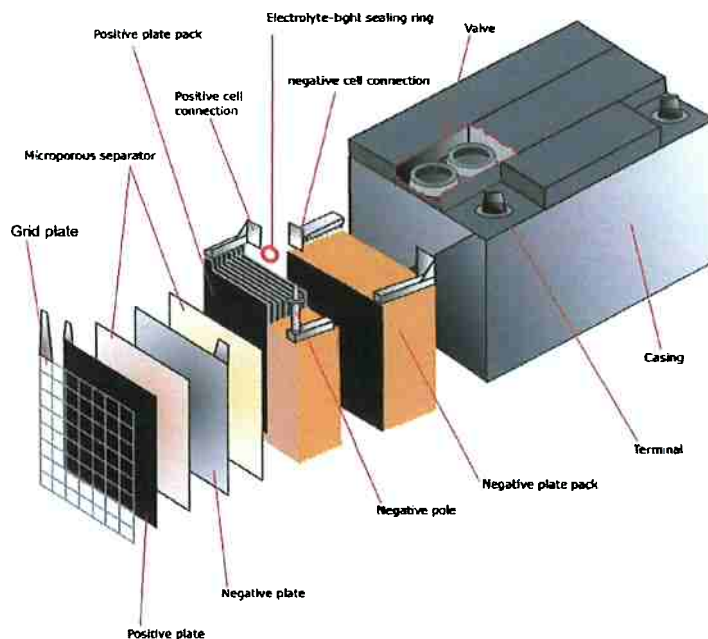


Figura 7: Esquema de bateria Chumbo-Ácido ^[21]

Apesar de sua baixa densidade de energia, essas baterias são amplamente usadas no mundo devido a algumas características comuns a todos os tipos de montagem: seus baixos custos, desde a matéria prima à fabricação e armazenamento; sua capacidade de operação em altas ou baixas demandas de corrente; a confiabilidade de operação após centenas ciclos de carga/descarga; o fato de normalmente possuir uma boa durabilidade de carcaça externa; garantir uma voltagem confiável de 2.1 V por célula (sendo que uma bateria pode possuir muitas células em série ou paralelo). ^[21; 22]

Os principais tipos e usos dessa bateria são para ignição (SLI: starter-lightnig-ignition), há as que são utilizadas para tração (motores elétricos) e aquelas para armazenamento ou estacionárias (no-breaks e outros armazenadores). As utilizadas para ignição são as mais utilizadas em quantidade devido ao seu uso na indústria automotiva, possuindo mais de 700 milhões de unidades/carros com esse emprego. ^[21; 23]

Mesmo com longa durabilidade e confiabilidade de operação, depois de muitos ciclos de carga/descarga, há certo ponto em que a bateria atinge um ponto de saturação chamado de “sulfatação”, caracterizado pela perda da capacidade de fornecer, ou armazenar, corrente para até 10% da sua capacidade original. ^[14] Isso ocorre devido à deposição de sulfato de chumbo nos polos resultante da reação das

chapas de chumbo/óxido de chumbo com o ácido sulfúrico, o que impede a reação dada na equação 8:



Segundo Karami et al. (2009) a recarga dessas baterias pode ser feita pela aplicação de “corrente inversa”, ou seja, uma corrente contínua no sentido contrário ao de descarga da bateria, podendo fazer com que a bateria volte a operar com até 80-90% de sua capacidade original. Também segundo os mesmos autores, é possível medir a descarga da bateria pela variação da densidade do eletrólito, uma vez que na reação do catodo há a produção de água, menos densa que o ácido sulfúrico, sendo que a troca do eletrólito ou adição de mais ácido pode auxiliar no aumento da eficiência da bateria se parcialmente descarregada. [14; 21; 23]

Devido ao esgotamento ou redução da eficiência de operação dessas baterias, nota-se que cerca de 500 mil a 1 milhão de baterias são descartadas incorretamente, segundo a ULAB, enquanto que todas deveriam ser recuperadas e renovadas, pela processo descrito por Karami et al., ou recicladas para a recuperação do chumbo (metálico, óxido, ou em solução) para evitar os problemas relacionados no item sobre toxicidade do chumbo.

Baterias de Níquel-Cádmio

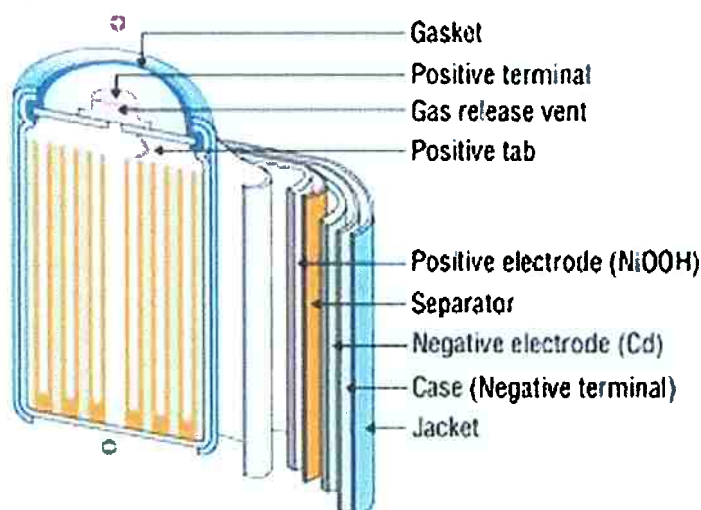


Figura 8: Esquema de bateria de Ni/Cd recarregável [20]

Após sua invenção em 1899, por Waldmar Jungner a bateria de Ni/Cd somente atingiu o estado utilizado atualmente em 1947 com a introdução de um

eletrodo poroso de níquel recombina os gases gerados ao invés de liberá-los na atmosfera, permitindo a bateria selada atual, como na Figura 8. Dado seu desenvolvimento por mais um século, essa tecnologia já está madura e é bem conhecida, mesmo que ainda apresente algumas limitações. [1]

Dentre as limitações que podem ser citadas para essa bateria estão: a relativa baixa densidade de energia (comparada com sistemas novos); a existência ou ocorrência de efeito memória se os ciclos de carga e descarga não forem realizados eficientemente, pois ela precisa de descargas completas de tempos em tempos; a presença de metais tóxicos, os quais estão sendo gradativamente limitados em diversos países e alta taxa de auto descarga, precisando de carga se armazenada por longos períodos de tempo. [1; 14]

Contudo não são as limitações que fazem quase 50% de todas as baterias recarregáveis do mundo sejam de Ni/Cd (dados de 2001), mas sim suas vantagens comparativas: carga rápida; possibilidade de mais de mil ciclos de carga/descarga; boa durabilidade média do recipiente externo; armazenamento e transporte de baixo custo; suporta carga/descarga em excesso; mais econômica em termos de custo por ciclo e; disponível em uma grande variedade de tamanhos e formas.

A composição média segundo Vassura et al. (2009) pode ser considerada como (40%)Ni, (15%)Cd, (5%) de plástico, (2%)KOH e (16%) de outros componentes. Já o funcionamento da bateria Ni/Cd é regido segundo o esquema básico de um cátodo de Cd e um ânodo de NiOOH, ambos reagindo e se tornando hidróxido, respectivamente, de Cd e Ni durante a descarga. reação de descarga pode ser descrita simplificada pela equação 9 [24]:



A recarga pode ser feita passando-se corrente no sentido oposto ao ocorrido na descarga.

Ainda que essas baterias sejam utilizadas em maior número na forma selada, de uso primordialmente doméstico na forma cilíndrica ou em celulares, por exemplo, há também a forma aberta que possui uso mais comum, o industrial. Ambas as baterias, aberta ou fechada, devem, para maior eficiência de recarga, ser submetidas a uma carga de pelo menos 10% acima de sua capacidade normal para

que seja garantido que todo $\text{Cd}(\text{OH})_2$ seja consumido e a capacidade original restaurada.

Baterias de Níquel-Metal hidreto

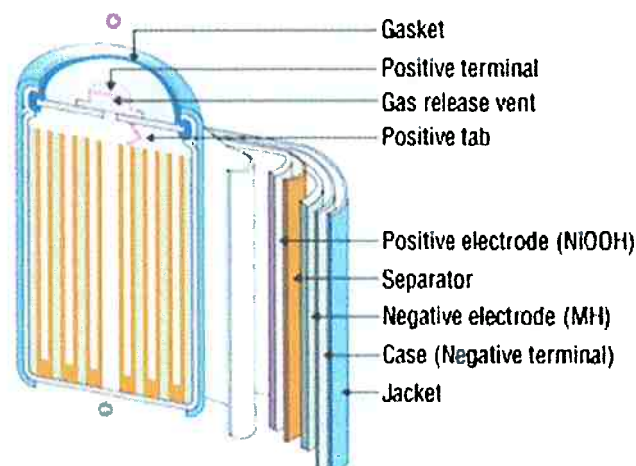


Figura 9: Esquema de Bateria de Ni-MH (1.2V) [20]

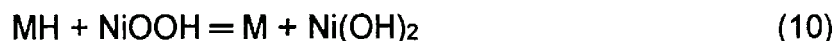
As pesquisas sobre tecnologia empregada na bateria de Níquel metal hidreto foram inicialmente originadas com o propósito de se criar uma forma estável de se armazenar hidrogênio para a bateria de níquel-hidrogênio, principalmente usada nos programas espaciais dos EUA. Contudo apesar de sua utilização limitada e alto custo no início, as pesquisas mostraram que compostos de lantanídeos e níquel em certas proporções poderiam possibilitar a existência de hidrogênio na forma dissolvida, ou não, que serviria de anodo ativo. [1; 14]

A bateria de Níquel Metal-hidreto, após essas melhorias ganhou mercado por ter sua capacidade aumentada para até 40% maior que as comumente utilizadas baterias de Ni/Cd, pelo fato da composição ser “ambientalmente mais limpa”, ou livre de metais tóxicos, e por não possuir ‘efeito memória’. Contudo, assim como as baterias de Ni/Cd, ela possui uma alta taxa de auto descarga, podendo perder até 10% de sua capacidade nas primeiras 24 horas, sendo que as soluções para esse problema geram a redução da densidade energética. [1]

Outras desvantagens que podem fazê-la não ter uma representatividade no mercado como as baterias de íons de lítio são: a necessidade de se fazer ciclos de descarga completa, para evitar a cristalização nos polos, e o fato dela possuir um número limitado de ciclos quando comparada com outras baterias de mesma

capacidade. Além disso, apesar do custo dessa bateria ter caído, ela ainda é cerca de 20% mais cara que as de Ni/Cd. [1; 14]

A composição média dessas baterias segundo Vassura et al. (2009) pode ser considerada como (33%) Ni, (30%) Fe, (10%) lantanídeos, (8%) de água, (3%) Co, (5%) de plástico, (2%) KOH, (1%) Mn, (1%) Zn e (7%) de outros componentes. [25] Sua reação de descarga pode ser descrita como a equação global 10 [26]:



Portanto pode-se esperar que o produto de níquel a ser encontrado nos resíduos das baterias usadas seja predominantemente de hidróxido de Níquel, juntamente com a forma metálica do metal do anodo.

Baterias de Íons de Lítio

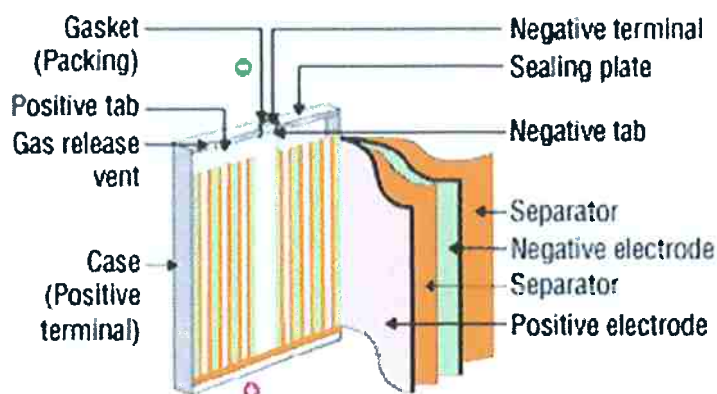


Figura 10: Bateria de Íons de Lítio [20]

As primeiras baterias desse tipo (com eletrodo de lítio ou compostos desse metal) apareceram no mercado em 1991, sendo que apresentavam a maior densidade energética e menor manutenção entre as baterias recarregáveis existentes. Devido a esse fator, logo dominaram o mercado, sendo que as baterias existentes nos mesmo ramos de atividade, num prazo de menos de 5 anos, perderam a representatividade no mercado de equipamentos portáteis como computadores e celulares. [1; 27]

Inicialmente as baterias de Lítio eram associações desse metal como anodo e catodo, óxidos de cobalto, de níquel ou de manganês (na forma de dióxido

de manganês), até de dissulfeto de molibdênio. Contudo o maior sucesso comercial desse tipo de bateria surgiu quando foram desenvolvidas as que utilizavam íons de lítio, sendo que apesar da diminuição da densidade energética nessa nova estrutura, elas garantiram maior confiabilidade na prevenção da formação de dendritos de lítio, problema comum nos tipos mencionados, pois era reduzida a eficiência de operação. [1; 14]

A estrutura que permite o funcionamento dessa bateria sem que haja a formação dos dendritos de lítio no polo negativo é um composto poroso de carbono. Isso é devido à composição química e estrutural das baterias de íons de lítio, que possuem uma estrutura porosa de carbono para estabilizar e evitar o crescimento desses dendritos de lítio. [1]

A composição média segundo Vassura et al. (2009) pode ser considerada como (15-25%) Al, (0,1-1%) de pó de carbono amorfo, (5-15%) de folhas de cobre, (1-10%) de carbonato dietílico, (1-10%) de carbonato de etileno, (1-10%) de etil-metil-carbonato, (1-5%) LiPF_6 , (10-30%) de pó de grafite, (0,5-2%) de fluoreto de polivinilideno, aço e polímero inerte. [25] Sendo sua reação de descarga descrita pela equação 11 [28]:



Como a participação dessa bateria tem aumentado no mercado, atualmente ela detém a maior porcentagem, espera-se que ela seja encontrada em grande quantidade nos depósitos e lixões. Contudo na análise desse trabalho elas não foram consideradas, pois é possível realizar sua separação antes do processamento hidrometalúrgico que será estudado.

1.3. Mercado de Baterias

Tendo em vista a classificação adotada, a representatividade das baterias químicas primárias em 2009 chegou a 23,6% do mercado global, de aproximadamente US\$ 50 bilhões [22; 29], sendo a bateria química secundária a responsável pela maior parcela do mercado devido ao crescente aumento dos mercados de notebooks. [29] Segundo a ABINEE (Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica) este mercado foi de 7,15 milhões de unidades vendidas em 2010

^[30] entre outros dispositivos portáteis como celulares, tablets e outros aparelhos sem fio de grande autonomia.

Dado esse crescente mercado de equipamentos móveis com baterias recarregáveis, a agência Frost & Sullivan prevê uma queda de 7,4% na venda de baterias primárias em 2015, com aumento para 82,6% nas secundárias. ^[29]

Considerando a diferença de composição química entre as baterias existentes no mercado global, em 2009 ^[29], pode-se confirmar a ocorrência descrita acima pela representatividade das baterias de Íons de Lítio, e outras secundárias, no mercado Global, como ilustrado na Figura 11.

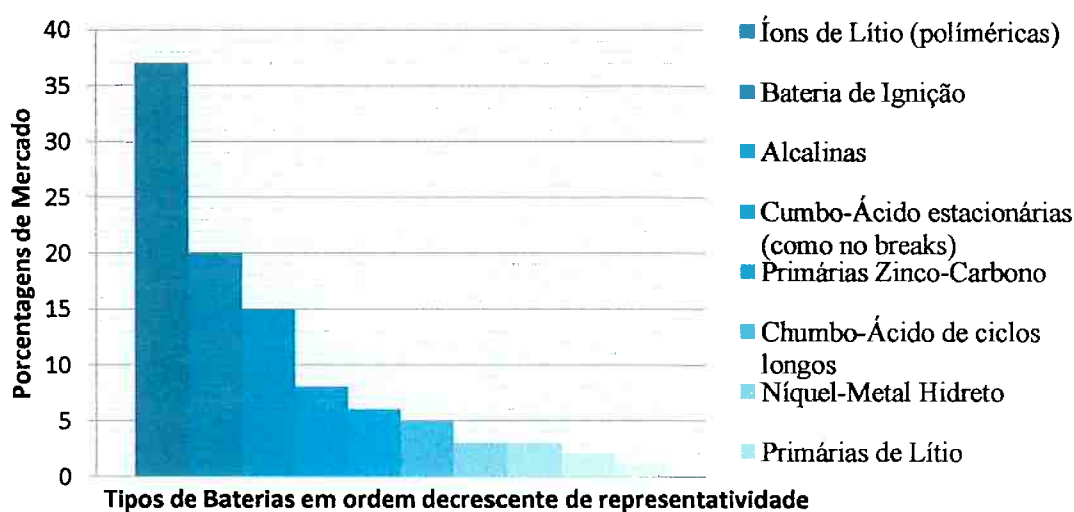


Figura 11: Mercado Global de Baterias de diferentes composições em 2009 ^[29]

Obs. Os dados referentes às baterias de íons de Lítio (poliméricas) correspondem às estatísticas das baterias de íons de lítio e às baterias de íons de lítio poliméricas juntas, dado que o mercado de ambas é varia de acordo com a dimensão e peso desejado do produto final: computadores, celulares e tablets.

Associado ao fato das baterias secundárias serem as mais utilizadas no mercado, há na população o desconhecimento do funcionamento dessa tecnologia, ou seja, não é feito um uso consciente e otimizado dos ciclos de carga e descarga. Isso faz com que, na maioria dos casos, a bateria tenha sua durabilidade, ou quantidade de ciclos máximos possíveis, ou a carga máxima possível, comprometidas, resultando em uma rápida incapacitação e descarte que poderiam ser evitados, segundo dados da Battery University.^[5]

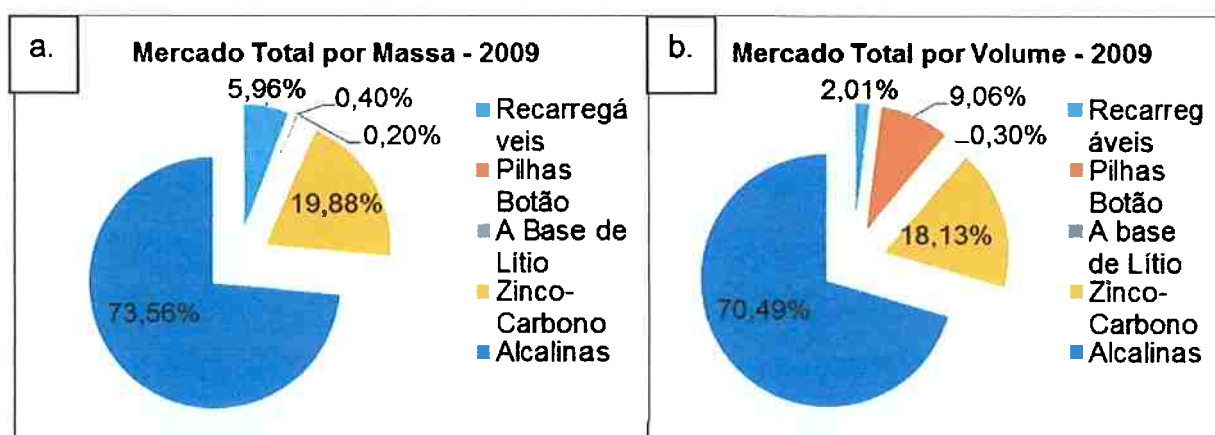


Figura 12: a.Distribuição em massa - b.Distribuição em Volume – Mercado europeu em 2009

Tomando o mercado europeu de pilhas e baterias como exemplo e considerando apenas as baterias recarregáveis dos tipos D, C, AA, AAA e 9V (tipos de baterias de uso “doméstico”), pode-se perceber pela Figura 12 que as baterias alcalinas e outras primárias são aquelas que estão em maior proporção, ao invés das secundárias. Isso ocorre porque a estatística anterior considera todos os tipos de baterias, incluindo as baterias utilizadas em laptops, celulares e similares, sendo também a estatística correspondente à representatividade de mercado, não em massa ou volume, mas em número, o que tornaria maior a fração correspondente aquelas a base de Lítio.

No caso brasileiro, a produção total de baterias chega a 1,2 bilhão de unidades/ano ^[31] sendo que a proporção dos tipos de baterias de uso doméstico comercializados se aproxima à daquela encontrada no mundo com a ressalva de que no mercado brasileiro há uma grande intrusão da pirataria, que segundo dados da Abinee de 2011 chega a 40% do mercado total. ^[31]

1.3.1. Evolução de Mercado e de Tecnologias

Outro aspecto importante a ser analisado é a evolução do mercado de baterias e de suas tecnologias: desde o surgimento de cada tipo de bateria e evolução tecnológica, até a participação de cada tipo no mercado; bem como a participação dos principais países produtores e das principais companhias produtoras (sem considerar a produção “pirata” ou não regulamentada).

Analisando a Tabela 3 a seguir pode-se perceber que as principais tecnologias de baterias utilizadas hoje são de origem recente - últimos 100 anos - o

que revela também que a portabilidade real também é recente. O mercado de eletroeletrônicos e o mercado de baterias surgiram de forma concomitante e dependente um do outro.

Tabela 3: História do desenvolvimento das baterias [1; 30; 31]

Ano	Inventor	Atividade
1600	William Gilbert (UK)	Estabelecimento dos estudos da eletroquímica
1791	Luigi Galvani (Itália)	Descobriu a “eletricidade animal”
1800	Alessandro Volta (Itália)	Invenção da Célula Voltaica (discos de Zn,Cu)
1802	William Cruickshank (UK)	Primeira bateria elétrica capaz de produção em massa
1820	André-Marie Ampère(França)	Eletricidade através de magnetismo
1833	Michael Faraday (UK)	Lei de Faraday
1836	John F. Daniel (UK)	Invenção da Célula de Daniel
1839	William Robert Grove (UK)	Invenção da Célula de Combustível (H_2/O_2)
1859	Gaston Planté (França)	Invenção da bateria Chumbo-Ácido
1868	Georges Leclanché (França)	Invenção da Célula de Leclanché (C/Zn)
1899	Waldmar Jugner (Suíça)	Invenção da bateria Ni/Cd
1901	Thomas A. Edison (USA)	Invenção das baterias Ni/Fe
1932	Shlecht & Ackerman (D)	Invenção da placa do polo sinterizada
1947	Georg Neumann (Alemanha)	Selamento da bateria Ni/Cd
1949	Lew Urry, Eveready Bettery	Invenção da bateria alcalina-Mn
1970s	Grupo	Invenção de uma bateria regulada por válvula de Pb-Ácido
1990	Grupo	Comercialização da bateria Ni/MH
1991	Sony (Japão)	Comercialização da bateria de Íons de Lítio
1994	Bellcore (USA)	Comercialização do polímero de íons de lítio
1996	Moli Energy (Canada)	Introdução da bateria de Li-ion com catodo de Mn
1996	Universidade do Texas (USA)	Identificação do fosfato de Lítio ($LiFePO_4$)
2002	Universidade de Montreal, Quebec Hydro, MIT e outras	Melhoras na tecnologia de fosfato de lítio, nanotecnologia e comercialização

2011	Universidade de Stanford	Invenção da bateria a base de hexacianoferrato de cobre (estimativa de 10 anos de duração)
------	--------------------------	--

Segundo os dados da Battery University referentes ao mercado norte americano de pilhas e baterias, o consumo, e consequente produção, destas têm aumentado devido ao crescente mercado de aparelhos portáteis de grande autonomia. [22] O que pode ser evidenciado também pela Tabela 4 abaixo referente ao mercado brasileiro de eletroeletrônicos.

Tabela 4: Indicadores da Indústria eletroeletrônica^[30]

INDICADORES	2005	2006	2007	2008	2009	2010(p)
FATURAMENTO (R\$ bilhões)	92,8	104,1	111,7	123,1	111,8	125,6
NÚMERO DE EMPREGADOS (em mil)	133,1	142,9	156,1	161,9	159,8	172,0
EXPORTAÇÕES (US\$ milhões) ⁽¹⁾	7.767	9.249	9.300	9.891	7.486	7.500
IMPORTAÇÕES (US\$ milhões) ⁽¹⁾	15.135	19.705	24.053	32.035	24.947	30.000
SALDO DA BALANÇA COMERCIAL (US\$ milhões) ⁽⁴⁾	(7.368)	(10.456)	(14.753)	(22.144)	(17.462)	(22.500)
FLUXO DE COMÉRCIO (US\$ milhões) ⁽³⁾	22.902	28.954	33.353	41.926	32.433	37.500
FATURAMENTO/PIB (%) ^{(1) (2)}	4,3	4,4	4,2	4,1	3,6	3,5
FATURAMENTO/EMPREGADO (US\$ mil)	286,6	334,6	367,3	413,8	350,8	417,0
INVESTIMENTOS EM ATIVO FIXO/FATURAMENTO	3%	3%	3%	4%	3%	4%
EXPORTAÇÕES/FATURAMENTO (%)	20,4	19,3	16,2	14,8	13,4	10,4

(1) Série revisada; (2) PIB a preços correntes; (3) Exportações + Importações; (p) Dados de 2010 são previsões da entidade.

Fonte: IBGE, BACEN e MDIC/SECEX.

Outro indicador relevante para o mercado de baterias é a perda de representatividade de certos tipos de baterias no comércio global devido à mudança no perfil de consumo. Ou seja, dada a crescente pressão pela portabilidade, tem-se a necessidade do aumento da densidade de carga dos acumuladores de energia e a maior utilização de baterias secundárias (ou recarregáveis), o que representa uma redução do peso e no volume dessas, mostrado na Figura 13.

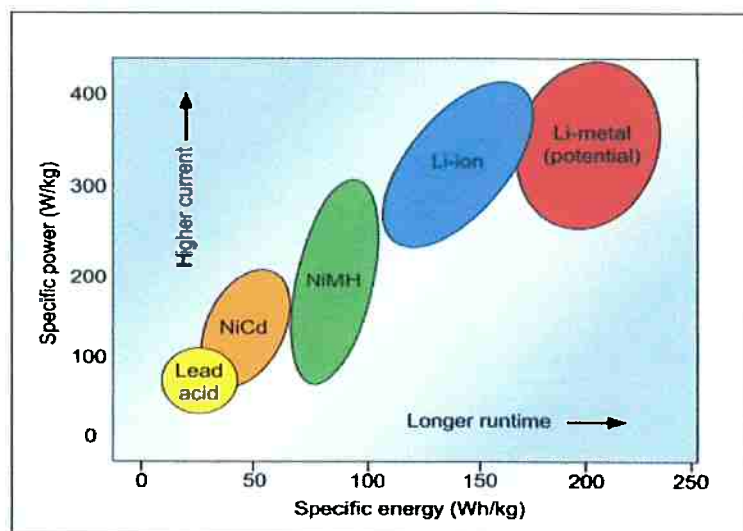
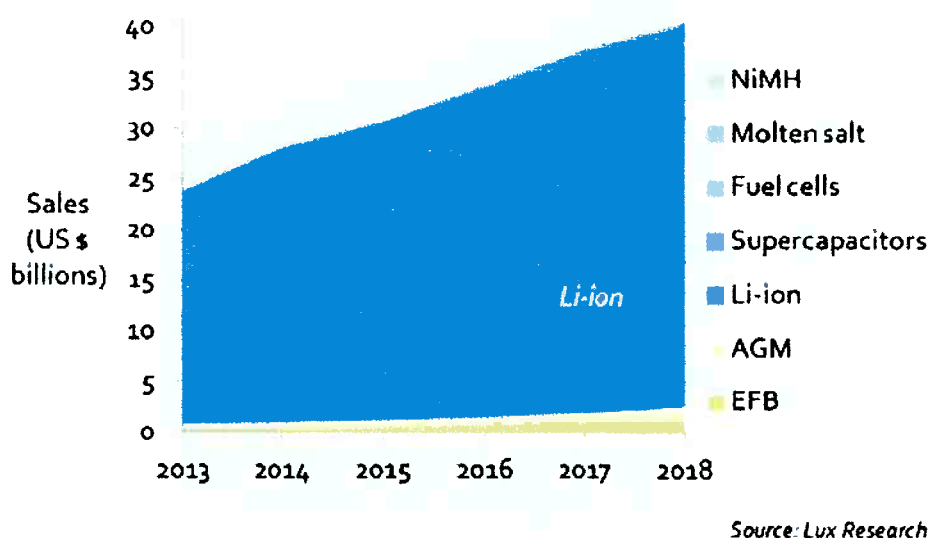


Figura 13: Potência específica e Energia específica de baterias recarregáveis [29]

Dada essa menor eficiência das baterias de Ni/Cd e de outras similares em termos de energia específica e de potência específica em comparação com as baterias de íons de Lítio e outras secundárias, as baterias primárias estão sendo substituídas por outras mais eficientes, principalmente pelas de íons de lítio dadas as aplicações crescentes de dispositivos móveis de longa autonomia, como mostra a Figura 14.



Source: Lux Research

Figura 14: Evolução do mercado de baterias recarregáveis no mundo [32]

A Figura 14 mostra um crescimento de aproximadamente 50% da participação das baterias de íons de lítio no mercado mundial, chegando a US\$ 41 bilhões esperados em 2018. Essa mudança também vem sendo observada pela

escolha recente de alguns fabricantes da indústria automobilística em trocar baterias de chumbo-ácido por íons de lítio. [32]

Considerando também o mercado de baterias primárias, percebe-se a diminuição da representatividade das baterias Secas (Zn-C e Zn-Cl) em detrimento do aumento das baterias alcalinas (companhias do mercado ocidental já mudaram suas produções para baterias de longa duração e recarregáveis). [14] Somando-se essa redução com a redução da participação das baterias primárias no mercado mundial (visto na Figura 15), espera-se que as baterias de níquel-cádmio apresentem menor participação nos resíduos urbanos no futuro.

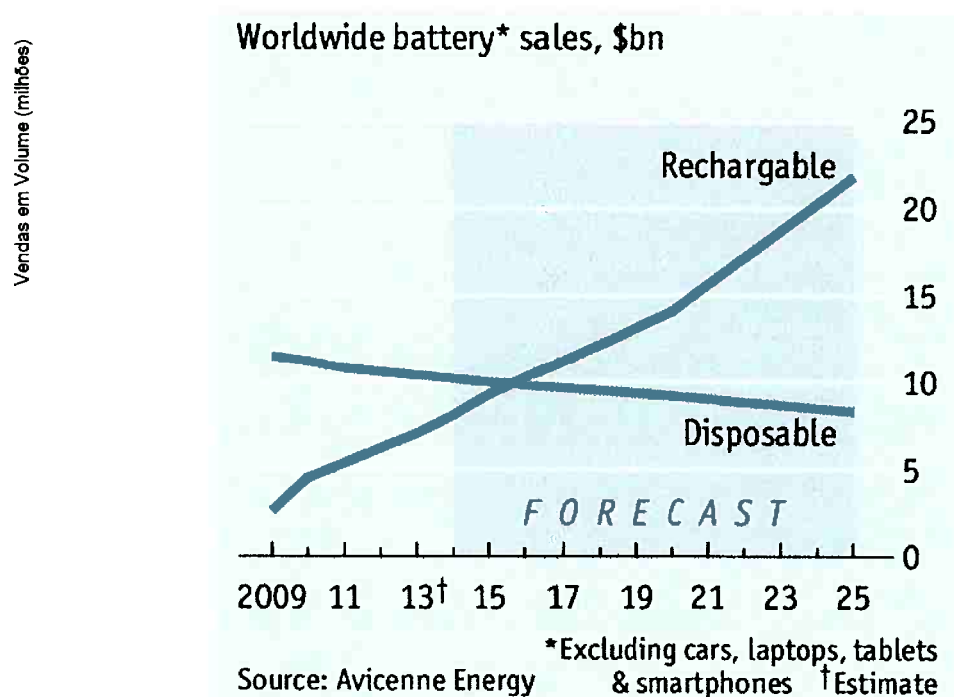


Figura 15: evolução do mercado de baterias primárias X baterias recarregáveis no mundo em Bilhões de dólares [33]

Além dos fatores econômicos, o mercado de baterias tem sofrido mudanças devido às legislações, como a CONAMA N°401/2008, que têm regulamentado as concentrações de certos metais, como Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cobalto (Co) e Mercúrio (Hg), presentes na composição das baterias, por apresentarem alto risco à saúde humana sendo por esse motivo limitados na composição desses produtos. [8] Um reflexo disso é a queda, até o total desuso desses metais (desconsiderando-se as pilhas e baterias falsas, ou “piratas”, não sujeitas às regulamentações das normas internacionais), como pode ser visto na Figura 16.

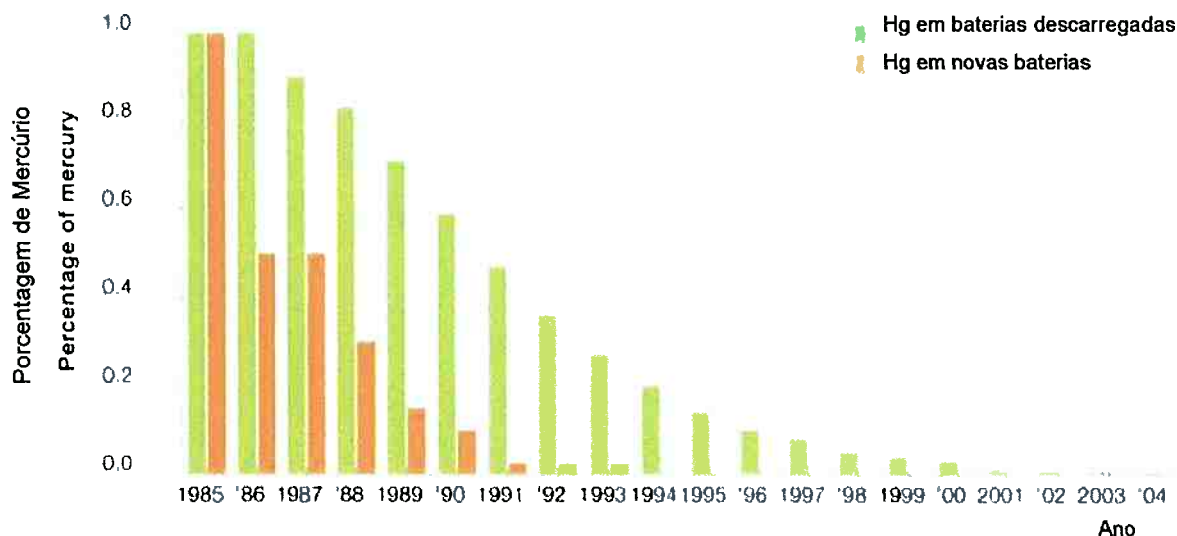


Figura 16: Porcentagem de Mercúrio em baterias descarregadas ou novas

1.4. Rotas de Reciclagem

São utilizadas basicamente duas rotas para a reciclagem de pilhas e baterias: a rota pirometalúrgica e a rota hidrometalúrgica. Estas sendo utilizadas após operações unitárias de tratamento de minérios e podendo ser realizadas de forma combinada.

1.4.1. Operações unitárias de tratamento de minérios

As operações unitárias de tratamento de minérios são utilizadas geralmente na primeira parte do processo de reciclagem para preparar a sucata para os processos subsequentes^[10]. Essas operações são úteis para separar e classificar os componentes do material analisado e, na reciclagem de pilhas e baterias, e consistem em operações de cominuição, separação granulométrica, separação magnética, homogeneização e quarteamento das amostras.

Huang et al. (2011) mostraram que a redução mecânica de pilhas e baterias por moagem é efetiva para retirar as partes metálicas dos outros constituintes das pilhas, como pastas e separadores, e que separação por gravidade pode ser empregada de modo a aumentar a concentração de metais entre 75 e 90%.^[35]

No processo de cominuição, Ruffino et al. (2011) verificaram que diferentes tipos e tamanhos de baterias possuem diferentes resistências à moagem,

sendo as pilhas alcalinas e de níquel-cádmio mais resistentes que as de zinco-carbono (secas).^[36]

Ruffino et al. (2011) sugeriram uma sequência de etapas com pré-processamento envolvendo operações de tratamento de minérios e a instalação de uma planta de reciclagem com a finalidade de se obter e se separar frações úteis de variados tipos de pilhas e baterias como metais magnéticos e não magnéticos, papel, plástico e um material fino composto de uma mistura metal-carbono. Essa sequência se baseia na separação prévia dos tipos e tamanhos das baterias por peneiramento, na liberação dos componentes via moagem e a posterior separação entre o material fino e o grosseiro através de outro peneiramento; enquanto o grosseiro é mandado para incineradores, o fino é submetido a processos de recuperação por piro e hidrometalurgia.^[36]

Por utilizarem somente mecanismos físicos, as operações unitárias de tratamento de minérios apresentam custo menor do que outros métodos. Desse modo, mesmo sendo limitadas quanto aos resultados, permitem tornar o processamento posterior significativamente mais barato^[10].

1.4.2. Rota pirometalúrgica

A pirometalurgia é o processo no qual se utiliza alta temperatura para a recuperação dos materiais de interesse pela decomposição de materiais e evaporação de metais ou compostos. Por esse processo, por exemplo, pode-se eliminar o mercúrio contido nas pilhas secas e também recuperar zinco e cádmio^[10; 37].

Entre outras rotas existentes, por Huang et al (2010) propuseram para reciclagem de cádmio a partir de baterias de NiCd fazendo uma separação metalúrgica a vácuo em "scale-up".^[38] Esse processo de separação metalúrgica é um tipo de pirometalurgia altamente eficiente e com melhores propriedades do ponto de vista ambiental. Determinou-se que os parâmetros que afetam a reciclagem por esse método são a temperatura, o tempo de aquecimento, a altura da carga no forno e a quantidade de carvão pulverizado adicionado. No sistema a vácuo, observou-se que a redução do CdO por carbono em pó é termodinamicamente viável a temperaturas baixas (inferiores a 400 °C).

1.4.3. Rota hidrometalúrgica

A rota hidrometalúrgica são etapas que podem envolver operações unitárias de extração líquido-líquido e líquido-sólido. Os processos hidrometalúrgicos envolvem basicamente etapas de lixiviação em meio alcalino ou ácido, favorecendo a extração de uma espécie de interesse. Nesta rota pode-se ter maior economia de energia em relação as rotas pirometalúrgicas. [37]

As etapas iniciais de extração envolvem a lixiviação de metais, que pode ser seletivo ou não. Quando não há seletividade e se obtém uma solução rica em diversos metais etapas complementares devem ser utilizadas a fim de obter as espécies de interesse com alto grau de pureza. [39]

Desta forma, os metais podem ser separados e recuperados por precipitação seletiva, variando-se o pH da solução ou acrescentando-se algum reagente; por extração por solventes, método pelo qual um solvente orgânico liga-se a um determinado íon metálico separando-o da solução; e por eletrólise, através da qual o metal é depositado em superfícies por meio da aplicação de corrente elétrica. [36; 37]

Lixiviação

Os ácidos mais utilizados na lixiviação de pilhas e baterias são o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico e o ácido nítrico. Embora ácido sulfúrico não seja tão efetivo como ácido nítrico e ácido clorídrico (ácidos mais fortes), ele é preferido sobre os outros reagentes de lixiviação em termos de custo, menores impactos ambientais, menores problemas de corrosão e facilidade na sua recuperação durante a eletrodeposição [40].

Ferella et al.(2008) estudaram a recuperação de zinco e manganês de pilhas alcalinas e de Zn-C por meio da lixiviação seletiva com ácido sulfúrico. [41] O manganês foi recuperado como uma mistura de óxidos provenientes da redução do MnO_2 pelo carbono. O ferro foi recuperado por precipitação seletiva com KOH, e impurezas metálicas, como Cu, Ni e Cd, foram retiradas através de cementação com pó de zinco.[41] A cementação é um método que consiste no uso de um metal sólido para recuperar outra espécie metálica em solução por meio de uma reação redox [42]. O grafite foi completamente removido do resíduo sólido da lixiviação a fim de se obter

uma mistura de Mn_2O_3 e Mn_3O_4 . Foi observado também que o resíduo sólido não pode conter ferro, porque os óxidos de manganês recuperados ficariam contaminados. O ferro deve ser previamente separado do zinco para facilitar o processo de eletrodeposição do zinco. Os autores também verificaram que cádmio, a partir da concentração de 24 mg.L^{-1} , pode ser codepositado com o zinco metálico^[41].

A natureza anfótera do zinco representa uma vantagem à medida que sua lixiviação e separação podem ser feitas em meio alcalino ou ácido, o que fornece diferentes métodos hidrometalúrgicos e reagentes para reciclar baterias de zinco-manganês, recuperando produtos como Zn, Mn_2O_3 , Mn_3O_4 e ferritas Zn-Mn.

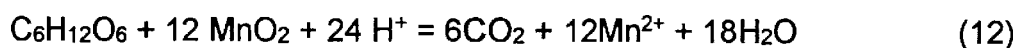
Shin et al (2009) realizaram a lixiviação alcalina de pilhas e baterias de zinco sob presença de hidróxido de sódio.^[16] Os autores observaram que a concentração de zinco no licor de lixiviação depende da concentração de NaOH e que essa lixiviação permitiu uma recuperação de zinco de aproximadamente 88,5 %. A lixiviação realizada com carbonato de amônio possibilitou a obtenção de 80% de zinco.

Está sendo pesquisado o uso de ácidos menos agressivos do ponto de vista ambiental na lixiviação de pilhas e baterias. Li L. et al.(2010) fizeram a lixiviação de cobalto e lítio oriundos de baterias de íons de lítio com uma solução contendo ácido cítrico ($C_6H_8O_7.H_2O$) com peróxido de hidrogênio. O lítio e o cobalto conseguiram ser efetivamente recuperados na forma de seus citratos. Entretanto, o ácido obtido após a lixiviação causa danos ao ambiente, e substâncias perigosas como Cl_2 , SO_3 e NO_x são liberadas durante a lixiviação. ^[43]

Sayilgan et al. (2010) realizaram a lixiviação de pilhas alcalinas e secas utilizando como redutores ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$), ácido cítrico e ácido oxálico ($C_2H_2O_4$) e como agentes precipitantes o hidróxido de sódio e de potássio, para promover a precipitação e posterior recuperação de manganês e zinco. As lixiviações foram feitas com H_2SO_4 ou com HCl. ^[44] Os agentes redutores são necessários para reduzir o Mn^{4+} , insolúvel em ácido sulfúrico, para Mn^{2+} ,solúvel nesse ácido, e para possibilitar, assim, que uma maior concentração de manganês seja lixiviada ^[45]. A utilização de ácido oxálico com H_2SO_4 ou com HCl não se mostrou efetiva na lixiviação de zinco, pois formaram-se precipitados de oxalato deste metal, o que diminuiu significativamente as porcentagens de extração de zinco. Já o uso de ácido ascórbico ou de ácido cítrico foi efetivo na lixiviação e recuperação de Zn e Mn: entre 87 e 100% de Mn e quase 100% de Zn foi lixiviado após 3h sob a presença de H_2SO_4 ou de HCl;

além disso, os ácidos ascórbico e cítrico não formaram precipitados de zinco. Foi observado que, no que diz respeito ao preço, os ácidos sulfúrico e cítrico são mais baratos que os outros ácidos inorgânicos e agentes redutores testados [33].

Como agentes redutores alternativos podem-se citar também dois carboidratos: glicose (monossacarídeo) e lactose (dissacarídeo) [46]. A reação de redução feita pela glicose, quando se lixivia manganês de baterias alcalinas, pode ser representada por [46]:



A lixiviação do manganês, e também do zinco, ocorreu de forma completa sob a ação redutora de ambos os carboidratos. A lixiviação com frutose e glicose foi responsável pela extração de mais de 97% Mn e na lixiviação sem glicose extraiu-se apenas 30% Mn, juntamente com todo o zinco. Verificou-se que os parâmetros mais significativos para a extração de manganês são a concentração de ácido sulfúrico, a temperatura e a concentração de lactose [46].

Lixiviação com agentes oxidantes (peróxido de hidrogênio)

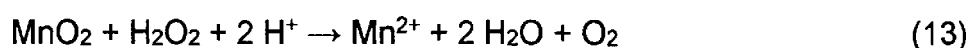
O peróxido de hidrogênio é uma das substâncias mais utilizadas como agente oxidante (solução de H_2O_2), tendo caráter oxidante em meio ácido e em meio alcalino tem caráter redutor, porém quando há na solução oxidantes mais fortes, como o dióxido de manganês, o peróxido possui ação anfótera, dependendo da faixa de pH. [47]

O efeito da adição de H_2O_2 na solução de lixiviação de pilhas e baterias de Zn-C exauridas foi analisado por Shin et al. [47]. Para a solução composta somente por ácido sulfúrico, a porcentagem de manganês lixiviado foi inferior a 35 %. Adicionando-se o peróxido de hidrogênio, a quantidade de manganês lixiviado aumentou 2,3 vezes, correspondendo a uma porcentagem de lixiviação igual a 82 %. A lixiviação foi realizada utilizando-se uma solução 2 mol.L^{-1} de H_2SO_4 , relação sólido-líquido 1/10, sob temperatura ambiente e agitação constante. A quantidade adicionada de peróxido correspondeu a 6 % do volume da solução de lixiviação. Em condições de ensaio semelhantes, Kim et al. [48] obtiveram a extração de 97,9% de zinco, 98% de manganês e 55,2% de ferro.

Li J. et al. (2009) estudaram da quantidade de peróxido de hidrogênio utilizada na lixiviação com HCl. Verificou-se que o aumento da quantidade de peróxido de hidrogênio utilizada favorecem a dissolução de metais como Ni, Co e Mn. As dissoluções de Ni, Co e Mn ficaram acima de 95% nas condições ótimas. As condições ótimas encontradas foram: concentração de HCl igual a 6 mol.L⁻¹, temperatura de reação igual a 60 °C, relação sólido-líquido 1/8, relação molar H₂O₂/MeS igual a 2, e um tempo de lixiviação de 2 horas. Como a lixiviação não apresentou melhores resultados com concentrações de HCl superiores à concentração ótima (6 mol.L⁻¹), adicionou-se peróxido de hidrogênio, o que aumentou o rendimento do processo. No caso do Ni e Co, seus óxidos podem reagir com HCl na ausência de peróxido. [49; 50]

Esses fenômenos ocorrem porque, quando adicionado, o peróxido de hidrogênio impõe na solução ácida o seu potencial de equilíbrio padrão (– 0,08 V [51]), deslocando o potencial do meio para valores inferiores ao do potencial da reação do MnO₂ (+ 1,23 V [51]). A solução apresentará um valor de potencial localizado no campo de estabilidade da espécie Mn²⁺, funcionando como redutor para o manganês.

A presença do peróxido ocasiona, então, a redução do Mn⁴⁺ para Mn²⁺, por meio da equação 12 [45]:



1.5. Processos de Reciclagem Existentes

Há diversos processos de reciclagem de pilhas e baterias no mundo. Os processos são destinados à reciclagem de tipos específicos de pilhas e baterias, não havendo um processo que sozinho consiga tratar todos os tipos.

Segundo Espinoza et al. (2002) existem os seguintes processos para reciclagem de pilhas e baterias^[10]:

- Pirometalúrgicos: Sumimoto (exceto NiCd), Snam-Savam (NiCd), Sab-Nife (NiCd), Waelz, Accurec, Batrec, Valdi e Revatech.
- Hidrometalúrgicos: TNO (com rotas específicas para NiCd), Revabat, Revatech
- Mistos: Recytec (exceto NiCd), Atec
- Tratamentos Físicos: Inmetco

Dois processos pirometalúrgicos, Valdi e Batrec, e dois processos hidrometalúrgicos, Revabat e Revatech, foram comparados por Briffaerts et al. (2009) segundo os riscos oferecidos por eles ao meio ambiente e segundo à porcentagem de reciclagem alcançada. Nos processos pirometalúrgicos, o manganês é reciclado na forma de ferromanganês. De forma geral, nenhum processo se mostrou melhor que o outro, cada um tem vantagens e desvantagens. [52]

2. OBJETIVOS

Este trabalho possui os objetivos:

- Caracterizar os metais presentes em pilhas e baterias obsoletas identificando os metais presentes e;
- Estudar, através de rota hidrometalúrgica, as variáveis da lixiviação dos metais presentes: efeito da temperatura, concentração de ácido sulfúrico, pH de solução inicial, densidade de polpa (relação sólido/líquido), tempo de lixiviação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparação da amostra

Nesta pesquisa foram utilizadas amostras de pilhas e baterias descartadas fornecidas pelo programa Poli USP Recicla, sob coordenação da Coordenadoria do Campus da Capital (COCESP) e pela escola Politécnica^[53], no período do segundo semestre de 2010 na Escola Politécnica da USP.

As amostras foram coletadas e pré-tratadas por Pereira (2011), que também pesquisou aspectos das rotas hidrometalúrgicas e recuperação de metais, seguida primeiramente de uma separação manual e classificação: baterias de NiCd, NiMH, de Íons de lítio, Li-polímero, pilhas botão, alcalinas, secas, oxi-alcalinas e baterias seladas de chumbo ácido e baterias falsas. As amostras de baterias foram separadas de uma sucata que continha inicialmente: circuitos eletrônicos, carcaças de celular, lixo comum (papéis, copos plásticos) e baterias sem invólucros ou que não continham informações de composição sendo estes materiais excluídos da análise.^[11]

Para este trabalho, após separação das baterias da sucata recolhida, foi preparada uma amostra representativa da massa total obtida no Poli USP Recicla para tratamento. Assim, dada a separação feita, será adotada nesse trabalho a mesma nomenclatura utilizada por Pereira (2011),: as pilhas e baterias alcalinas, secas, de NiMH e NiCd foram denominadas “Baterias Comuns”.^[11]

Pereira (2011) obteve a composição do lote de sucata de cerca de 725g, dada na Tabela 5:

Tabela 5: Composição do lote de sucata obtido^[11]

Material	% em Massa
Alcalinas	51,72
Secas	22,01
NiCd	1,77
NiMH	4,93
Lítio	1,81
Pilhas Botão	0,35
Seladas	12,78
Falsas	2,06
Não Identificadas	1,52
Oxialcalinas	0,03
Carcaças de celular	0,94
Circuitos de Celular	0,08
TOTAL:	100,00

Como este trabalho foi realizado em paralelo ao estudo realizado por Pereira (2011), a mesma amostra foi utilizada nos ensaios de lixiviação baseada na ‘Baterias Comuns’, que segue também a proporção em massa do mercado europeu em 2009, como pode ser visto na Tabela 6:

Tabela 6: Baterias comuns

Material	% em Massa
Alcalinas	64,30
Secas	27,37
NiCd	2,21
NiMH	6,12
TOTAL:	100,00

O processo de cominuição realizado por Pereira (2011) iniciou-se no moinho de facas com uma grelha cujas aberturas circulares tinham 8mm de diâmetro e posteriormente em grelha de 3mm.^[11]

3.2. Etapa Hidrometalúrgica

Como o objetivo deste trabalho é o estudo de rotas hidrometalúrgicas, especificamente no estudo dos fatores de lixiviação, para a recuperação de metais dessa amostra de baterias, diferentemente da metodologia adotada por Pereira (2011), não foi realizada uma separação magnética ou granulométrica, e sua consequente caracterização isoladamente, mas sim uma análise sobre o conjunto de baterias comuns como um todo.

Após homogeneização da amostra foram feitos quarteamentos, tipos jones, para gerar as amostras classificadas como 'amostras virgens', ou sem tratamento, seguindo a seguinte distribuição de massa e tratamento:

- i. Amostra de controle com 20,06g, mantida armazenada sem nenhum tratamento;
- ii. Amostra para caracterização química com 10,01g tratada com água régia (1/3 ácido nítrico e 2/3 ácido clorídrico em volume) na proporção sólido líquido de 1:10 (aprox. 100ml), com tempo de lixiviação de 10 horas a 30°C (testes preliminares indicaram que para lixiviação com água régia não são necessários tempos acima de 8h);
- iii. Restante das amostras foram feitas com massa média de aproximadamente 10g.

3.2.1. Caracterização Química

Para a realização da caracterização química da amostra de baterias comuns foi realizada uma lixiviação em água régia utilizando um agitador magnético por 24 horas à aproximadamente 30°C. A massa utilizada foi de 10,01 em 100 ml de solução.

Após o término do processo, a amostra foi filtrada em filtro de filtragem rápida, o filtro foi lavado e secado por 72 horas.

3.2.2. Efeito da Temperatura

Foram verificadas as concentrações de metais e porcentagens de extração nos licores de lixiviação obtidos por lixiviação durante 24 horas, às temperaturas de 30°C, 50°C, 70°C e 90°C, em 250mL de solução 1M de ácido sulfúrico com a utilização de agitador magnético.

3.2.3. Efeito da Concentração de Ácido sulfúrico

Para analisar o efeito da concentração de ácido sulfúrico na solução inicial de lixiviação foram realizadas quatro lixiviações de 24 horas em mesa agitadora, com 100 mL de H_2SO_4 à temperatura de 30°C e utilizando concentrações: 1M, 2M, 3M e 4M.

3.2.4. Efeito do pH da solução inicial de lixiviação

Neste trabalho também foi analisado o efeito do pH da solução inicial para a lixiviação com o objetivo de se verificar a possibilidade de uma lixiviação seletiva, dado que cada metal encontra-se em um estado, solúvel ou insolúvel, em determinadas faixas de pH e Potencial de solução – Diagramas de Pourbaix.^[54] Contudo para esta análise foi levada em conta apenas o fator pH, sendo os valores de potencial redox anotados para referência.

As soluções foram preparadas através da titulação de solução 2M de H_2SO_4 com solução 1M de NH_4OH até as soluções atingirem os pHs de 1 a 5 e de 9 a 13.

Para esta análise foi realizada a lavagem das amostras virgens com água deionizada, pois a presença dos eletrólitos causava o aumento do pH da solução de lixiviação. Sem essa etapa, o processo funcionaria como uma lixiviação básica de $\text{pH} > 10$.

A lavagem foi feita colocando-se a amostra em um filtro de filtragem rápida dentro de um funil e passando-se água deionizada corrente pela amostra. Após a passagem de um volume de 500mL pela amostra, sem realimentações, o filtro+resíduo foi seco.

O resíduo obtido foi raspado do filtro e utilizado nos ensaios de verificação do efeito do pH de solução inicial em pHs determinados, seguindo as condições: lixiviação em mesa agitadora por 24 horas à 30°C e relação sólido/líquido

de 1:10 e solução de lixiviação preparada com 2M de H_2SO_4 + titulação com 1M NH_4OH até cada pH analisado.

3.2.5. Efeito da densidade de polpa (relação sólido/líquido)

Para avaliar esse fator, foram feitos ensaios de lixiviação com solução de ácido sulfúrico 1M e com amostras de aproximadamente 10g em frascos Erlenmeyer em mesa agitadora por 24 horas a 30°C, seguindo as proporções sólido/líquido: 1:5, 1:10, 1:15, 1:20, 1:25, 1:50.

3.2.6. Efeito do tempo de lixiviação

Para avaliar em quanto tempo a reação de lixiviação entra em equilíbrio, ou seja, a perda de massa do sólido inicial torna-se constante para a lixiviação em ácido sulfúrico, foram realizados ensaios utilizando as seguintes características: relação sólido-líquido de 1:10, solução de ácido sulfúrico 1M e temperatura ambiente em mesa agitadora a 30°C considerando os tempos, em minutos: 20, 40, 60, 80, 100, 120.

Tabela 7: Tabela de Ensaios e condições experimentais

Ensaio	Tempo (h)	Agitação	Concentração (M)	Temperatura (°C)	Relação Sólido/Líquido	Ácido utilizado
Caracterização química	24	Agitador Magnético	-	30	1:10	Água régia
Ltemp30	24	Agitador Magnético	1	30	1:25	H ₂ SO ₄
Ltemp50				50		
Ltemp70				70		
Ltemp90				90		
LConc1	24	Mesa Agitadora	1	30	1:10	H ₂ SO ₄
LConc2			2			
LConc3			3			
LConc4			4			
LpH1	24	Mesa Agitadora	2M de H ₂ SO ₄ + titulação com 1M NH ₄ OH até pH desejado	30	1:10	H ₂ SO ₄ + NH ₄ OH
LpH2						
LpH3						
LpH4						
LpH5						
LpH9						
LpH10						
LpH11						
LpH12	24	Mesa Agitadora	1	30	1:5	H ₂ SO ₄
LpH13					1:10	
L-s/I-5					1:15	
L-s/I-10					1:20	
L-s/I-15					1:25	
L-s/I-20					1:50	

Lt-20	1/3					
Lt-40	2/3					
Lt-60	1	Mesa Aagitadora	1	30	1:10	H2SO4
Lt-80	4/3					
Lt-100	5/3					
Lt-120	2					

Dos ensaios de lixiviação e caracterização, obteve-se duas frações: uma sólida, derivada de elementos não solúveis como plásticos, cerâmicas e possivelmente metais não dissolvidos e; uma líquida contendo os ácidos e os metais dissolvidos.

Fração Sólida:

- i. Secagem do papel filtro contendo o resíduo em estufa por até 72 horas a aproximadamente 70°C;
- ii. Pesagem do filtro(s) + Resíduo(s) seco resultante de cada lixiviação;

Para determinação da massa do resíduo sólido total de cada amostra, foi realizada a pesagem dos papéis filtro após secagem por 1 hora e subtraída da massa total obtida da pesagem do filtro + resíduo.

Fração Líquida (ou licor de lixiviação):

- i. Verificação de perda de volume em proveta em relação ao volume de solução inicial;
- ii. Verificação visual da cor do licor;
- iii. Medição do pH e do Potencial de solução;
- iv. Diluição em diferentes proporções (dada a concentração esperada de cada metal segundo a literatura e segundo parâmetros da análise química);
- v. Análise química por ICP-AES (inductively coupled plasma - optical emission spectrometry).

Após a determinação e caracterização das amostras foram realizados os balanços de massa de cada amostra.

Os parâmetros analisados no projeto seguiram parâmetros encontrados na bibliografia como: temperatura, pH, densidade de polpa, concentração de solução inicial (concentração de ácido sulfúrico) e potencial oxiredução.

4 RESULTADOS

4.1. Caracterização Química

Antes da análise química é feito o balanço de massa e a medida é a massa do papel filtro mais o resíduo retido, portanto para cálculo da massa de resíduo, foi subtraída a massa do papel de filtro previamente medida.

O licor de lixiviação foi recolhido em proveta e não foi observado perda significativa de volume e o resíduo pesado, obtendo a porcentagem de lixiviação da Tabela 8.

Tabela 8: Porcentagem de extração da análise química

Massa Inicial (g)	% Lixiviada
10,01	75,52

A massa dissolvida (% Lixiviada) encontrada na Tabela 8 é uma massa dita 'esperada', pois a massa real dissolvida será calculada pelo balanço de massa obtido das concentrações de elementos encontradas no licor de lixiviação. E a porcentagem lixiviada obtida pela divisão da massa dissolvida pela massa inicial da amostra.

A análise química foi realizada por ICP-OES (inductively coupled plasma - optic emission spectrometry) sendo que na faixa de detecção do equipamento foram encontrados os metais: Al, Cd, Co Cr, Cu, Fe, K, Mn, Na, Ni, Zn, Pb. Desses, o Na e o K são componentes dos eletrólitos.

Previamente a análise química foi realizada uma lixiviação neutra, ou lavagem, com água deionizada para remover os eletrólitos Na e K da solução, pois devido à alta concentração desses elementos (resultante da maior massa de baterias serem de baterias alcalinas) o método de análise sofria interferência devido à emissão de luz fora do limite de detecção do equipamento. Os valores por elemento são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: Balanço de massa por elemento da análise química

Metal	Concentração Média (mg/L)	Massa Dissolvida (g)	Porcentagem em Massa (%)
Mn	27.167,49	2,72	35,74
Zn	23.681,38	2,37	31,16
Fe	18.258,32	1,83	24,02
Cu	2.677,13	0,27	3,52
Ni	2.652,07	0,27	3,49
Co	620,02	0,06	0,82
Al	437,57	0,04	0,58
Cd	369,36	0,04	0,49
Pb	145,74	0,01	0,18
Cr	<5ppm	0,00	0,00
TOTAL	73.365,70	7,33	100

Obs. dado que o limite de detecção do equipamento era de inferior 5 ppm.

Têm-se que os metais em maior concentração na amostra analisada são o Mn, o Zn e o Fe. Os demais metais possuem concentração 10 vezes menor que os três primeiros metais, assim primeiramente o projeto propõe a recuperação desses metais mais concentrados. Os metais menos concentrados podem ser considerados como contaminação na fase de recuperação dos metais de maior concentração.

A massa de cada elemento em solução foi calculada multiplicando-se a concentração encontrada pelo ICP pelo volume de 100 mL, uma vez que não foi observada perda de volume, resultando na massa real dissolvida. O desvio encontrado entre a massa dissolvida esperada e a massa real foi de 4,46%, o que pode ser explicado por imprecisões durante as diluições, diferenças de massa devido à absorção de umidade pelo filtro entre as pesagens e por aproximações adotadas.

Sendo o desvio calculado seguindo:

$$\text{Desvio} = \left[\frac{\text{Massa Esperada} - \text{Massa Calculada}}{\text{Massa Esperada}} \right] * 100 \quad (14)$$

4.2. Efeito da temperatura

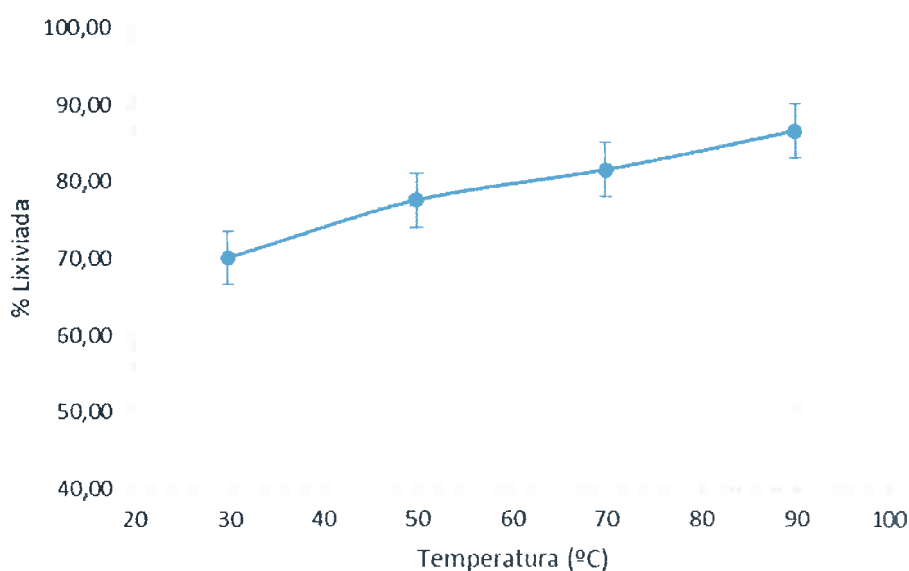
Dado que até a publicação deste trabalho não haviam sido encontrados dados específicos sobre o processo e material base analisados: na literatura cada autor utiliza um material base diferente e faixas de análise variadas. Foi verificado o efeito da temperatura durante o processo de lixiviação e os dados obtidos estão na Tabela 10, na Figura 17 e na Tabela 12.

A Porcentagem lixiviada é correspondente a relação descrita na equação abaixo:

$$\%Lixiviada = \frac{\text{Massa Dissolvida}(g)}{\text{Massa Dissolvida}(g) + \text{Massa do Resíduo}(g)} * 100 \quad (15)$$

Tabela 10: Porcentagem de extração do ensaio de temperatura

Temperatura (°C)	% Lixiviada
30	70,25
50	77,73
70	81,69
90	86,74

**Figura 17: Gráfico de %Lixiviada X Temperatura (°C)**

Os resultados obtidos mostram que o aumento da temperatura favorece o processo de lixiviação, podendo ser adotada uma aproximação linear (ou logarítmica usando o logaritmo natural da temperatura) para o incremento observado, como pode ser visto na Tabela 11.

Tabela 11: Equações de aproximação aos dados obtidos e R^2

Linha de Tendência	Equação	R^2
Logarítmica	$\%Lixiviada = 14,602\ln(T) + 20,468$	0,9931
Linear	$\%Lixiviada = 0,2672T + 63,068$	0,9826
Exponencial	$\%Lixiviada = 64,266e^{0,0034T}$	0,9743

A Tabela 12 mostra que a maior temperatura para os dois metais mais concentrados causou um aumento da extração de metais da amostra sólida de 34,9%

para o manganês e de 11,13% para o zinco. Comportamento similar foi visto nos demais metais, havendo um incremento médio entre 10% e 35% na extração de metais, coerentemente com a literatura. [49; 55; 56]

Tabela 12: Concentração de Mn e Zn à 30°C e à 90°C

Metal	Concentração em ppm (mg/L) à 30°C	Concentração em ppm (mg/L) à 90°C	Variação (%)
Mn	5108,71	6891,70	34,90
Zn	6727,08	7475,74	11,13

Buzatu *et al.* (2014) e Veloso *et al.* (2005) realizaram experimentos semelhantes para verificação da influência da temperatura, obtendo resultados semelhantes aos encontrados nesse trabalho, ou seja, a extração dos metais aumenta com o aumento da temperatura, apesar de partirem de amostras-base diferentes: somente pasta de eletrólitos e somente baterias alcalinas, respectivamente. Além disso, Buzatu *et al.* utiliza um meio redutor – considerando o Manganês - para realização da lixiviação ácida, ou seja, solução com 30% de H₂O₂. [55; 56]

Pereira (2011) também realizou lixiviação ácida em meio redutor, mostrando que a extração de manganês é aumentada em relação a extração sem peróxido. [11]

Contudo, as condições experimentais mostraram que com o aumento de temperatura há um favorecimento da perda de volume, e consequentemente de elementos, pelas vedações e torre de condensação, o que aumentam as imprecisões de análise e à recuperação dos metais.

Além da concentração de metais e massa de resíduo, foram medidos o pH e o potencial de oxirredução para cada licor de lixiviação obtido, resultando nas Figura 18 e Figura 19.

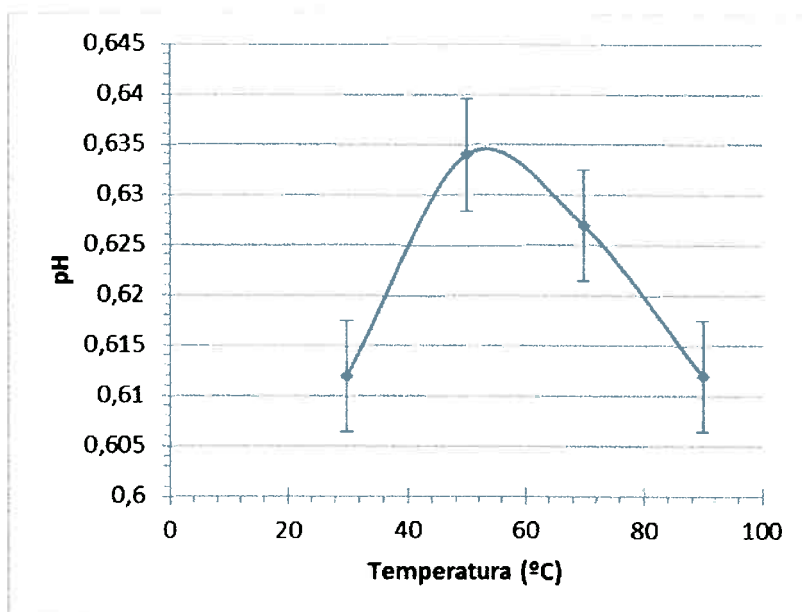


Figura 18: Gráfico de pH X Temperatura (°C)

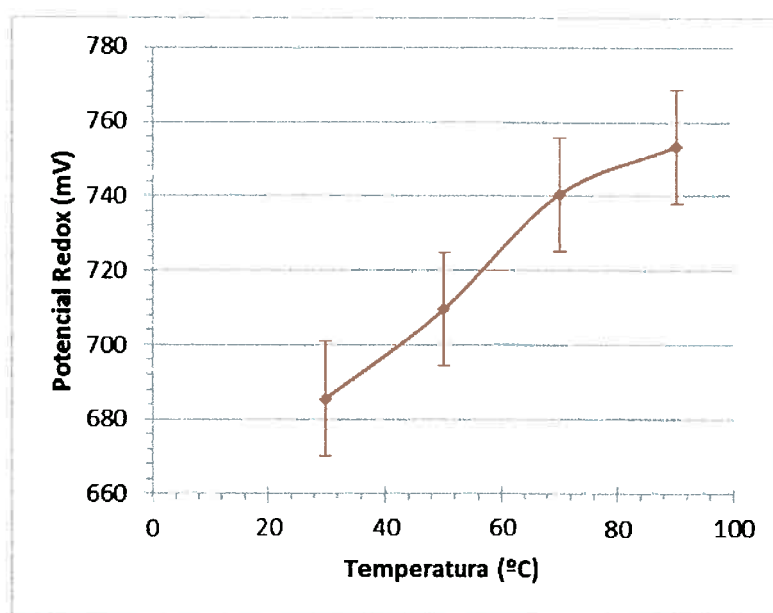


Figura 19: Gráfico de Potencial Redox (mV) X Temperatura (°C)

As Figura 18 e Figura 19 mostram que a lixiviação sem peróxido ocorre com pH de aproximadamente 0,62 e com potencial redox de aproximadamente 720 mV. Isso revela que o Na e o K estão em concentrações próximas a zero, sendo removidos da solução na etapa de lixiviação neutra, caso contrário o pH seria superior a 1, como revelaram testes preliminares. A faixa de potencial juntamente com a faixa de pH encontradas, em comparação com os diagramas de Pourbaix, mostra que os metais presentes estão na forma solúvel para os metais mais concentrados, como pode ser visto nas Figura 20 e Figura 21.^[54]

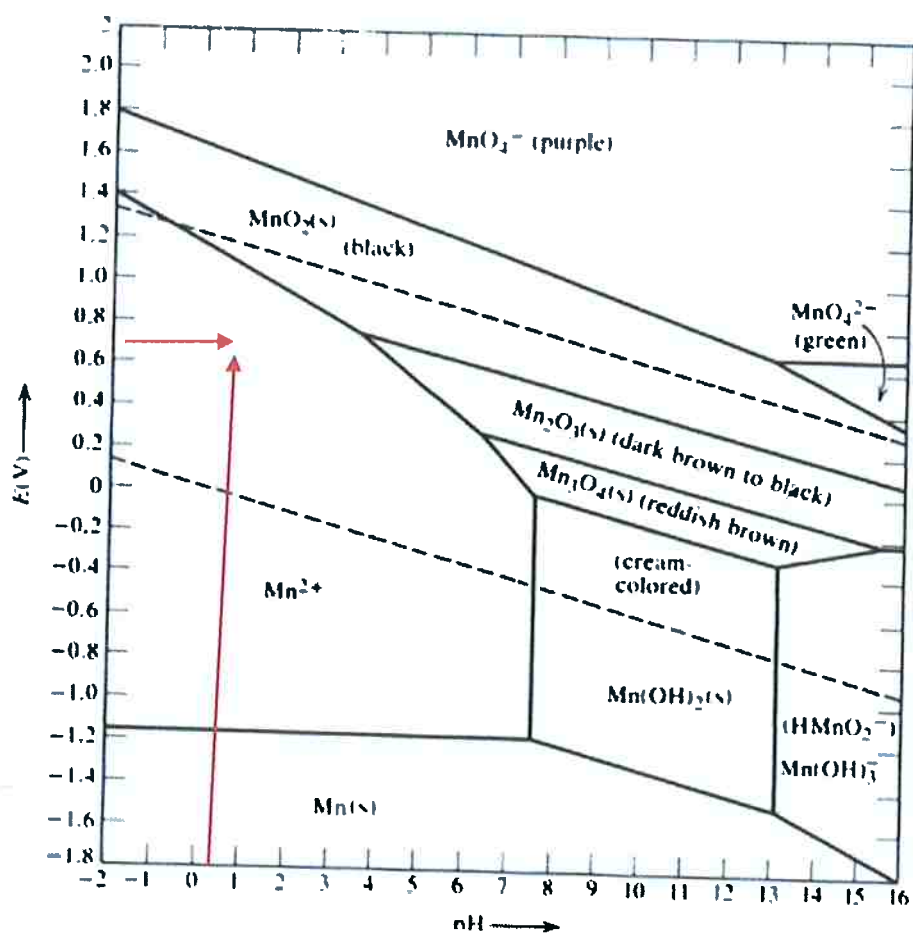


Figura 20: Diagrama de Pourbaix para o Manganês

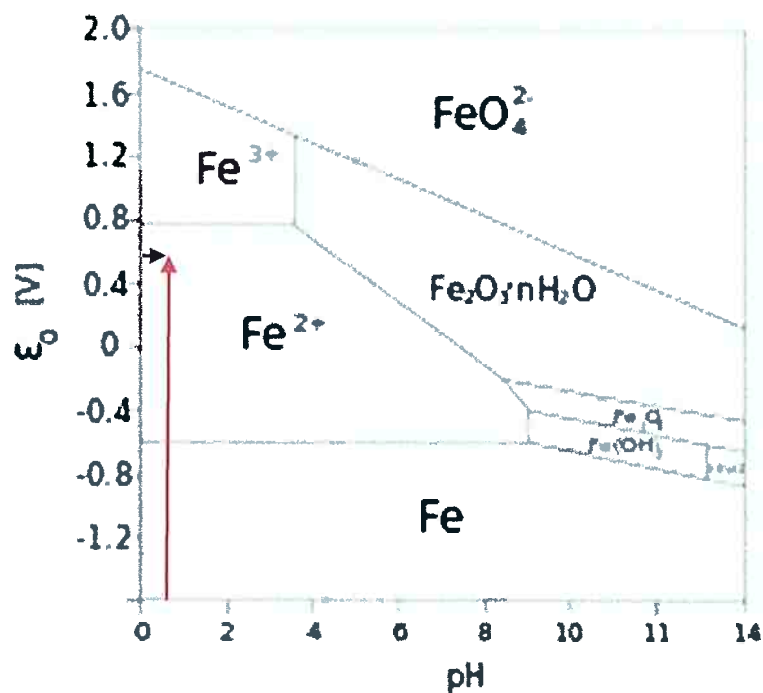


Figura 21: Diagrama de Pourbaix do Ferro

4.3. Efeito da Concentração de Ácido Sulfúrico

Outro fator analisado foi o efeito da concentração de ácido sulfúrico no processo. Os resultados podem ser vistos na Tabela 13.

Tabela 13: Porcentagem de Extração para as diferentes concentrações de ácido sulfúrico

Concentração de H ₂ SO ₄ (mol/L)	% de Extração
1	63,24
2	63,15
3	65,16
4	63,04

Os valores de pH não puderam ser medidos pois estavam abaixo da escala possível pelos equipamentos disponíveis, ou seja, os pHs estavam negativos.

Além disso, percebe-se que a concentração não resultou em uma variação significativa na porcentagem lixiviada, sendo a maior variação de 3,6%, inferior ao erro padrão existente entre os valores.

Veloso *et al.* (2005) mostrou que o aumento da %v/v de ácido sulfúrico na lixiviação, para Zn e para Mn, aumenta de aproximadamente 60% para 100% e de 41% para aproximadamente 100%, respectivamente, as porcentagens de extração desses metais, fato não observado na análise química metal a metal realizada nos licores de lixiviação desse experimento.^[55]

Buzatu *et al.* (2014) também realizou a verificação deste fator e concluiu que a porcentagem de extração aumenta com o aumento da concentração de ácido sulfúrico de 0,5 a 2 mol/L, de aprox. 63% para aprox. 98% para o Mn e de aprox. 77% para 99% para o Zn, se mantendo igual entre 2 e 4 mol/L.^[56]

Diferentemente desse trabalho, ambos os autores utilizam soluções redutoras com 2% e 30% (v/v), respectivamente de H₂O₂, assim a porcentagem de extração para os metais será maior.^[55; 56]

4.4. Efeito do pH da solução inicial de lixiviação

Após raspagem dos resíduos dos filtro, perda de massa média foi de menos que 3%.

As soluções finais após as lixiviações em pHs de 1 e 2 apresentaram cor esverdeada muito clara, e as soluções 3 a 5 não apresentaram mudança de cor, permanecendo incolores. Como a mudança de cor indica a presença de Ni, Mn, Cu e Zn, as soluções incolores revelam que a concentração desses metais era muito inferior à obtida em pH próximo a zero.

Foram analisados os licores das lixiviações neutras prévias ao ensaio de pH e não se encontraram traços dos metais de interesse (Mn, Zn e Fe); assim não se espera que haja outros metais presentes em concentrações relevantes ao trabalho, uma vez que os demais metais apresentam concentrações menores que um décimo da concentração desses três metais mais concentrados. Isso também revela que as lixiviações de pH superior a 9 apresentariam índice de extração nulo, portanto não efetivas para extração dos metais.

A análise química dos licores de lixiviação em pH=1 e pH=2 revelaram concentrações aproximadamente 8 vezes menor que as lixiviações em pH entre zero e 0,6 (lixiviações dos ensaios de efeito de concentração de H_2SO_4).

4.5. Efeito da densidade de polpa (relação sólido/líquido)

A relação sólido líquido é um fator importante para a lixiviação pois ela influenciará a disponibilidade de ácido para extração dos metais além de alterar a saturação da solução, ou seja, pode-se atingir o limite de solubilidade da solução antes que o esperado e isso irá alterar a porcentagem de extração dos metais.

Os resultados podem ser vistos na Tabela 14 e na Figura 22.

Tabela 14: Porcentagem de extração do ensaio de relação sólido líquido

Proporção (1/X)	% Extração
5	41,90
10	63,39
15	63,67
20	59,83
25	57,16
50	60,98

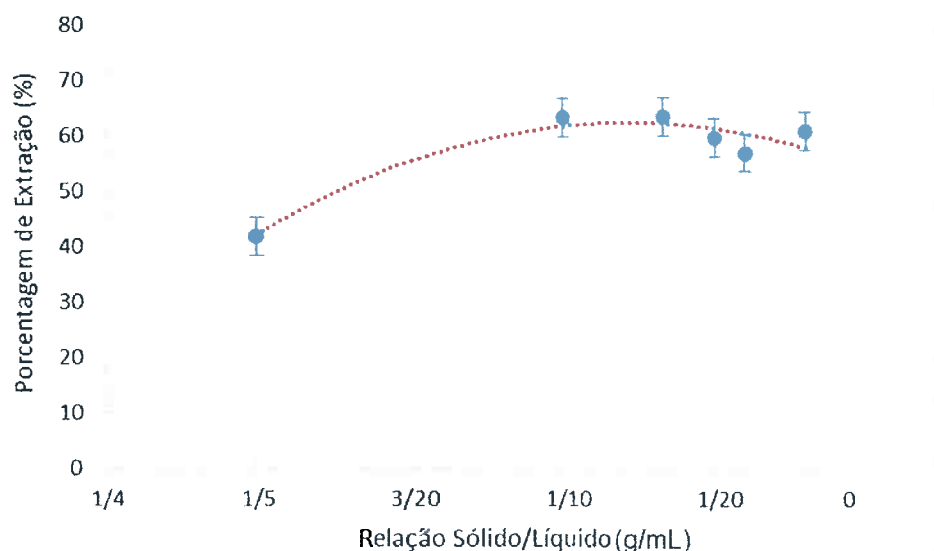


Figura 22: Gráfico de Porcentagem de Extração X Relação Sólido/Líquido

A Figura 22, mostra que para relações sólido/líquido acima de 1/10, ou seja, soluções mais diluídas, não há variação da porcentagem de extração acima do erro padrão calculado, ou seja, para soluções diluídas além de 1/10, a extração pode ser considerada constante. Os dados encontrados estão de acordo com os dados encontrados por Veloso *et al.*, mostrando que relações sólido/líquido de 1/20 a 1/50 não demonstram variação significativa em relação à 1/10. [55]

A linha de tendência representada pela linha pontilhada é uma aproximação polinomial de grau 2. As melhores aproximações com R^2 acima de 0,9 possíveis são as polinomiais de grau 2 e 3, com R^2 igual a 0,92 e 0,93, respectivamente.

4.6. Efeito do tempo de lixiviação

Para aumentar a precisão dessa avaliação, foram realizados ensaios em triplicata e a média dos resultados podem ser vistos na Tabela 15 e na Figura 23.

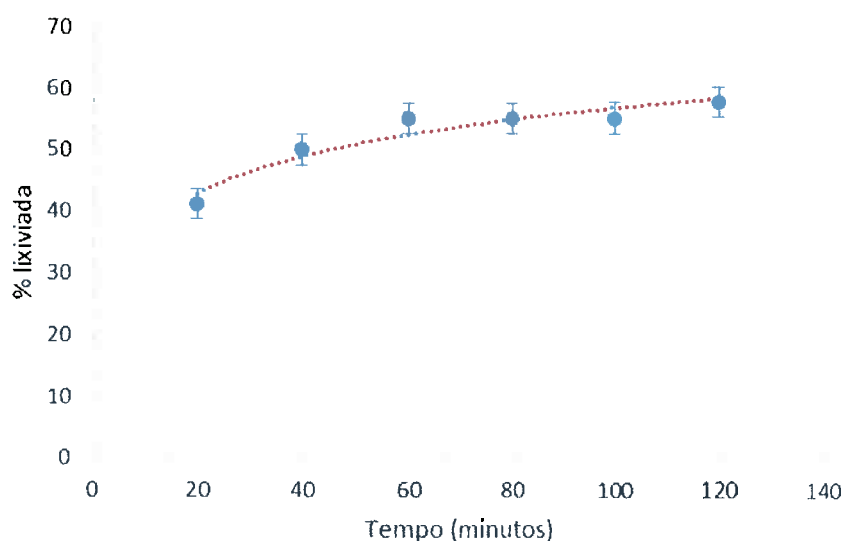
Tabela 15: Porcentagem lixiviada do ensaio de perda de massa no tempo

Tempo (minutos)	20	40	60	80	100	120
Massa Inicial (g)	10,04	10,03	10,04	10,07	10,13	10,03
% Lixiviada	41,41	50,08	55,19	55,13	55,26	57,88
Incremento (%)	0,00	20,95	10,19	-0,10	0,24	4,74

Obs1. O Incremento (%) foi calculado seguindo a relação:

$$Inc. = \frac{\%Lixiviada\ em(t + 20) - \%Lixiviada\ em\ t}{\%Lixiviada\ em\ t} * 100 \quad (16)$$

Da Tabela 15 e da relação citada, temos que a diferença máxima entre as porcentagens lixiviadas é inferior a 5% acima de 80 minutos.

**Figura 23: Gráfico de %Lixiviada X Tempo (min.)**

E da Figura 23, temos que o comportamento do processo indica que a reação se estabiliza aproximadamente entre 80 e 100 minutos, ou seja, para extrair a quantidade máxima de metais da amostra sólida, a temperatura ambiente, não são necessários tempos superiores a 120 minutos (para se garantir extração máxima). Os resultados são coerentes com a literatura encontrada, apesar de diferenças na composição inicial da massa de baterias ser diferente.^[56; 57]

A linha de tendência pontilhada vermelha na Figura 23 representa uma aproximação polinomial de grau 3. As aproximações encontradas com R^2 acima de 0,9 podem ser vistas na Tabela 16.

Tabela 16: Equações de aproximações aos dados obtidos e R^2

Aproximação	Equação	R^2
Logarítmica	$y = 8,6853\ln(x) + 16,95$	0,92
Polinomial (Grau=2)	$y = -0,0022x^2 + 0,4533x + 34,344$	0,93

CONCLUSÃO

Este estudo permitiu as seguintes conclusões:

Uma etapa de processamento físico das pilhas e baterias é necessária antes de tratamentos posteriores, chamada de operações unitárias de tratamento.

Não há ainda métodos instalados totalmente hidrometalúrgicos que recicle os tipos de baterias comuns tratados nesse trabalho, apenas tratamentos para tipos específicos de baterias.

O aumento da temperatura (30°C a 90°C) aumenta a cinética de reação, consequentemente aumentando a porcentagem de extração, contudo exige o consumo de maior quantidade de energia para manter a temperatura do processo.

Considerando-se pHs negativos ou próximos a zero, a concentração de H_2SO_4 não afeta a porcentagem lixiviada da amostra, podendo-se utilizar uma concentração de 1M para a redução do consumo de H_2SO_4 .

O uso de lixiviações com pH superior a 1 implicou em uma redução da porcentagem lixiviada, resultado na redução da eficiência do processo de lixiviação, dado que a solução apresentou pouca, ou nenhuma, alteração de cor no licor de lixiviação (esperada pela presença de Mn, Cu e Ni em solução).

Densidades de polpa inferiores a 1:10 não apresentam aumento significativo na porcentagem lixiviada.

As reações de extração de metais do sólido atingem equilíbrio a aproximadamente 80 minutos, à temperatura ambiente, assim não é necessária lixiviação por mais que 120 minutos para garantir a extração máxima nessa temperatura.

Portanto, para a amostra base utilizada de baterias comuns é necessária uma etapa de lixiviação neutra (ou lavagem) para retirada dos eletrólitos, seguida de lixiviação ácida com concentração de 1M de H_2SO_4 , ou seja, com pH próximo a zero (inferior a 0,5), com agitação, densidade de polpa próximo a 1:10 a 90°C e por um período entre 80 e 120 minutos.

REFERÊNCIAS

1. BUCHMANN, I. **Batteries in a Portable World a handbook on rechargeable batteries for non-engineers**. Second ed. [s.l.] Cadex Electronics Inc., 2001a.
2. **Trading the LME Cobalt and LME Molybdenum**. Disponível em: <<https://www.lme.com/en-gb/metals/minor-metals/molybdenum/>>. Acesso em: 12 jul. 2014b.
3. LONDON METAL EXCHANGE. **LME Nickel**. Disponível em: <<http://www.lme.com/metals/non-ferrous/nickel/>>. Acesso em: 20 dez. 2012c.
4. HOBBY PROJECT. **Early History of Electric Power - Electric Power Standard Around the World - Electricity Power System Worldwide**. Disponível em: <<http://www.hobbyprojects.com/electricity-power-standards/early-history-of-electric-power.html>>. Acesso em: 9 set. 2014d.
5. BUCHMANN, I. **Battery University-Battery Developments**. Disponível em: <batteryuniversity.com/learn/article/battery_developments>. Acesso em: 2 mar. 2013e.
6. FERREIRA, A. C.; FERREIRA, J. M. DE B. A Sociedade da Informação e o Desafio da Sucata Eletrônica. nº3, v. III, p. 157–170, dez. 2008f.
7. HABECK, M. **ECO-USA Toxic Chemicals**. Disponível em: <<http://www.eco-usa.net/toxics/index.shtml>>. Acesso em: 12 mar. 2013g.
8. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **RESOLUÇÃO CONAMA nº401 de 2008Gestão de Resíduos e Produtos Perigosos**, 2008h.
9. TEIXEIRA, I.; GUIMARÃES, P. W. INSTRUÇÃO NORMATIVA IBAMA No - 8, DE 3 DE SETEMBRO DE 2012. p. 153–154, 2012i.
10. ESPINOSA, D. C. R. **Reciclagem de baterias de níquel-cádmio (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais)**. [s.l.] Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002j.
11. PEREIRA, R. DE S. D. **Recuperação de dióxido de manganês a partir de sucata de pilhas e baterias**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2012k.
12. ZHOU, W. **cn-battery.net Knowledge**. Disponível em: <<http://www.cn-battery.net/knowledge/knowledge.htm>>. Acesso em: 20 dez. 2012l.
13. ESPINOSA, D. C. R. **Reciclagem de Pilhas e Baterias**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2008m.
14. BROOKE SCHUMM, J. **Battery Electronics - Britannica Online Encyclopedia**. Disponível em: <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/56126/battery/45858/Development-of->

batteries>. Acesso em: 10 dez. 2012n.

15. **DoITPoMS - TLP Library Batteries - • Zinc/carbon batteries**. Disponível em: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries_zn_c.php>.

16. SHIN, S. M. et al. Separation of zinc from spent zinc-carbon batteries by selective leaching with sodium hydroxide. **Hydrometallurgy**, v. 96, n. 4, p. 349–353, maio 2009p.

17. **DoITPoMS - TLP Library Batteries - • Alkaline/manganese oxide batteries**. Disponível em: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries_alkaline_mno.php>.

18. EVEREADY BATTERY CO. INC. **Eveready Carbon Zinc (Zn / MnO²) Application Manual**, 2001r.

19. UNIVERSITY_OF_CAMBRIDGE. **DoITPoMS - TLP Library Batteries - Zinc/silver oxide batteries**. Disponível em: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries_zn_ag.php>.

20. BATTERY ASSOCIATION OF JAPAN. **BAJ Website | Structure and Reaction Formula of Batteries**.

21. UNIVERSITY_OF_CAMBRIDGE. **DoITPoMS - TLP Library Batteries - • Lead/acid batteries**. Disponível em: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries_lead_acid.php>. Acesso em: 22 jun. 2014u.

22. BUCHMANN, I. **Battery Statistics – Battery University**. Disponível em: <http://batteryuniversity.com/learn/article/battery_statistics>. Acesso em: 15 jan. 2014v.

23. KARAMI, H.; MASOOMI, B.; ASADI, R. Recovery of discarded sulfated lead-acid batteries by inverse charge. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 4, p. 893–898, abr. 2009w.

24. RADIO SHACK CORPORATION. **Nickel-Cadmium Batteries**. Disponível em: <http://support.radioshack.com/support_tutorials/batteries/bt-nicd-main.htm>. Acesso em: 10 dez. 2014x.

25. VASSURA, I. et al. Chemical characterisation of spent rechargeable batteries. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 29, n. 8, p. 2332–5, ago. 2009y.

26. CHOI, B. et al. Development of NiMH-based Fuel Cell/Battery (FCB) system: Characterization of Ni(OH)₂/MnO₂ positive electrode for FCB. **Journal of Power Sources**, v. 194, n. 2, p. 1150–1155, dez. 2009z.

27. BRODD, R. J. Comments on the History of Li-Ion Batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, 2005aa.

28. UNIVERSITY OF CAMBRIDGE; UNIVERSITY_OF_CAMBRIDGE. **DoITPoMS - TLP Library Batteries - • Lithium batteries**. Disponível em: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries_lithium.php>. Acesso em: 22 jun. 2014ab.
29. BUCHMANN, I. **Global Battery Markets Information – Battery University**. Disponível em: <http://batteryuniversity.com/learn/article/global_battery_markets>. Acesso em: 25 abr. 2013ac.
30. BYRRO, A. **A Indústria Elétrica e Eletrônica em 2020: Uma Estratégia de Desenvolvimento** Detalhamento e Atualização de Propostas. **Anais...Brasília: abinee**, 2010ad
31. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA ELÉTRICA E ELETRÔNICA-ABINEE. **Releases 2011 ABINEE**.
32. **Design News - News - Growth Could Be on the Way for Lithium-Ion Battery Market**. Disponível em: <http://www.designnews.com/document.asp?doc_id=265737&dfpPParams=ind_184,industry_auto,aid_265737&dfpLayout=article>. Acesso em: 3 set. 2015af.
33. **Out of juice | The Economist**. Disponível em: <<http://www.economist.com/news/business/21594330-disposable-batteries-are-costly-way-buy-power-their-days-are-numbered-out-juice>>. Acesso em: 3 set. 2015ag.
34. EPBA - EUROPEAN PORTABLE BATTERY ASSOCIATION. **EPBA sustainability Report**. [s.l.: s.n.].
35. HUANG, K.; LI, J.; XU, Z. Enhancement of the recycling of waste Ni-Cd and Ni-MH batteries by mechanical treatment. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 31, n. 6, p. 1292–9, jun. 2011ai.
36. RUFFINO, B.; ZANETTI, M. C.; MARINI, P. A mechanical pre-treatment process for the valorization of useful fractions from spent batteries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 3, p. 309–315, jan. 2011aj.
37. ESPINOSA, D. C. R.; MANSUR, M. B. Recycling batteries. In: **Waste electrical and Eletrectronic equipment (WEEE) handbook**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2012ak. p. 365–384.
38. HUANG, K.; LI, J.; XU, Z. Characterization and recycling of cadmium from waste nickel-cadmium batteries. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 30, n. 11, p. 2292–8, nov. 2010al.
39. MORAES, V. T. DE. **Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impressos de celulares obsoletos**. [s.l.] University of Sao Paulo, 2011am.
40. PROVAZI, K. et al. Metal separation from mixed types of batteries using selective

precipitation and liquid-liquid extraction techniques. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 31, n. 1, p. 59–64, jan. 2011an.

41. FERELLA, F.; DE MICHELIS, I.; VEGLIÒ, F. Process for the recycling of alkaline and zinc–carbon spent batteries. **Journal of Power Sources**, v. 183, n. 2, p. 805–811, set. 2008ao.

42. BABA, A. A.; ADEKOLA, A. F.; BALE, R. B. Development of a combined pyro- and hydro-metallurgical route to treat spent zinc-carbon batteries. **Journal of hazardous materials**, v. 171, n. 1-3, p. 838–44, 15 nov. 2009ap.

43. LI, L. et al. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. **Journal of hazardous materials**, v. 176, n. 1-3, p. 288–93, 15 abr. 2010aq.

44. SAYILGAN, E. et al. Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants. **Journal of hazardous materials**, v. 173, n. 1-3, p. 137–43, 15 jan. 2010ar.

45. ZHANG, W.; CHENG, C. Y. Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide. **Hydrometallurgy**, v. 89, n. 3-4, p. 137–159, dez. 2007as.

46. FURLANI, G. et al. Recovery of manganese from zinc alkaline batteries by reductive acid leaching using carbohydrates as reductant. **Hydrometallurgy**, v. 99, n. 1-2, p. 115–118, out. 2009at.

47. SHIN, S.-M. et al. Comparison of acid and alkaline leaching for recovery of valuable metals from spent zinc-carbon battery. **Geosystem Engineering**, v. 10(2), p. 21–26, 2007au.

48. KIM, T.-H. et al. Reductive acid leaching of spent zinc–carbon batteries and oxidative precipitation of Mn–Zn ferrite nanoparticles. **Hydrometallurgy**, v. 96, n. 1-2, p. 154–158, mar. 2009av.

49. LI, J. et al. Study of extraction and purification of Ni, Co and Mn from spent battery material. **Hydrometallurgy**, v. 99, n. 1-2, p. 7–12, out. 2009aw.

50. LI, J. et al. Study of spent battery material leaching process. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, n. 3, p. 751–755, jun. 2009ax.

51. SCARR, R. F.; HUNTER, J. C.; SLEZAK, P. J. Alkaline-Manganese Dioxide Batteries. In: **Handbook of batteries**. [s.l.] McGraw-Hill, 2002ay. p. 10.5 – 10.7.

52. BRIFFAERTS, K. et al. Waste battery treatment options: comparing their environmental performance. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 29, n. 8, p. 2321–31, ago. 2009az.

53. **Poli USP Recicla**. Disponível em: <<http://www.poli.usp.br/pt/a->

poli/comissoes/comissao-poli-usp-recicla.html>. Acesso em: 31 ago. 2015ba.

54. ZHANG, W.; SINGH, P.; MUIR, D. Oxidative precipitation of manganese with SO₂/O₂ and separation from cobalt and nickel. **Hydrometallurgy**, v. 63, n. 2, p. 127–135, fev. 2002bb.

55. VELOSO, L. R. S. et al. Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. **Journal of Power Sources**, v. 152, p. 295–302, dez. 2005bc.

56. BUZATU, M. et al. Recovery of zinc and manganese from spent batteries by reductive leaching in acidic media. **Journal of Power Sources**, v. 247, p. 612–617, fev. 2014bd.

57. DE SOUZA, C. C. B. M.; TENÓRIO, J. A. S. Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing. **Journal of Power Sources**, v. 136, n. 1, p. 191–196, set. 2004be.