

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE METALURGIA E MATERIAIS

RECICLAGEM DE BATERIAS DE NIMH

Aluno: Alexander Jürgen Alfred Bergami
Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

ÍNDICE

RESUMO	1
INTRODUÇÃO.....	3
NOMENCLATURA	3
RECICLAGEM	3
PILHAS	7
PILHAS DE NiMH.....	11
NÍQUEL.....	14
PROCESSO DE RECICLAGEM DE BATERIAS DE NiMH.....	17
OBJETIVOS.....	19
MATERIAIS E MÉTODOS	20
CARACTERIZAÇÃO DA BATERIA.....	20
<i>Separação Manual dos Componentes da Bateria</i>	<i>20</i>
<i>Difração de Raios-X.....</i>	<i>21</i>
<i>Classificação dos Componentes da Bateria</i>	<i>22</i>
SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES METÁLICOS.....	22
<i>Moinho de martelos.....</i>	<i>23</i>
<i>Separação magnética</i>	<i>23</i>
<i>Moinho de facas.....</i>	<i>24</i>
<i>Separador de peneiras</i>	<i>24</i>
<i>Forno de Fusão</i>	<i>25</i>
<i>Verificação da Viabilidade do Processo.....</i>	<i>25</i>
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
CARACTERIZAÇÃO.....	26
<i>Difração de Raios-X.....</i>	<i>29</i>
PROCESSO DE SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES METÁLICOS	32
CÁLCULOS	35
<i>Rendimento do Processo.....</i>	<i>35</i>
<i>Verificação da Viabilidade do Processo.....</i>	<i>36</i>
CONCLUSÕES.....	38
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

Resumo

Nos últimos anos no Brasil cerca de 11 toneladas de baterias de celular foram descartadas como lixo doméstico. Considerando o crescimento no número de aparelhos celulares a cada ano, a tendência é que este número aumente a cada ano.

Medidas por parte de órgãos públicos nacionais (como o CONAMA) e internacionais, tem ajudado a acelerar o processo de pesquisa na reciclagem destas baterias.

A resolução 257/99 do CONAMA regulamenta a disposição das baterias de NiCd, esse tipo de bateria apesar de ser apresentar um menor custo ao consumidor, apresenta compostos de Cd considerados tóxicos. Assim, esse tipo de bateria está sendo substituído por baterias de NiMH e de Íons de Li, que não são consideradas perigosas podendo ser descartadas como lixo doméstico.

Este trabalho visa desenvolver um processo de reciclagem de baterias de NiMH usadas visando a recuperação do Ni contido nessas baterias, uma vez que este metal apresenta valor comercial.

As baterias de NiMH são um sistema complexo, assim, para estudar um processo de reciclagem é necessário primeiramente caracterizar seus principais componentes.

Assim, neste trabalho foi realizado um estudo do processo de reciclagem de baterias de NiMH, com três objetivos primários: caracterizar os principais componentes de uma bateria de NiMH, estudar processo de separação desses

componentes e verificar a viabilidade da separação dos componentes metálicos da bateria.

Para isto foram feitos os seguintes procedimentos experimentais:

- Abertura e separação manual dos componentes da bateria de NiMH;
- Caracterização dos componentes da bateria de NiMH através de difração de raios-X dos eletrodos;
- Simulação do processo de separação industrial, ou seja, etapas de passagem pelo moinho de martelos, separador magnético, moinhos de facas, peneiras, pesagem em cada uma das passagens, cuidados na realização de cada etapa e custos utilizados;
- Comparação entre o obtido manualmente e a simulação

Obteve-se como resultado uma descrição detalhada de cada componente e análises de difração de raios-X dos eletrodos e documentadas através de fotos. Foram realizadas pesagens em cada etapa de simulação para acompanhar o desenvolvimento do processo de separação, o que ao final do processo possibilitou o cálculo do rendimento do processo de reciclagem.

Pode-se concluir que uma parcela considerável da bateria (cerca de 37% em peso) é constituída de componentes metálicos, ou seja, de ligas Fe-Ni. Segundo os resultados obtidos a melhor seqüência de separação recomendada é: moinho de martelos, separador magnético, moinho de facas, separador magnético, peneiramento e fusão. O rendimento de recuperação da liga de Ni é de 86% e estima-se que o processo seja viável.

Introdução

Nomenclatura

Neste trabalho será utilizada a nomenclatura adotada pela ABNT na norma NBR 7039/87:

Bateria: Conjunto de pilhas ou acumuladores recarregáveis interligados convenientemente.

Acumulador (elétrico) ou pilha: Dispositivo eletroquímico constituído de um elemento, eletrólito e caixa, que armazena, sob forma de energia química a energia elétrica que lhe seja fornecida e que a restitui quando ligado a um circuito consumidor.

Reciclagem

Durante muitos anos o uso de aterros como destino final de materiais foi largamente utilizado. Esta prática acabava por contaminar o solo, lençóis freáticos e impedindo a reutilização da área. Estes fatores levaram a uma substituição parcial da utilização de aterros por práticas como⁽¹⁾:

- Minimização da geração de resíduos
- Reutilização do resíduo
- Tratamento físico/ químico/ biológico
- Incineração
- Métodos de estabilização/ solidificação

Até 1996 foram criados nos Estados Unidos mais de 7000 programas de reciclagem, atingindo cerca de metade da população. Estes programas reduziram em cerca de 27% a quantidade de resíduos sólidos produzidos. Mas o processo de reciclagem não apenas diminui a quantidade de resíduos gerados, mas também⁽¹⁾:

- Conserva os recursos para gerações futuras;
- Previne a emissão de gases geradores de efeito estufa e a poluição de nascentes;
- Conserva energia;
- Fornece matéria prima valiosa para a indústria;
- Cria empregos;
- Estimula a produção de tecnologias ambientalmente corretas;
- Reduz a necessidade de aterros e incineradores;

O processo de reciclagem é uma das histórias ambientais de maior sucesso do final do século 20. Nos Estados Unidos a reciclagem retirou cerca de 57 milhões de toneladas de material de aterros e incineradores em 1996, e mais de 34 milhões em 1990 – mostrando um crescimento de 67% em apenas 6 anos⁽¹⁾.

Nos últimos quatro anos, mais de 11 de toneladas de baterias de celular foram despejadas com o lixo doméstico. O Brasil possui cerca de 15 milhões de aparelhos celulares. Somando-se a isso o percentual estimado de 20% dos consumidores que adquirem baterias extras, chega-se ao número de 23 milhões de baterias de celulares existentes hoje. A duração média de cada bateria é de dois

anos. Como a disponibilização de celulares no Brasil ainda é recente, estima-se que o número de descartes cresça a cada ano⁽³⁾.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em 30 de junho de 1999 regulamentou a fabricação e o descarte de pilhas e baterias. A seguir serão transcritos trechos desta resolução do CONAMA⁽⁴⁾.

“... Considerando os impactos negativos causados ao meio ambiente pelo descarte de pilhas e baterias usadas.

Considerando a necessidade de se disciplinar o descarte e o gerenciamento ambientalmente adequado de pilhas e baterias usadas, no que tange à coleta, reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final...

Art. 1º - As pilhas e baterias que contenham em suas composições chumbo, cádmio, mercúrio e seus compostos... ..deverão, após seu esgotamento energético, ser entregues pelos usuários aos estabelecimentos que as comercializam ou à rede de assistência técnica autorizada pelas respectivas indústrias, para repasse aos fabricantes ou importadores, para que estes adotem diretamente ou através de terceiros, os procedimentos de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final ambientalmente adequada...

Art. 5º - A partir de 1º de 2000, a fabricação, importação e comercialização de pilhas e baterias deverão atender aos limites estabelecidos a seguir:

- com até 0,025% em peso de mercúrio, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês;

- com até 0,025% em peso de cádmio, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês;
- com até 0,400% em peso de chumbo, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês;
- com até 25mg de mercúrio, quando forem do tipo pilhas miniaturas e botão.

Art. 6º - A partir 1º de janeiro de 2001...:

- com até 0,010% em peso de mercúrio, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês;
- com até 0,015% em peso de cádmio, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês;
- com até 0,200% em peso de chumbo, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês;"

Além disso os fabricantes e importadores deverão implementar sistemas de coleta, transporte, armazenamento, reutilização, reciclagem tratamento e/ou disposição final, em prazos definidos na resolução. As pilhas e baterias que estiverem dentro das especificações acima poderão ser dispostas pela população juntamente com os resíduos domiciliares⁽⁴⁾.

A resolução se aplica a pilhas e baterias que contenham em sua composição chumbo, cádmio, mercúrio e seus compostos. As pilhas e baterias utilizadas devem retornar ao fabricante ou importador que deve proceder ao tratamento e disposição adequados, responsabilizando-se pelo ciclo total de seus produtos, não somente até serem adquiridos pelos consumidores. Além disso, eles são obrigados a arcar com

os custos do tratamento dos mesmos e promover sua reutilização e reciclagem dentro de dois anos.

Assim, tanto por motivos ecológicos como adequação as normas fizeram com que o interesse na reciclagem de pilhas domésticas (alcalinas, zinco-carbono, oxido de mercúrio e níquel-cádmio) aumenta-se substancialmente nos últimos anos. No presente, o aumento da utilização das baterias de níquel-metal hidreto faz com que estas também reclamassem seu papel no processo de reciclagem, mesmo não possuindo legislação específica (uma vez que não utiliza nenhum destes elementos químicos). Este tipo de bateria possui componente plástico e níquel em sua composição, podendo assim ser reciclada.

Pilhas

Pilhas são acumuladores de energia "sobre demanda", podendo ter variações de tamanho desde uma casa (sistemas contra queda de energia) até poucos milímetros cúbicos (as de relógio, por exemplo). A história das pilhas começa com Galvani e Volta, com as experiências envolvendo pilhas Cu-Zn (cujo nome de pilhas galvânicas surgiu)⁽⁶⁾.

Uma reação química, onde um composto receptor de elétrons reage com um doador é à base de todas as pilhas. O principal papel da mesma é controlar a taxa de reação e obter a energia da reação química na forma de eletricidade. Abaixo na Figura 1 encontra-se um desenho simplificado do funcionamento de uma pilha.

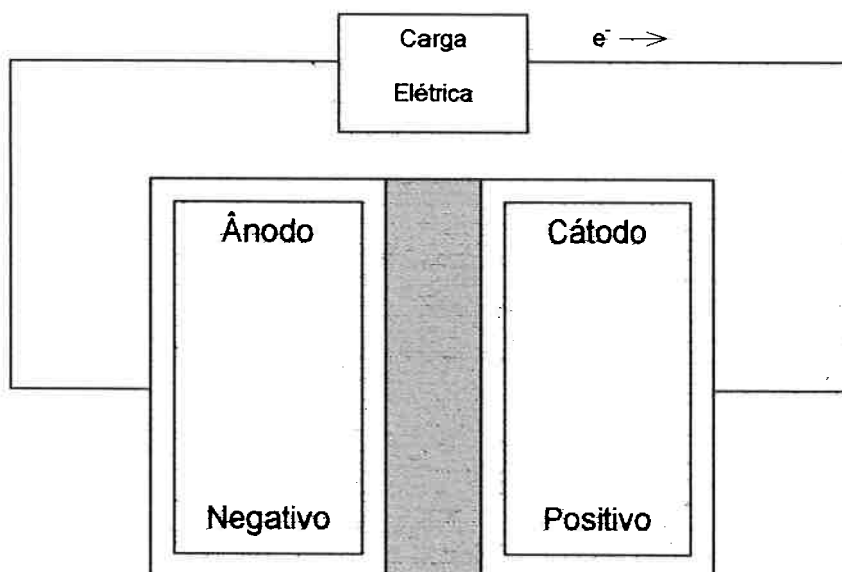


Figura 1: Representação esquemática do funcionamento de uma pilha

Encontra-se a seguir um breve descritivo dos tipos de pilha utilizados atualmente:

Níquel-Cádmio (NiCd): é madura e bem conhecida, as pilhas de NiCd são utilizadas quando se deseja uma vida longa, alta taxa de descarga e preços baixos. Muitas aplicações como rádios portáteis, equipamentos médicos de emergência, câmeras de vídeo profissionais e ferramentas.

Níquel-Metal Hidreto (NiMH): é uma pilha com maior capacidade em relação da pilha de NiCd com a desvantagem de um menor ciclo de vida e menor corrente de carga. As suas aplicações incluem telefones celulares e computadores portáteis.

Chumbo-Ácido Selada (SLA): a mais econômica para grandes aplicações energéticas onde o peso é o fator de menor importância. Estas pilhas são utilizadas principalmente em equipamentos médicos, cadeiras de rodas, sistemas contra queda de energia (no-breaks comerciais e industriais), e iluminação de emergência.

Íons de Lítio (Li-ion): uma tecnologia frágil que requer um circuito projetor, as pilhas de Li-ions são utilizadas quando se requer alta densidade de energia e o custo não é importante. As aplicações incluem computadores portáteis, câmeras de vídeo, telefones celulares de última geração e aparelhos de comunicação militares avançados.

Lítio-Polímero (Li-polymer): uma versão de baixo custo da Li-ion que ainda encontra-se em fase de desenvolvimento. Quando disponível comercialmente, a bateria de Li-polymer irá oferecer uma alta densidade de energia e baixa auto-descarga, porém será adequada apenas para aplicações de baixa energia.

Alcalinas: são normalmente uma substituição das baterias domésticas. São adequadas para aplicações de baixa energia e baixo custo. Seu ciclo de vida limitado é compensado pela sua autodescarga baixa, fazendo da mesma uma bateria ideal para equipamentos portáteis de entretenimento e flashes.

A Tabela 1 apresenta um comparativo das principais características das pilhas anteriormente apresentadas:

Tabela 1: Comparativo contendo as características das pilhas mais utilizadas atualmente ⁽⁶⁾

	NiCd	NiMH	SLA	Li-ion	Li-Polymer	Alcalina
Densidade de Energia (Wh/ kg)	40-60	60-80	30	100	150-200	80 (inicial)
Ciclo de Vida (capacidade decresce de 100% para 80%)	1500	500	200-500	500-1000	100-150	10 (até 65%)
Tempo de carga rápida	1-1<<h	2-4h	8-16h	3-4h	8-15h	2-3h
Tolerância a sobrecarga	Moderado	Baixo	Alto	Muito Baixo	N/A	Moderado

Autodescarga por mês (temperatura ambiente)	20%	30%	5%	10%	N/A	0,3%
Voltagem Nominal	1.25 V	1.25 V	2 V	3.6 V	2.7 V	1.5 V
Corrente de Carga	> 2 C	0.5-1 C	0.2 C	1 C ou menos	0.2 C	0.2 C
Temperatura de Operação (°C)	-40 até +60	-20 até +60	-20 até +60	-20 até +60	N/A	0 até +65
Manutenção requerida	30 dias	90 dias	3-6 meses	Não requerido	Não requerido	Não requerido
Custo típico da bateria (dólares)	50.00	70.00	25.00	100.00	(90.00)	5.00
Custo por ciclo	(7.5 V) \$0.04	(7.5 V) \$0.14	(6 V) \$0.10	(7.2 V) \$0.10-\$0.20	(8.1 V) (\$0.60)	(9 V) \$0.50
Uso comercial desde	1950	1990	1970	1991	N/A	1992

Além destas características, devemos citar que inicialmente as pilhas de NiMH foram criadas como substitutas para as pilhas de NiCd. Apesar de um custo mais elevado (ver Tabela 1), tem-se entre como vantagens desta substituição:

- Tanto características de carga como descarga são semelhantes, fazendo com que sejam intercambiáveis;
- O tempo de descarga é cerca de uma vez e meia superior;
- Menor efeito de memória
- Ausência de compostos tóxicos;

Pilhas de NiMH

Uma bateria de celular constitui-se em quatro a cinco pilhas envolvidas por uma embalagem plástica. Uma bateria de celular de NiMH segue o mesmo princípio, contendo cinco pilhas ligadas em série. Cada pilha pode ser dividida em nove partes⁽⁷⁾, conforme mostrado na Figura 2. São estas partes: 1, eletrodo positivo, 2, separador, 3, eletrodo negativo, 4, gaxeta, 5, ventilação, 6, disco de PVC isolante, 7, terminal positivo, 8, selo de proteção contra variações térmicas, 9, carcaça metálica.

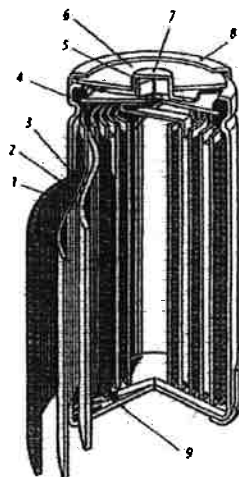


Figura 2: Esquema em corte de uma pilha de NiMH⁽⁷⁾

Podemos definir cada uma das partes⁽⁸⁾:

Eletrodo positivo: constitui numa grade fina e flexível contendo basicamente níquel e hidróxido de níquel;

Separador: material não entrelaçado de com altas características isolantes que ainda assim consiga reter eletrólito para transporte iônico;

Eletrodo negativo: constitui numa grade fina e flexível que contendo uma liga armazenadora de hidrogênio;

Gaxeta: tampa para vedar hermeticamente a as partes inferior e superior da pilha;

Ventilação: responsável pela saída de gases durante a reação, equalizando a pressão interna da pilha e evitando sua explosão;

Disco de PVC Isolante: isola eletricamente o terminal positivo do terminal negativo durante o fechamento da pilha;

Terminal positivo: pólo positivo da bateria, tendo como constituição aço niquelado;

Selo de proteção contra variações térmicas: material isolante térmico que envolve o corpo da pilha, com exceção do topo e do fundo.

Carcaça Metálica: copo que além de constituir o esqueleto da pilha serve como terminal negativo. Sua composição é de aço niquelado.

O surgimento das pilhas de NiMH se deve ao sucesso do sistema gasoso níquel-hidrogênio, quando consideramos suas propriedades elétricas. Porém, devido a dificuldades na fabricação do sistema gasoso, uma vez que o funcionamento das pilhas níquel-hidrogênio gasoso utiliza pressões na ordem de 600 psi, eletrodos de platina e alto controle de qualidade, sua utilização foi empregada apenas em aplicações de alto custo, cuja eficiência do processo é mais importante que o custo (aeroespaciais, por exemplo). Uma das soluções encontradas ao sistema gasoso foi a substituição do hidrogênio na forma gasosa para hidretos. Após varias pesquisas, levou-se ao interesse em dois tipos de hidretos metálicos: LaNi_5 e MnNi_5 . As pilhas atuais utilizam-se de variações destes

materiais⁽⁵⁾. Nelas estes hidretos são presos contra uma grade metálica porosa, ou por prensagem ou através de uma pasta (via úmida).

Encontra-se na Tabela 2 os materiais comumente encontrados nos eletrodos:

Tabela 2: Composição química típica dos eletrodos⁽⁹⁾

Eletrodo	Elementos
Positivo	Ni, Co, Zn, Fe, O, H
Negativo	Ni, Co, Mn, La, Ce, Pr, Nd, Al, Zn *

* Elementos como Fe, Si, Cr podem ocasionalmente ser encontrados

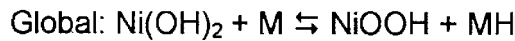
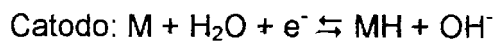
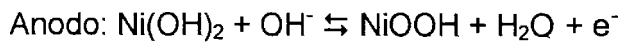
As composições dos componentes metálicos (copo e grade) da pilha estão mostrados na Tabela 3:

Tabela 3: Composição química do copo e grade da pilha⁽¹⁰⁾

Parte	Composição
Corpo	91.1% Fe, 7.3% Ni
Grade	80.5% Ni, 3.4% Co, 1.6% Fe

Uma vez que hidretos metálicos podem absorver cerca de um átomo de hidrogênio para cada átomo metálico, pode-se fabricar pilhas com tamanhos mais compactos. O único inconveniente deste tipo de pilhas em relação as utilizando hidrogênio gasoso é que com sua utilização há um ataque dos hidretos pelo vapor d'água contido no ambiente interno da pilha, gerando uma camada de óxidos que reduz a absorção do hidrogênio (e conseqüentemente reduzindo a performance da pilha).

Podemos considerar as seguintes reações no funcionamento geral da pilha de NiMH⁽⁵⁾:



Níquel

O níquel foi pela primeira vez encontrado na forma de impurezas no minério de cobre. Até 1875 pouco deste minério foi extraído, até a descoberta de minas em Nova Caledonia. Seu interesse comercial começou em 1820, tendo a primeira produção comercial de chapas de aço-níquel em 1885. O maior desenvolvimento na sua utilização ocorreu na indústria bélica, na produção de armas, e a partir daí começou sua utilização mais diversificada como pontes, estruturas, trilhos ferroviários, componentes automobilísticos, etc⁽¹¹⁾.

No final dos anos 90 cerca de 60% do níquel produzido mundialmente é utilizado na fabricação de aços inoxidáveis, sendo este fator determinante no preço do níquel. Uma das definições para aço inoxidável consiste em aços contendo pelo menos 11% de cromo em sua composição. A utilização do níquel no aço inoxidável é principalmente para austenitizar sua estrutura. Uma faixa de composição típica para um aço inoxidável contendo níquel é cerca de 6% a 22% de níquel com 18% de cromo. O crescimento da produção destes tipos de aço vem crescendo nos últimos anos, devendo aumentar assim o consumo de níquel, pois os poucos substitutos para o níquel levam a um aumento de preço ou diminuição da performance do produto.

Assim como o petróleo, o níquel é uma comodidade crítica em períodos de guerra. Hoje o níquel e cobalto são utilizados na produção de superligas para

motores de aeronaves e mísseis teleguiados. Também são utilizados na fabricação de chapas de aço inoxidável nas quais a corrosão química é muito alta, como submarinos e navios, aquecedores alimentícios e equipamentos de armazenamento de petróleo.

As evoluções dos preços médios da sucata de aço inoxidável e do níquel são encontradas nas Tabela 4 e Tabela 5:

Tabela 4: Preço médio anual da sucata de aço inoxidável de 1986 à 1998⁽¹¹⁾

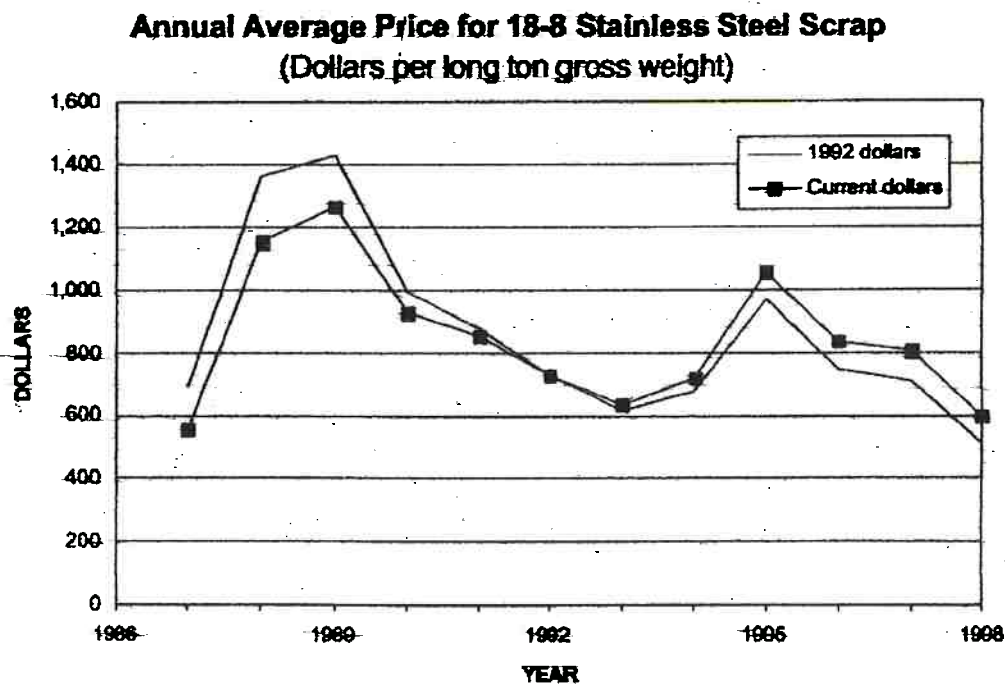
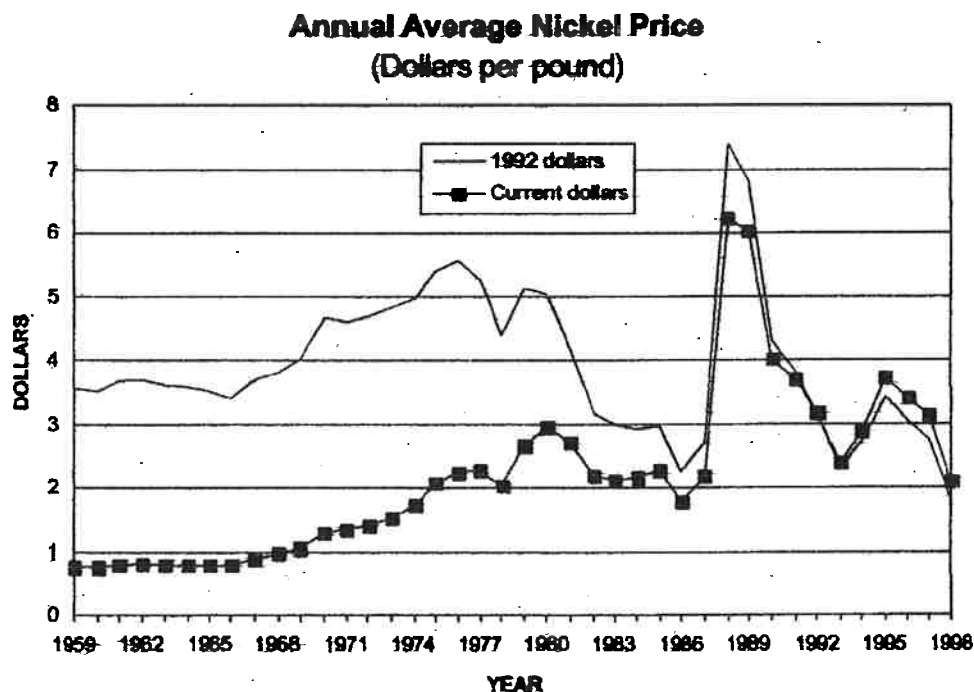


Tabela 5: Preço médio anual do níquel de 1959 à 1998⁽¹¹⁾

Quanto a produção mundial de níquel, a Tabela 6 mostra a produção por mineração, bem como as reservas minerais:

Tabela 6: Produção mundial de minas, reservas e reservas base de níquel⁽¹²⁾

	Produção por Minas		Reservas	Reserva Base
	1998	1999		
Estados Unidos	—	—	43000	2500000
Austrália	143513	138000	9100000	11000000
Botswana	21000	23800	780000	830000
Brasil	36764	45800	670000	6000000
Canadá	208201	203000	6300000	15000000
China	48700	51000	3700000	7900000

Colômbia	29422	34400	560000	1100000
Cuba	65300	66000	5500000	23000000
Republica Dominicana	41600	43000	720000	1300000
Grécia	16985	17100	450000	900000
Indonésia	74063	83900	3200000	13000000
Nova Caledonia	129200	103000	4500000	15000000
Filipinas	12840	14000	410000	11000000
Rússia	250000	250000	6600000	7300000
África do Sul	36411	37900	2500000	12000000
Zimbábue	12749	12300	24000	260000
Outros Países	16000	15100	450000	12000000
Total Mundial	1140000	1140000	46000000	140000000

Processo de Reciclagem de Baterias de NiMH

Para promover a reciclagem de pilhas, é necessário inicialmente o conhecimento de sua composição. Infelizmente, não há uma correlação entre o tamanho ou formato das pilhas e a sua composição. Em diferentes laboratórios têm sido realizadas pesquisas de modo a desenvolver processos para reciclar as baterias usadas ou, em alguns casos, tratá-las para uma disposição segura.

Os processos de reciclagem de pilhas e baterias podem seguir três linhas distintas: a baseada em operações de tratamento de minérios, a hidrometalúrgica ou a pirometalúrgica. Algumas vezes estes processos são específicos para reciclagem de pilhas, outras vezes as pilhas são recicladas juntamente com outros tipos de materiais.

O processo de reciclagem de baterias de NiMH pode ser dividido em duas etapas: a primeira, que visa a separação de cada um dos componentes da bateria,

isolando os componentes plásticos e metálicos dos demais utilizando operações de tratamento de minérios; e a segunda que visa a separação dos elementos químicos presentes no interior do eletrodo utilizando hidrometalurgia.

Objetivos

Este trabalho possui os seguintes objetivos:

1. Caracterização dos componentes de uma bateria de NiMH
2. Definir um processo de separação dos componentes de uma bateria de NiMH visando a recuperação de ligas de Ni
3. Avaliar a viabilidade econômica do processo proposto

Materiais e Métodos

Para alcançar os objetivos do presente estudo foram realizadas duas etapas: uma de caracterização da bateria, e outra de separação dos componentes metálicos, que constitui o produto final da reciclagem.

Caracterização da Bateria

Foram realizados dois ensaios na etapa de caracterização da bateria:

- Separação manual dos componentes da bateria
- Ensaio de difração de raios-X

Separação Manual dos Componentes da Bateria

Para a análise de cada um dos componentes foram selecionadas quinze baterias que com a ajuda de uma serra teve seu corpo plástico aberto em duas partes, uma tampa e uma base com cinco pilhas internamente. Com uma chave de fenda retiraram-se as pilhas. Uma vez que as pilhas encontravam-se unidas uma a uma por pequenas chapas metálicas, foram separadas com a ajuda de um alicate.

Em cada uma das pilhas retirou-se o selo protetor de variações térmicas com a ajuda de um estilete. Com o auxílio de uma serra manual foi feito um corte na parte superior, retirando a ventilação, disco de PVC isolante, terminal positivo. Ainda com a serra realizou-se outro corte na parte inferior e na longitudinal, separando a carcaça metálica do conteúdo.

O conteúdo constitui-se em três camadas enroladas umas sobre as outras (eletrodo positivo, separador e eletrodo negativo) que foram separados desenrolando-as. O pólo positivo e o pólo negativo constituem-se uma grade metálica contendo uma massa (eletrodos). Com a ajuda de uma faca raspou-se a massa de cada uma das grades, acondicionando cada uma em um vidro para posterior caracterização por difração de raios-X.

Difração de Raios-X

Todos os ensaios de difração de raios-X empregaram um difratômetro vertical com radiação de Cu-K α . Foi utilizada a técnica de difração de raios-X para identificação das principais fases dos constituintes dos eletrodos positivo e negativo. O princípio da difração de raios-X é simples: um feixe de com comprimento de onda conhecido varre a amostra, fornecendo como resposta uma carta contendo raios ou picos de difração nos ângulos para os quais há interferência construtiva. Utilizando-se a Lei de Bragg pode-se determinar os espaçamentos interplanares (d) das reflexões (hkl) correspondentes às fases atingidas pelo feixe. Comparando-se estes valores de espaçamento interplanares com os espaçamentos listados em cartões padronizados do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S.) é possível se determinar a presença de uma fase.

Para comparação entre os padrões J.C.P.D.S. e o espectro obtido foi utilizado o programa IDENTIFY da Philips, onde através de uma pré-seleção do operador dos elementos e grupos químicos mais prováveis, o programa efetua uma pré-análise do espectro e a base J.C.P.D.S. apresentando fichas de fases mais

prováveis. O operador a partir destes resultados executa uma análise visual e seleciona os compostos mais prováveis⁽¹³⁾.

Classificação dos Componentes da Bateria

Após a etapa de separação manual dos componentes de uma bateria, foi realizada uma análise da proporção dos componentes da mesma, classificando-os da seguinte forma: componentes metálicos, componentes plásticos e outros componentes (sendo que este engloba todos os componentes que não se encaixam nas duas primeiras classificações).

Assim com cada um dos componentes já previamente separados (etapa de separação manual dos componentes de uma bateria) foram agrupados em classes, que foram pesadas, obtendo-se a proporção de cada um dos componentes. Esta proporção foi utilizada como referência para o cálculo do rendimento do processo.

Separação dos Componentes Metálicos

Nesta etapa visou-se de forma prática realizar a separação dos componentes metálicos. Para isso os seguintes processos/ equipamentos foram utilizados:

- Moinho de Martelos
- Separação Magnética
- Moinho de Facas
- Separação Magnética
- Separador De Peneiras

Para este procedimento foram separadas quinze baterias, pesando-as para acompanhamento de perda de massa/ contaminação durante os processos consecutivos.

Moinho de martelos

O moinho de martelos foi utilizado para quebrar as baterias, desagregando assim a carcaça plástica das pilhas. Alimentou-se manualmente uma a uma, colhendo o produto num saco plástico (que foi previamente pesado) acondicionado em cesto. O moinho de martelos constitui-se de uma série de hastes metálicas que giram no interior de uma caçamba, onde se adicionou a carga estas hastes batem sobre a mesma quebrando/ reduzindo para mais partes.

Durante a primeira etapa de separação pode-se notar que na passagem pelo moinho de martelos que todas as baterias encontravam-se abertas, porém algumas com as pilhas ainda em seu interior. Fez-se assim necessária uma segunda passagem pelo moinho para liberação total das pilhas. No final do processo as pilhas permanecem praticamente intactas.

Separação magnética

No processo de separação magnética teve-se o componente plástico (a carcaça principalmente) separado do restante (pilhas). O princípio de funcionamento do separador magnético é simples: através de um alimentador a carga passa por um campo magnético, separando materiais magnético dos não magnéticos.

Devido a problemas com a aparelhagem laboratorial (o separador magnético de correias cruzadas não possuía distancia suficiente para a passagem das pilhas)

este processo teve de ser simulado com a ajuda de um imã manual. Tentou-se obedecer ao máximo os parâmetros da máquina (por exemplo, manter altura do imã constante) para evitar disparidades práticas com um possível processo industrial. Também a distribuição sobre a mesa foi um critério importante, uma vez que este influencia no modo de alimentação do processo industrial. Deve-se distribuir o mais uniforme possível, com uma altura aproximada de 5 cm.

Moinho de facas

De posse das pilhas, o moinho de facas foi utilizado para cortar as pilhas para em etapa posterior separar o conteúdo metálico do restante da bateria. O funcionamento do moinho de facas é semelhante ao de martelos, tendo como diferença que ao invés de hastes há laminas (facas). Sendo assim ao invés de quebrar o material o mesmo é cortado.

Durante este procedimento as pilhas foram reduzidas a partículas com tamanho máximo de 5,0 mm.

Separador de peneiras

O separador de peneiras é utilizado para retirada do eletrodo. Seu funcionamento é simples consistindo na passagem do material por uma peneira de malha conhecida. Devido ao movimento vibratório o mesmo ajuda a destacar o eletrodo da parte metálica e quebrá-lo, resultando numa boa separação. No final desta etapa encontrou-se quase que a totalidade do produto remanescente na peneira superior sendo metálico.

Forno de Fusão

Nesta etapa teve-se como objetivo aglomerar o material, eliminar parte do eletrodo e separador ainda contido no mesmo. Para isso utilizou-se um forno elétrico a uma temperatura de 1450°C. Assim o resultado final será um lingote com o produto reciclado.

Verificação da Viabilidade do Processo

Nesta etapa será realizada uma estimativa de custos durante a separação e ganho obtido com a venda do material reciclado (apenas parte metálica) e assim concluindo a viabilidade econômica deste processo.

É importante salientar dois tópicos: o primeiro sobre a aplicação para este material e extrapolações e suposições para o processo industrial (grande quantidade).

Devido ao teor de Ni no material reciclado (aproximadamente 43,0% Ni; 47,5% Fe; 1,7% Co, utilizando como base a Tabela 3) este material pode ser utilizado como sucata na carga inicial do forno para ligas de alto níquel.

Para os cálculos será utilizada como base uma tonelada, portanto as perdas que foram obtidas nos processos (como separação magnética, moinho de facas e moinho de martelos) tendem a ser minimizadas. Para critério de cálculo, considerou-se neste processo perda zero de material. Para o processo de fusão utiliza-se um rendimento em torno de 95% (característica do processo de fusão).

Resultados e Discussão

Caracterização

Nesta etapa do estudo utilizou-se uma bateria para celular Motorola® modelo MUZ 5BFAJ. Esta bateria consiste numa associação em série de cinco pilhas de NiMH de 1.2V cada. Estas cinco pilhas são acomodadas numa embalagem plástica com um terminal metálico, na qual fornece energia ao aparelho celular. A Figura 3 mostra uma típica bateria de celular (neste caso de NiMH).



Figura 3: Bateria de NiMH

Após a retirada da tampa, internamente à bateria encontra-se disposta da forma mostrada na Figura 4:

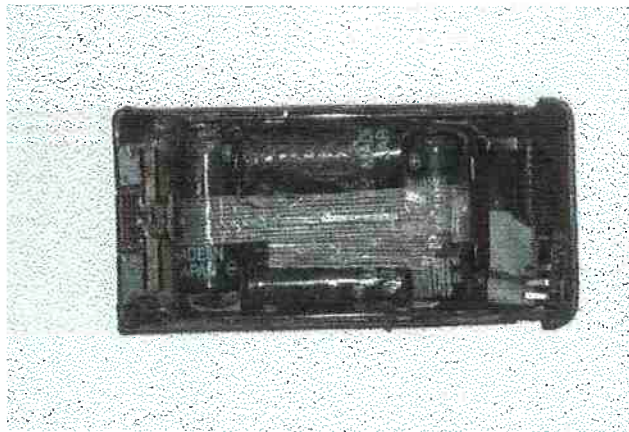


Figura 4: Interior da bateria. Note a presença de 5 pilhas

Individualmente, cada pilha possui o aspecto mostrado na Figura 5:



Figura 5: Pilha sem o plástico protetor de variações térmicas

Com a utilização da serra manual, pode-se separar as 3 partes do interior (enroladas umas sobre a outra) da pilha (acumulador), estas partes estão mostradas na Figura 6:

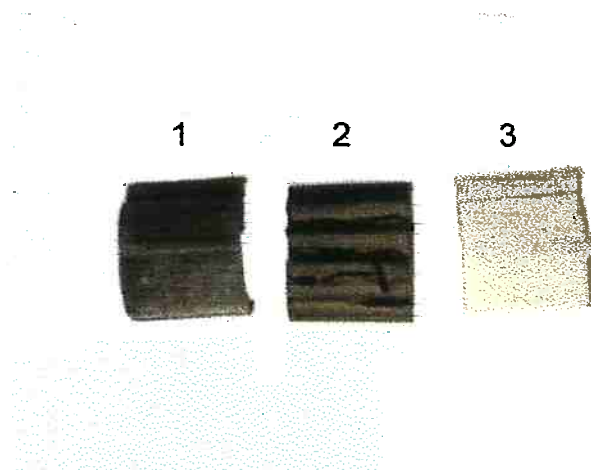


Figura 6: 1, Eletrodo positivo, 2, eletrodo negativo e 3, separador

A Figura 7 mostra os eletrodos separados das grades metálicas:

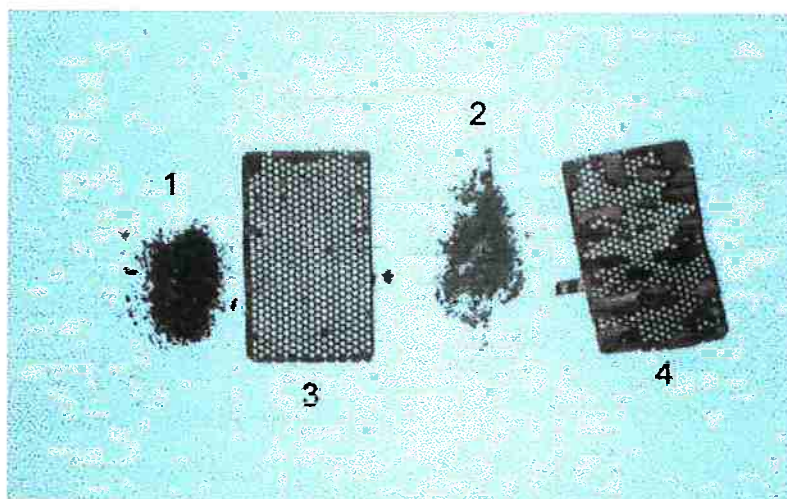


Figura 7: 1, Eletrodo positivo, 2, eletrodo negativo e respectivas grades (3,4)

A Figura 8 mostra todos os componentes metálicos da pilha separados:



Figura 8: Conjunto de estruturas metálicas da pilha

Difração de Raios-X

Para definir as etapas de separação foram realizadas experiências de difração de raios-X nos eletrodos, os espectros obtidos estão mostrados na Figura 9 e na Figura 10:

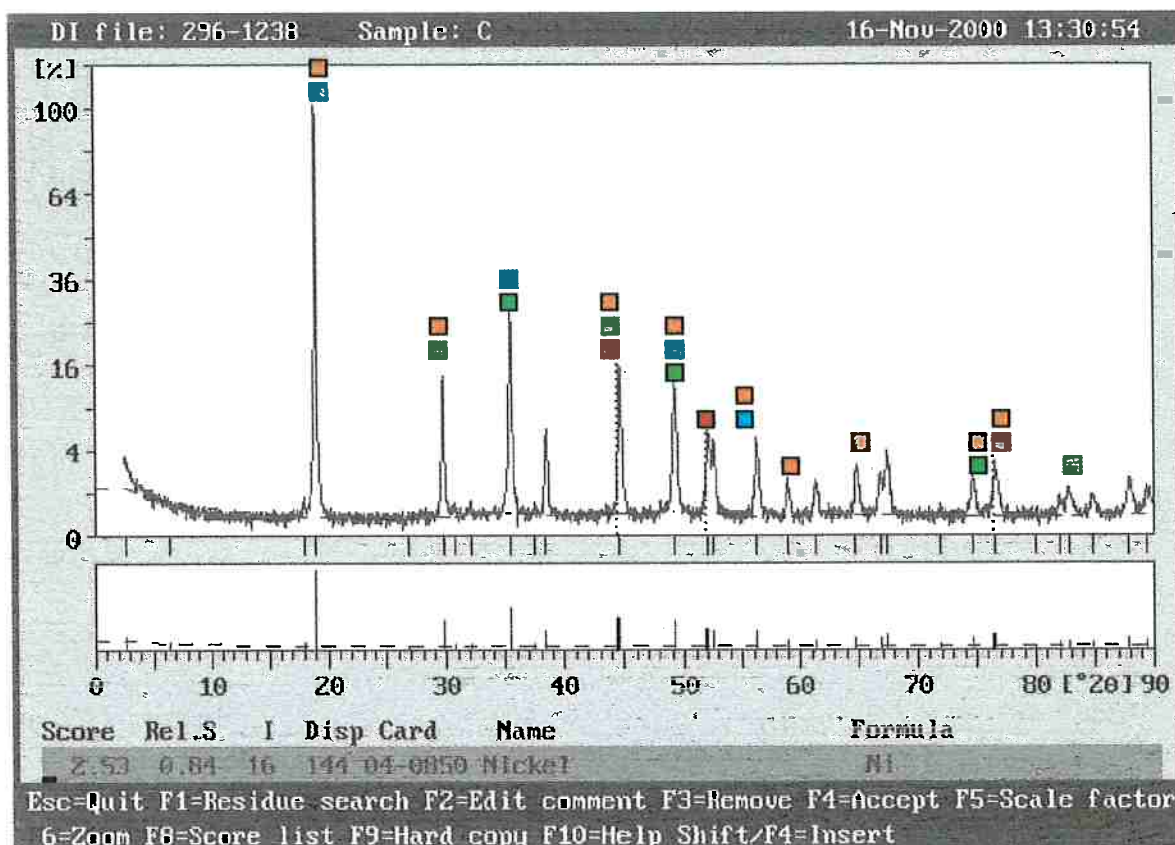


Figura 9: Espectro de difração de raios-X do eletrodo negativo

A utilização do programa IDENTIFY da Philips revelou que o eletrodo negativo possui compostos com os elementos Ni, Al, Mn, Co, La, Cu, Fe, Si, O, H, confirmando os dados obtidos da literatura⁽⁸⁾.

As principais fases encontradas são:

Ni (■), AlLaNi(■), Al₂Nd(■), AlNiCo (■), Ce (■)

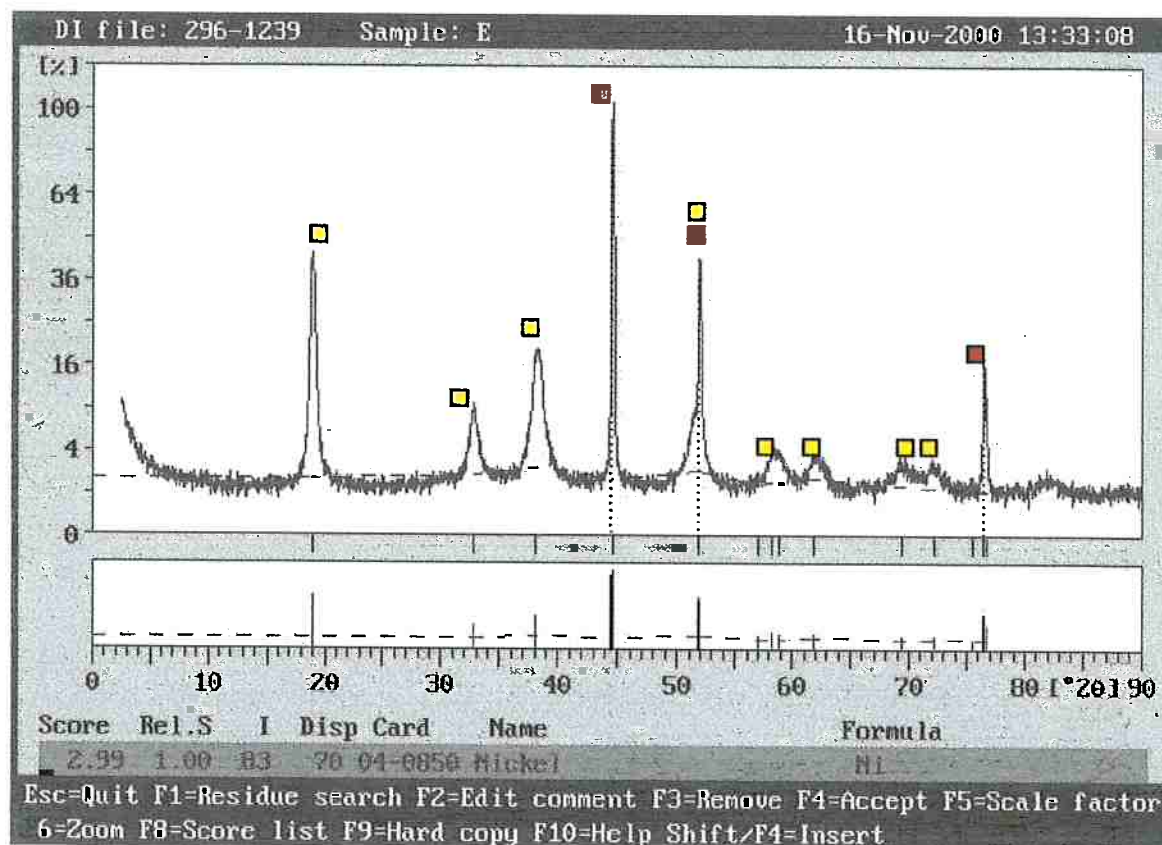


Figura 10: Espectro de difração de raios-X do eletrodo positivo

Após o uso do programa IDENTIFY da Philips, obteve-se que este eletrodo positivo constitui-se basicamente de duas fases, Ni, e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ confirmando também os dados obtidos da literatura^(9,14).

Os principais picos são: Ni (■) e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (□).

A seguir na etapa posterior de classificação dos componentes da bateria obteve-se os resultados mostrados na Tabela 7 e na Figura 11:

Tabela 7: Pesos de cada um dos componentes de uma bateria de NiMH

Peso inicial = 1542 gramas

Partes Plásticas = 332 gramas

Partes Metálicas = 577 gramas

Outros componentes = 633 gramas

Distribuição Em Peso Dos Componentes De Uma Bateria

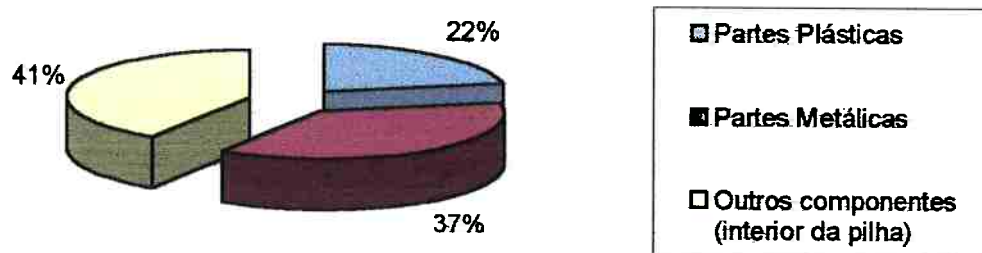
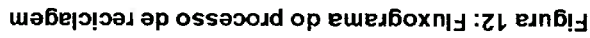


Figura 11: Distribuição em peso dos componentes de uma bateria

De posse destes resultados percebe-se que cerca de 37% da pilha constitui-se de partes metálicas (objeto de reciclagem deste trabalho).

Processo de Separação Dos Componentes Metálicos

As etapas de separação de componentes estão apresentadas no fluxograma do processo mostrado na Figura 12:



(salvo algumas partes que foram arrastadas).

granulométrica foi praticamente uniforme e grande parte do eletrólito destacou do metal. Na Tabela 8 encontra-se os pesos obtidos durante o processo de separação:

Tabela 8: Pesos obtidos durante a separação

Etapas	Material	Peso Obtido (gramas)
Início	Baterias	2101 g
Moinho de martelos	Baterias	2101 g
Separação Magnética	Pilhas	1791 g
	Plástico e Parte do	312 g
Moinho de Facas	Pilhas	1784 g
	Metal, Eletrodo e pequena parte do separador**	195 g
Separação Magnética*	Eletrodo e separador	265 g
	Metal e resíduos do eletrodo e separador	166 g
	Eletrodo	29 g
	Metal (lingote)	19,3 g
Fusão***		

* Parte do eletrodo não foi atraído, apenas aqueles com alto teor de Ni. Amostra de 460g

** Foi realizada uma separação manual do separador, obtendo-se 4 g

*** Utilizou-se apenas 20 gramas do material (tamanho da barra para fusão)

Existem ainda outros componentes que não foram alvo do estudo mais também se encontram separados e prontos para a reciclagem como o material plástico e o eletrodo (hidretos).

Cálculos

Rendimento do Processo

Utilizando os valores da Tabela 8 pode-se completar o fluxograma do processo com o balanço de massas para 1 tonelada (considerando perda zero)

conforme apresentado na Figura 13:

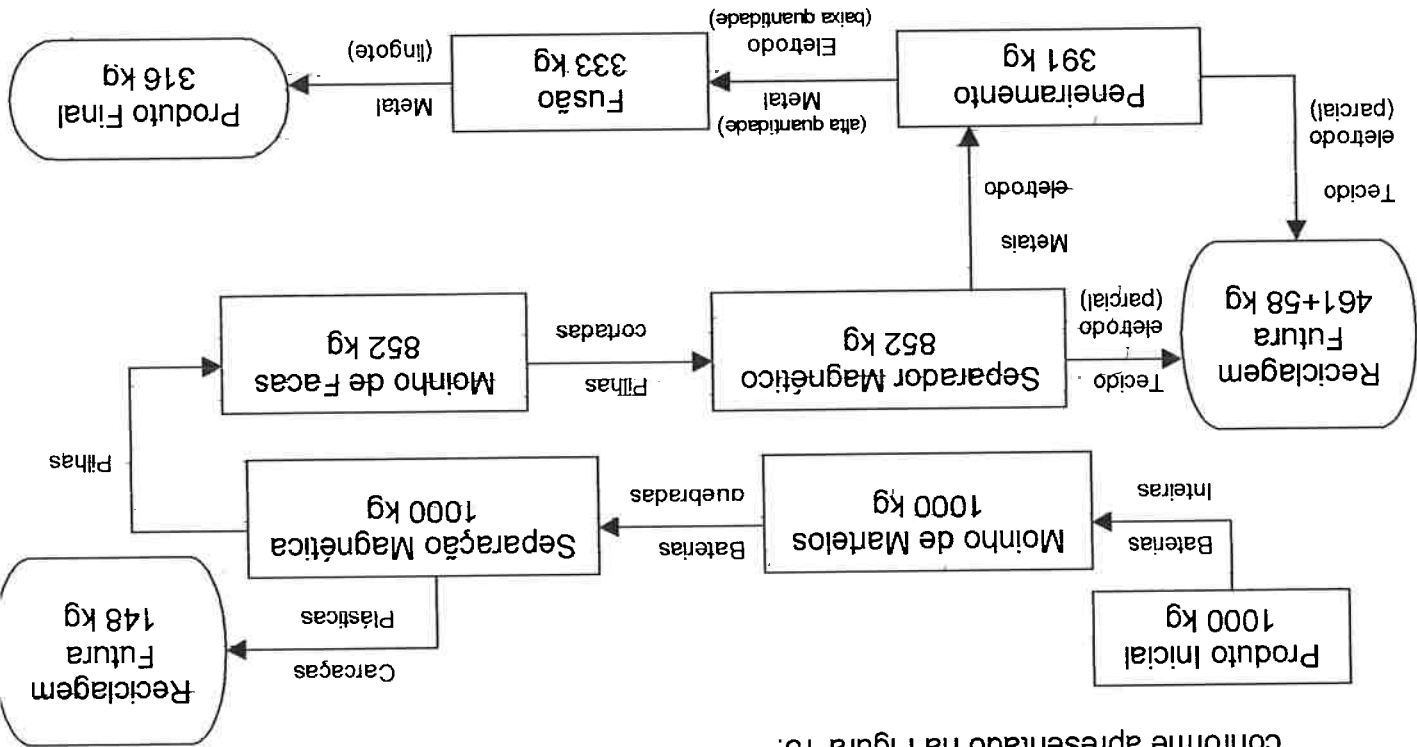


Figura 13: Balanço de massa do processo

Pode-se notar que foram recuperados 316 kg de metal (ou 32%), e conforme apresentado na Figura 11 existem 37% de componentes metálicos na bateria. Assim o rendimento do processo foi de 86%.

Verificação da Viabilidade do Processo

Para o cálculo de verificação da viabilidade do processo foram utilizados os seguintes dados^(11,15,16) apresentados na Tabela 9:

Tabela 9: Dados utilizados para o cálculo de viabilidade do processo

Operação	Custo/Receita
Utilização de Moinho de Martelos	US\$ 15,00 / tonelada
Utilização de Moinho de Facas	US\$ 15,00 / tonelada
Utilização de Separador Magnético	US\$ 10,00 / tonelada
Utilização de Peneiramento	US\$ 5,00 / tonelada
Fundição de Lingotes ou Gotas	US\$ 600,00 / tonelada
Venda de Sinter	US\$ 6,00 / Kg
Venda de Sucata	US\$ 7,50 / Kg

De posse destes dados refaço o fluxograma, agora com os custos em cada etapa de reciclagem, obtendo-se a

Figura 14:

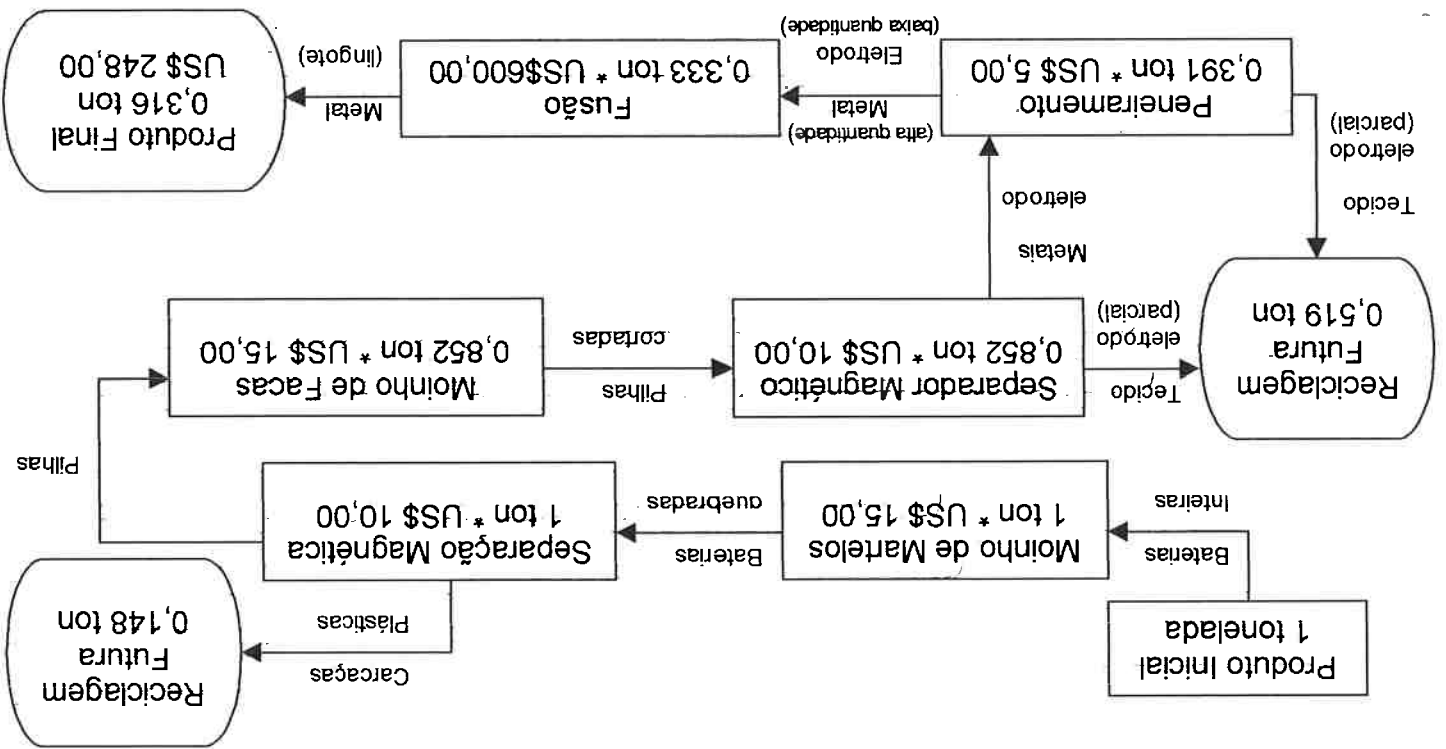


Figura 14: Fluxograma de Custos Operacionais

Com um custo de US\$ 248,00 produziu-se 316 kg de sucata de Fe-Ni. Vendendo-se o produto como sinter, (US\$ 6,00/ kg) tem-se um lucro de venda de 316 kg * US\$ 6,00/ kg = US\$ 1.896,00. Computando-se agora o custo operacional, teríamos um lucro de US\$ 1648,00, mostrando que o processo é viável economicamente.

Conclusões

1. Cerca de 37% em peso de uma bateria é constituída de componentes metálicos, contendo principalmente ferro e níquel;
2. Observar-se que o processo recupera cerca de 86% dos componentes metálicos presentes na bateria;
3. O processo é viável economicamente, considerando-se apenas os custos de processamento, manutenção e amortização de equipamentos e receitas por parte da venda de metais;

Referencias Bibliográficas

1. C. R. Dempsey & E. T. Oppelt, "Incineration of hazardous waste: a critical review update", Air & Waste, Vol. 43, p. 25-73, January, 1993.
2. United States Environment Protection Agency, "Reduce, Reuse and Recycle", Available from World Wide Web: <URL: <http://www.epa.gov/epaoswer/non-hw/muncpl/reduce.htm>> [29/06/2000]
3. J. A. S. B, "Baterias e Pilhas" e Available from World Wide Web: <URL: <http://www.robynet.psi.br/~jasb/baterias.htm>> [20/06/2000]
4. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, "Pilhas e Baterias, Resolução 257 do Conama", Available from World Wide Web: <URL: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/resol99/257.html>> [30/06/99]
5. Raymond E. Kirk, Donald F. Othmer, "Bateries", p. 963-1079, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 3, 1984.
6. Cadex Eletronics, "Choice of Batteries Chemistry", Available from World Wide Web: <URL: <http://www.cadex.com/html/chemistry.htm>>
7. Fritz Beck, Paul Rüetschi, "Rechargeable batteries with aqueous electrolytes", Electrochimica Acta N° 45, p.2467–2482, 2000
8. Toshiba Battery Company S.A, "Sealed-Type Nickel-Metal-Hydride Batteries, Original Equipment Manufacturer", Available from World Wide Web: <URL: http://www.tbcl.co.jp/TB_e/ni_const.htm> [1997]
9. MingMing Geng, Dereck O. Northwood, "The characteristics of the negative electrode of a nickel metal hydride cell", Int. J. Hydrogen Energy, Vol 21, N° 10, p. 887-890, 1996.

10. T. Yoshida, H. Ono & R. Shirai, "Recycling of Used NiMH Rechargeable Batteries", Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, p. , 1995.
11. "Mineral Commodity Summary", US Geological Survey, February 1998.
12. "Mineral Commodity Summary", US Geological Survey, February 2000.
13. Denise Croce Romano Espinosa, "Influência Do Lodo Galvânico No Co-Processamento De Cimento Portland", Dissertação de Mestrado, São Paulo, 1998.
14. F. Haschka, W. Warthmann, G. Benczúk- Ürmösy, "Alkaline batteries for hybrids and electric vehicles", Journal of Power Sources, p. 32-36, 1998.
15. Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório
16. Marcelo Carboneri Carboni, Villares.