

Luciano Giannecchini Nigro

Reciclagem de pilhas e baterias: uso de oxalato de amônio para recuperação do manganês e extração por solventes para recuperação de níquel e cobalto

Trabalho de Formatura Apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do Título
de Engenheiro.

SÃO PAULO
2008

Luciano Giannecchini Nigro

Reciclagem de pilhas e baterias: uso de oxalato de amônio para recuperação do manganês e extração por solventes para recuperação de níquel e cobalto

Trabalho de Formatura Apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do Título
de Engenheiro.

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Profª Livre-Docente
Denise Croce Romano Espinosa

SÃO PAULO
2008

*Aos meus pais Luiz e Eliana,
pela dedicação em me tornar uma pessoa
de bem. E para minha avó Marilza, por ter
me ensinado a ler, e por ter incentivado
ativamente a minha educação.*

Agradecimentos

À orientadora do meu trabalho Prof^a. Livre-Docente Denise Croce Romano Espinosa, pela dedicação, orientação e conselhos que foram essenciais para a conclusão deste trabalho.

Ao co-orientador Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, pelo bom humor, orientação e conselhos.

Aos Departamentos de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, por cederem as instalações e equipamentos utilizados neste trabalho.

Aos amigos Hugo, Olívia, Viviane, Flávia, Dani, e demais amigos do Departamento pelo companheirismo e ajuda prestados ao longo deste trabalho.

Aos profissionais do LCT Freud e Juliana, assim como os demais, por ajuda nos resultados ,sugestões e auxílio nas análises.

Aos meus amigos-irmãos do Basquete-Poli, pelos ótimos momentos vividos ao longo da minha vida universitária, e apoio em todos os momentos.

A toda minha família pelo suporte e incentivo que têm dado a mim durante este importante passo da minha caminhada à formação pessoal.

Resumo

O consumo brasileiro de pilhas e baterias tem aumentado nos últimos anos, e com isso o problema do descarte adequado desses produtos após sua vida útil torna-se uma preocupação para a sociedade. Este trabalho tem por objetivo estudar uma rota hidrometalúrgica de reciclagem de pilhas e baterias, a partir do produto da redução em forno elétrico a 1000°C por 4h. O material reduzido, em pó, foi lixiviado em solução sulfúrica 2M, com relação sólido/líquido 1g/6mL. Do total, 90,6% do material foi lixiviado e 9,4% permaneceu insolúvel. Do total de insolúveis, 17,5% é composto de cobre. À solução lixiviada, após correção do valor de pH para zero, foi adicionada solução de hidróxido de sódio 5M, até atingir pH valor 1,2, a fim de precipitar compostos de terras raras. Na sequência, novamente adicionou-se a mesma solução de hidróxido de sódio, até valor de pH 4. Neste ponto, houve precipitação de todo o alumínio, titânio e silício em solução, porém não foi possível remover todo o ferro. A seguir, foi feita adição de oxalato de amônio a fim de remover o manganês da solução aquosa, de duas maneiras. Na primeira maneira, a agitação e aquecimento (70°C) duraram 20 minutos. Foi observado que a precipitação era lenta, e sempre que os sólidos eram filtrados, ainda assim ocorria nova precipitação. Na segunda maneira, a agitação e aquecimento (70°C) foram feitos durante 4 horas. Foi possível remover 97,5% do manganês presente na solução. Porém, a precipitação ainda ocorria depois de 12 dias a partir da mistura. Com a adição do oxalato de amônio, houve perdas de níquel e cobalto na forma de precipitados. A última etapa consistiu em se tentar extrair o cobalto da solução aquosa através de extração por solvente orgânico. O solvente utilizado foi Cyanex 272, misturado em querosene, e a concentração da solução foi 1mol/L. Foram estudados dois parâmetros: pH, nos valores 3,5; 4,2 e 4,5; e relação aquosa/orgânica, 1/1, 2/1 e 3/1. Nas condições da experiência, não foi possível separar o cobalto da solução aquosa.

Abstract

The Brazilian consumption of batteries has increased in recent years, and with it the problem of proper disposal of these products after their use becomes a concern for society. This work aims to explore a hydrometallurgical route for recycling batteries from the product of reduction in electric furnace at 1000°C, for 4 hours of milled mixed types of batteries. The reduced material, a powder, was leached in sulfuric solution 2M, with proportion solid/liquid 1g/6mL. Of the total, 90.6% of the material was leached and 9.4% remained insoluble. Of the total insoluble, 17.5% is composed of copper. In leached solution, after correction of the pH value to zero, it was added sodium hydroxide solution 5M, up to 1.2 pH value, in order to precipitate rare earth compounds. Next, it was added the same solution of sodium hydroxide, to the sulfuric solution, until the pH value reached 4. At this point, there was precipitation of all aluminum, titanium and silicon, but it was not possible to remove all the iron. Next, it was added ammonium oxalate to remove manganese from the aqueous solution in two ways. In the first way, the heating (70°C) and agitation lasted 20 minutes. It was observed that the precipitation was slow, and when the solids were filtered, further precipitation occurred. In second way, the agitation and heating (70°C) last 4 hours. This process could remove 97.5% of the manganese of the solution. However, the precipitation also occurred after 12 days from the mixture. With the addition of ammonium oxalate, there was loss of nickel and cobalt in the form of precipitates. The last step was to try to extract the cobalt of the aqueous solution through organic solvent extraction. The solvent used was CYANEX 272, mixed in kerosene, and the concentration of solution was 1mol/L. There were two parameters studied: pH (values 3.5, 4.2 and 4.5) and proportion aqueous/organic, 1/1, 2/1 and 3/1. Given the terms of experience, it was not possible to separate the cobalt from the aqueous solution.

Lista de Figuras

Figura 1– Número de empregos no setor eletroeletrônico de 2006 a 2008 ^f	10
Figura 2 – Avaliação das vendas de empresas do setor eletroeletrônico	10
Figura 3 – Evolução das importações de equipamentos eletroeletrônicos, em US\$ milhões.	11
Figura 4 – Fluxograma básico dos canais de distribuição reversos.	22
Figura 5 - Etapas principais de um fluxograma hidrometalúrgico.....	27
Figura 6 – Fluxograma do processo TNO para reciclagem de baterias NiCd. ...	31
Figura 7 – Fluxograma do processo TNO para tratamento de pilhas secas e alcalinas.	32
Figura 8 – Fluxograma do processo Recytec.	33
Figura 9 – Processo geral de extração por solvente, para extração de metal....	35
Figura 10 – Fluxograma de um processo genérico de reciclagem de baterias NiMH por meio de extração por solventes.....	36
Figura 11 – Fluxograma representativo das etapas adotadas no desenvolvimento da metodologia.....	40
Figura 12 – Materiais de homogeneização e quarteamento.	42
Figura 13 – Sequência da etapa de lixiviação. (a) Mistura do pó com ácido sulfúrico. (b) Idem. (c) Reação de lixiviação em andamento.	44
Figura 14 - Esquema de ligação do filtro a vácuo.	46
Figura 15 – Materiais e solução da etapa de reação com oxalato de amônio....	49
Figura 16 – Sistema de aquecimento e refrigeração utilizado na etapa de mistura de Oxalato de Amônio à solução estudada.	50
Figura 17 – Extração por solvente em escala laboratorial.....	52
Figura 18 – Separação das soluções imiscíveis em funil de separação.	53

Figura 19 – Sequência de lixiviação. (a) Imediatamente após a introdução dos sólidos. (b) Formação de bolhas. (c) Crescimento das bolhas.....	55
Figura 20 - (a) Imagem de elétrons retroespalhados dos insolúveis de lixiviação. (b) Espectro de EDS da região branca.....	57
Figura 21 – (a) Imagem de elétrons retroespalhados de detalhe dos insolúveis de lixiviação. (b) Espectro de EDS da região escura. (c) Espectro de EDS da região cinza. (d) Espectro de EDS da região branca.	58
Figura 22 – (a) Imagem de elétrons secundários dos precipitados em	61
Figura 23 – (a) Imagem de elétrons secundários do detalhe dos precipitados em pH 1,2. (b) Imagem de elétrons retroespalhados.	61
Figura 24 – Espectro de EDS da partícula do precipitado da solução em pH 1,2.	62
Figura 25 - Diagrama de Pourbaix do sistema Fe-água, a 25°C, considerando como substâncias sólidas apenas Fe, Fe ₃ O ₄ e Fe ₂ O ₃	64
Figura 26 – Imagem de elétrons retroespalhados dos sólidos precipitados em pH 4,17. (a) EDS da região clara e lisa. (b) EDS da região mais rugosa.....	65
Figura 27 – Aspecto das soluções antes da mistura (direita) e após a mistura (esquerda).	68
Figura 28 – Imagem em elétrons retroespalhados e EDS das regiões do precipitado da mistura com oxalato de amônio, primeira filtragem. Precipitado fino (a) e cristais maiores (b).	69
Figura 29 – Imagem em elétrons retroespalhados e EDS das regiões do precipitado da mistura com oxalato de amônio, segunda filtragem. Regiões lisas (a) e rugosas (b).	70
Figura 30 – Aspecto geral da precipitação tardia da solução, sete dias após mistura de oxalato de amônio.	72
Figura 31 – Detalhe da precipitação tardia, partículas da metade direita da figura 30. (a) Espectro de EDS da região lisa. (b) Espectro de EDS das partículas.	73
Figura 32 - Detalhe da precipitação tardia, partículas da metade esquerda da figura 30. (a) Partícula grande e lisa. (b) Partícula menor e facetada.	74

Figura 33 – Aspecto geral do precipitado após 4 horas de agitação e aquecimento.....	76
Figura 34 – Imagem de elétrons retroespalhados do detalhe do precipitado após 4 horas de agitação e aquecimento. (a) EDS da face do cristal maior. (b) EDS da face da partícula menor.....	77
Figura 35 – Imagem de elétrons retroespalhados do material precipitado após 5 dias de repouso (geral e detalhe). (a) EDS da região lisa. (b) EDS da partícula branca menor.	79
Figura 36 – Percentual de extração de metais em função do pH, utilizando Cyanex 272, com concentração do solvente 0,3 mol/L.	82
Figura 37 – Extração de zinco por solvente orgânico Cyanex 272 com concentração 1mol/L.....	83
Figura 38 – Curva de extração de cobalto por solvente Cyanex 272, com relação A/O 1/1.....	84
Figura 39 – Curva de extração de cobalto por solvente Cyanex 272, com relação A/O 2/1.....	84
Figura 40 – Curva de extração de cobalto por solvente Cyanex 272, com relação A/O 3/1.....	85
Figura 41 – Balanço de massa teórico do processo deste trabalho.....	86

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Alguns tipos de pilhas e baterias e seus usos comuns.	6
Tabela 2 – Os metais pesados, fontes de contaminação de cada um para o meio ambiente e efeitos sobre o organismo.	8
Tabela 3 – Produtos mais importados no setor eletroeletrônico, em US\$ milhões.	11
Tabela 4 – Comparativo entre os limite máximo dos metais na produção nacional de pilhas alcalinas e de zinco-manganês. Inclui a Resolução CONAMA 257/99, a Resolução CONAMA 401/08 e a quantidade total utilizada pelo setor, em 2008. Os valores estão dados em kg.....	20
Tabela 5 – Tipos de pilhas e baterias presentes no lote estudado e sua respectiva porcentagem em peso.	38
Tabela 6 – Combinações de amostras quanto a relação A/O e pH realizadas na experiência de extração por solvente.....	53
Tabela 7 – Resultados da pesagem dos insolúveis de lixiviação, em solução ácida de H ₂ SO ₄	56
Tabela 8 - Resultados das análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios-X da solução filtrada (dados em porcentagem de massa).	56
Tabela 9 - Análise química quantitativa a partir dos espectros de EDS mostrados na Figura 21b.	58
Tabela 10 - Análise química quantitativa a partir dos espectros de EDS mostrados na Figura 21c.....	59
Tabela 11 - Análise química quantitativa a partir dos espectros de EDS mostrados na Figura 21d.	59
Tabela 12 - Análise química quantitativa a partir do espectros de EDS mostrados na Figura 25.	62
Tabela 13 – Análise química quantitativa a partir dos espectros de EDS da figura 26.	66

Tabela 14 – Análise química por fluorescência de raios-X da solução filtrada em pH 4,17.....	66
Tabela 15 – Análise química quantitativa a partir dos espectros de EDS da figura 27.	70
Tabela 16 – Análise química quantitativa a partir dos espectros de EDS da figura 28.	71
Tabela 17 – Análise química quantitativa dos espectros de EDS das figuras 31 e 32.	75
Tabela 18 – Análise química quantitativa dos espectros de EDS da figura 34. .	78
Tabela 19 – Análise química quantitativa dos espectros de EDS da figura 35. .	79
Tabela 20 – Análise química por FRX da solução aquosa resultante.	80
Tabela 21 – Análises químicas do resultado da extração por solvente orgânico Cyanex 272, dados em porcentagem de massa.	81
Tabela 22 – Preços dos metais, em dólares americanos, e anos de cotação....	87
Tabela 23 – Valores, em dólares americanos, da venda dos produtos.....	88
Tabela 24 – Preço médio de venda de produção de 1 tonelada.	88

Sumário

1 Introdução.....	1
2 Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Os problemas da poluição e preocupação ambiental.....	3
2.1.1 <i>Poluição Humana</i>	3
2.1.2 <i>Desenvolvimento Sustentável</i>	4
2.2 Pilhas e Baterias no lixo comum.....	5
2.2.1 <i>Constituição das Pilhas e Baterias</i>	5
2.2.2 <i>Pilhas e baterias no ambiente</i>	7
2.2.3 <i>Consumo</i>	9
2.2.4 <i>Legislação</i>	13
2.3 Reciclagem de pilhas e baterias.....	21
2.3.1 <i>Logística Reversa</i>	21
2.3.2 <i>Rotas para a reciclagem</i>	24
2.3.3 <i>Principais processos industriais de reciclagem</i>	28
2.3.4 <i>Extração por solventes</i>	33
3 Objetivos.....	37
4 Materiais e Métodos.....	38
4.1 Material de estudo utilizado.....	41
4.2 Homogeneização e Quarteamento.....	41
4.3 Lixiviação.....	43
4.4 Diminuição de pH.....	45
4.5 Filtração dos insolúveis de lixiviação.....	45
4.6 Aumento de pH para 1,2.....	47
4.7 Aumento de pH para 4,0.....	48
4.8 Reação com Oxalato de Amônio.....	48
4.8.1 <i>Reação com Oxalato de Amônio a 70°C e tempo de 20 minutos</i>	48
4.8.2 <i>Reação com oxalato de amônio a 70°C durante 4 horas</i>	49
4.9 Extração por solvente orgânico.....	51
5 Resultados e Discussões.....	54
5.1 Lixiviação.....	54
5.2 Diminuição de pH e filtração dos insolúveis de lixiviação.....	56
5.3 Aumento de pH para 1,2.....	60
5.4 Aumento de pH para 4,0.....	63

5.5	Reação com Oxalato de Amônio	67
5.5.1	<i>Reação com Oxalato de Amônio a 70°C e tempo de 20 minutos.....</i>	<i>68</i>
5.5.2	<i>Reação com Oxalato de Amônio a 70°C durante 4 horas.....</i>	<i>75</i>
5.6	Extração por solvente orgânico	81
6	Estimativa econômica dos produtos.....	86
7	Conclusões.....	89
8	Sugestões para trabalhos futuros	90

1 Introdução

A civilização humana se desenvolveu muito rapidamente no último século. O avanço da tecnologia é muito notável, criando produtos, processos e máquinas que não eram nem mesmo previstas poucos anos atrás.

Em contrapartida, a tecnologia e os modos de consumo atuais transformam a matéria em produtos, e quando não há mais utilidade, gera resíduos indesejáveis. Esses resíduos, de natureza gasosa, líquida ou sólida, muitas vezes são depositados diretamente no meio ambiente, sem qualquer tratamento adequado.

A partir da Revolução Industrial, a capacidade de poluição dos resíduos tornou-se enorme, fato evidenciado pelos problemas de saúde observados, principalmente em grandes cidades. Até então, a natureza era capaz de “reciclar” o lixo gerado pelas populações, principalmente pelo fato de que as populações eram menores e também a composição do lixo era majoritariamente de origem orgânica.

Porém, com o advento da indústria de consumo, passou-se a produzir objetos de consumo em larga escala, houve a introdução de novas embalagens, conseqüentemente, descarta-se mais material de difícil decomposição natural, como plástico, metal, borracha e vidro. Dessa forma, o problema do volume e contaminação do meio ambiente pelo lixo tornou-se mais crítico.

As instituições sejam elas empresas, governos ou universidades, começaram a estudar e desenvolver técnicas de gerenciamento, manejo, e reciclagem do resíduo, de modo a diminuir, mas tendo como objetivo eliminar a produção e, principalmente, a disposição inadequada dos diversos tipos de resíduos. Entende-se por disposição inadequada o resíduo disposto em lixões a céu aberto.

A prática de disposição de resíduos em locais inadequados provoca inúmeros males à população, principalmente à população vizinha ao local. Os lixões a céu aberto atraem vetores de diversas doenças, causam mau cheiro,

não têm beleza visual, além de colaborarem com problemas sociais. Acolhem, por muitas vezes, seres humanos marginalizados, que encontram na catação do lixo seu sustento, mas não levam em conta o dano à própria saúde.

Um malefício específico dos locais de deposição indevida de resíduos não tratados é a contaminação de solos e lençóis freáticos por elementos tóxicos. Esses elementos são lixiviados pelo chorume, e se espalham pelo solo, até atingir as águas subterrâneas. Dentre os elementos tóxicos, podemos destacar os metais pesados, como mercúrio, cádmio e chumbo. A origem desses metais pode ser devida a pilhas e baterias descartadas pela população em geral.

Na sequência deste texto será discutida a questão do descarte de pilhas e baterias, incluindo preocupação ambiental, legislação, éticas e, principalmente, discutindo a possibilidade da reciclagem dos componentes.

O método de reciclagem aqui abordado é parte de um trabalho que estuda a reciclagem de diversos elementos presentes nas pilhas e baterias. Os processos estudados incluem a prática de Operações Unitárias de Tratamento de Minérios, recuperação de metais voláteis por via pirometalúrgica e, por fim, recuperação de outros metais por via hidrometalúrgica.

Outro aspecto deste trabalho é o desenvolvimento de uma metodologia de reciclagem para um conjunto de diversos tipos de pilhas e baterias misturados. Muitas das pesquisas já publicadas consideram somente um tipo de pilha ou bateria para estudo. Porém, isso não é o que ocorre na realidade, pois, no caso de uma eventual coleta seletiva eficaz, mesmo assim não haveria separação completa entre os diversos tipos de baterias. Portanto, há necessidade de um processo de reciclagem que não exclua nenhum tipo, sendo capaz de processar e recuperar todos os tipos de elementos presentes na composição de uma pilha.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Os problemas da poluição e preocupação ambiental

2.1.1 *Poluição Humana*

A atividade industrial humana tem um impacto enorme sobre o meio ambiente. A geração de resíduos provoca poluição, principalmente nos centros urbanos, que é diretamente ligada à incidência de doenças nas populações^[1].

Como exemplo de inúmeros casos, foi estudado o desenvolvimento intelectual de crianças cujas mães portam em seus organismos níveis de PCBs, uma substância tóxica que se acumula no tecido adiposo dos peixes de lagos contaminados, maiores que a média da população. Como conclusão do estudo, as pontuações médias de QI do grupo que recebeu maiores quantidades da substância no período pré-natal foram mais baixas que os outros grupos. E as funções mais afetadas foram memória e capacidade de concentração^[1].

Sendo assim, grande parte das doenças que atingem as populações provêm da exposição do ser humano à poluição causada pelo mesmo. Antigamente, acreditava-se que os produtos poluentes eram naturalmente assimilados pelo ambiente. Pensava-se que a água, o ar, a luz ou microorganismos eram capazes de alterar os produtos poluentes como um todo, diluindo-os e eliminando o risco ao homem. No entanto, a partir dos anos 60 e 70, verificou-se que muitos compostos e elementos não eram degradados pela natureza. Além disso, esses poluentes não eram encontrados de maneira dispersa, mas acumulados em organismos, por meio da transferência pela alimentação, por todos os níveis tróficos^[1].

Esse mecanismo é chamado de amplificação biológica, e é muito grave nos casos de metais pesados tóxicos, como chumbo, cádmio e mercúrio. Esses metais e outros compostos químicos são dificilmente eliminados, quando há síntese de tecidos ou gorduras, promovendo assimilação pelo organismo. Esse acúmulo chega a elevados níveis de concentração, principalmente nos

organismos que estão no topo da cadeia alimentar, como grandes carnívoros e o ser humano, afetando a saúde e levando à morte prematura^[2].

2.1.2 Desenvolvimento Sustentável

Devido a uma série de efeitos causados pela poluição, a cultura incipiente da consciência ambiental começou a tornar-se mais evidente. Diversos eventos de caráter mundial ocorreram, objetivando uma mudança em relação ao meio ambiente. Pode-se destacar a 1ª Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente Humano, realizada em Estocolmo, em 1972, onde foi consolidado o conceito de Desenvolvimento Sustentável^[3].

Durante a Eco-92, convenção realizada na cidade do Rio de Janeiro, evento que reuniu 180 chefes de Estado, 18 mil organizações e milhares de participantes, foi proposto um documento universal, a Agenda 21. Esta define as diretrizes de como desenvolver os países e comunidades sem impactar negativamente o meio ambiente e também promovendo maior justiça social, as bases do desenvolvimento sustentável^[3].

Nesse documento, há um capítulo que dispõe sobre o manejo ambientalmente saudável dos resíduos sólidos. Neste ponto, o texto propõe políticas de estímulo à coleta seletiva dos resíduos. Mostra a importância do manejo ambientalmente saudável e sua direta relação com a qualidade do meio ambiente^[4].

Porém, apesar das manifestações de entidades em relação a este problema e as medidas adotadas para promover a coleta seletiva, esta última só terá êxito se aliada à Educação Ambiental, fundamental para o cumprimento desse objetivo. A Educação Ambiental, de acordo com a Constituição Federal do Brasil, é "o processo por meio do qual o indivíduo e a coletividade constroem valores sociais, conhecimentos, habilidades, atitudes e competências voltadas para a conservação do meio ambiente, bem de uso comum do povo, essencial à sadia qualidade de vida e sua sustentabilidade"^[5].

A prática da coleta seletiva tem alguns benefícios socioambientais, como o aumento da vida útil dos aterros sanitários, disponibilidade de matéria-prima

para a indústria da reciclagem, geração de renda para catadores e cooperativas, além de economia para a área da saúde, por evitar doenças na população.

No caso de pilhas e baterias, há um gargalo no processo de reciclagem, e é justamente a consciência da população geral em descartar de forma correta a unidade, depois de esgotada. A falta de educação geral faz com que a população jogue as pilhas e baterias no lixo comum, ao invés de devolver cada item à indústria produtora ou importadora, por meio dos estabelecimentos que os comercializam ou assistências técnicas autorizadas.

Além disso, ao contrário de outros materiais recicláveis, como latas de alumínio e plástico, as pilhas e baterias ainda não têm valor comercial para as cooperativas de catadores. Esse baixo preço, por falta de interesse do Poder Público e por falta de tecnologia adequada que agregue valor, contribui para o baixo índice de reciclagem.

2.2 Pilhas e Baterias no lixo comum

2.2.1 Constituição das Pilhas e Baterias

Denomina-se pilha o dispositivo que gera energia elétrica a partir de energia química de reações, acumuladas no interior desse dispositivo. É constituída por dois eletrodos, e um eletrólito, geralmente uma pasta, arranjados de maneira a gerar a corrente elétrica. Em geral, a tensão produzida pela pilha não é suficiente para manter um equipamento em função. Sendo assim, uma ou mais pilhas são associadas para atingir a especificação. Tecnicamente, uma única unidade geradora é chamada de pilha. O conjunto de pilhas agrupadas em série ou paralelo é chamado de bateria^[4].

A grande diferença entre as pilhas e baterias é a escolha do material dos eletrodos e eletrólitos. Existem alguns tipos de pilhas e baterias em uso, e são classificados em dois grupos: as baterias primárias, de um só uso, e as secundárias, ou recarregáveis. Os diferentes tipos são utilizados para finalidades diversas. Na tabela 1, pode-se ver quais são os tipos e suas aplicações principais.

Tabela 1 - Alguns tipos de pilhas e baterias e seus usos comuns^[4].

Tipo de Bateria	Usos
Níquel-hidretometálico (recarregáveis)	Celulares, telefones sem fio, filmadoras, notebooks;
Chumbo ácido (recarregáveis)	Indústrias, automóveis, filmadoras;
Íons de lítio (recarregáveis)	Celulares e notebooks;
Níquel-Cádmio (recarregáveis)	Telefones sem fio, barbeadores e outros aparelhos;
Óxido de mercúrio	instrumentos de navegação e aparelhos de instrumentação e controle;
Lítio	Equipamentos fotográficos, agendas eletrônicas, calculadoras, filmadoras, relógios, computadores, videocassete;
	Aparelhos auditivos;
Alcalinas (alcalina-manganês)	
Zinco-carbono (pilhas secas)	Rádios, gravadores, brinquedos, lanternas, e muitos outros.

Entre as baterias primárias mais usadas figuram aquelas de zinco-carbono, mais conhecidas como pilhas secas, e as alcalinas, ou alcalina-manganês.

As primeiras são formadas por um eletrodo de zinco, que costumavam ter teor de chumbo entre 0,05 a 0,5% e teor de cádmio entre 0,01 a 0,05%. Eram adicionados para melhorar características mecânicas do eletrodo. Podem conter, também, teores de mercúrio, que age como capa do eletrodo de zinco contra corrosão, promovendo melhor desempenho da pilha. Hoje em dia, são comumente produzidas sem estes metais. Em geral, têm um bastão de carbono em contato com MnO_2 e grafite, formando o catodo, e um copo de zinco como anodo^[6].

Já as pilhas alcalinas são compostas por anodo em forma de um bastão de latão em contato com zinco em pó. O catodo é um copo de aço em contato com MnO_2 e carbono. O eletrólito é feito de uma pasta de KOH , sendo essa extremamente alcalina ($\text{pH} \sim 14$), o que dá origem ao nome da pilha^[6].

As baterias recarregáveis são representadas pelas baterias de chumbo ácido (Pb), níquel metal-hidreto (NiMH), níquel-cádmio (NiCd) e pelas baterias de íons de Lítio (Li^+).

As baterias de chumbo têm como componentes uma pasta de chumbo, que no anodo contém óxido de chumbo e, no catodo, chumbo metálico. Nas

grades e conexões, encontra-se antimônio, cálcio, alumínio, aditivos de cobre, arsênico, selênio e estanho^[7].

O metal mais presente nas pilhas e baterias de NiMH é o níquel. No eletrodo negativo, o níquel é coberto por uma liga metálica que pode ser de dois tipos: AB2 ou AB5. No primeiro caso, A é comum ser zircônio ou titânio, enquanto B costuma ser outro metal, como níquel, cobalto, vanádio, manganês, cromo ou alumínio. No segundo caso, A pode ser lantânio, manganês ou ligas de terras raras e B pode ser níquel, cobalto ou alumínio^[8].

As baterias de NiCd têm eletrodos feitos de cádmio, óxido de cádmio, níquel e uma pasta de hidróxidos de níquel, cobalto e cádmio. Também são adicionados óxido de ferro, grafite e cobalto na forma de pós para melhorar o rendimento da pilha. O invólucro é feito de aço niquelado, e o eletrólito é uma solução de hidróxido de potássio, embebida em um separador^[9].

Já as baterias de íons de lítio utilizam íons metálicos em solução, ao invés do metal em si. Os sais dissolvidos em soluções não aquosas formam o eletrólito. O lítio, dependendo do estado da bateria, carga ou descarga, encontra-se na forma de óxidos mistos, como LiCoO_2 (ou LiNiO_2 , LiMn_2O_4 e $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$) ou o composto LiC_y ^[10].

No Brasil, todos os tipos de pilhas e baterias apresentados são utilizados, sendo que, desses, 25-30% são pilhas alcalinas e 2% são automotivas. Não se sabe, atualmente, qual é a quantidade que é destinada à reciclagem, mas o valor não deve ser muito expressivo, já que é o percentual de lixo municipal que é coletado e destinado aos processos de reciclagem não passa de 2%^[11].

2.2.2 Pilhas e baterias no ambiente

Quando descartamos as pilhas e baterias diretamente no ambiente, sem nenhum tipo de tratamento, estamos colocando na natureza diversos metais, como visto no item anterior. Isso é agravado pelo fato de, entre esses metais, há metais pesados, como chumbo, mercúrio e cádmio, que são extremamente nocivos para a saúde da grande maioria dos seres vivos^[1,2].

Ao serem absorvidos pelo organismo, os metais pesados se acumulam nos tecidos, como o tecido ósseo e o adiposo, e retiram minerais essenciais para a manutenção de ossos e músculos, provocando diversos males. A contaminação se dá, basicamente, pela ingestão de água e alimentos, como peixes, contaminados. A seguir, a tabela 2 mostra alguns elementos poluidores, suas fontes e riscos à saúde^[12].

Tabela 2 – Elementos poluidores, fontes de contaminação de cada um para o meio ambiente e efeitos sobre o organismo.

Metais	De onde vem	Efeitos
Alumínio	Produção de artefatos de alumínio; serralheria; soldagem de medicamentos (antiácidos) e tratamento convencional de água.	Anemia por deficiência de ferro; intoxicação crônica
Arsênio	Metalurgia; manufatura de vidros e fundição.	Câncer (seios paranasais)
Cádmio	Soldas; tabaco; baterias e pilhas.	Câncer de pulmões e próstata; lesão nos rins
Chumbo	Fabricação e reciclagem de baterias de autos; indústria de tintas; pintura em cerâmica; soldagem.	Saturnismo (cólicas abdominais, tremores, fraqueza muscular, lesão renal e cerebral)
Cobalto	Preparo de ferramentas de corte e furadoras.	Fibrose pulmonar (endurecimento do pulmão) que pode levar à morte
Cromo	Indústrias de corantes, esmaltes, tintas, ligas com aço e níquel; cromagem de metais.	Asma (bronquite); câncer
Fósforo amarelo	Veneno para baratas; rodenticidas (tipo de inseticida usado na lavoura) e fogos de artifício.	Náuseas; gastrite; odor de alho; fezes e vômitos fosforescentes; dor muscular; torpor; choque; coma e até morte
Mercúrio	Moldes industriais; certas indústrias de cloro-soda; garimpo de ouro; lâmpadas fluorescentes.	Intoxicação do sistema nervoso central
Níquel	Baterias; aramados; fundição e niquelagem de metais; refinarias.	Câncer de pulmão e seios paranasais
Fumos metálicos	Vapores (de cobre, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco) da soldagem industrial ou da galvanização de metais.	Febre dos fumos metálicos (febre, tosse, cansaço e dores musculares) - parecida com pneumonia

De acordo com o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), em 1998, de todo o lixo urbano, os elementos tóxicos correspondem a 1% do total. A origem desses elementos ocorre pela ignorância da população que descarta produtos como pilhas e baterias, lâmpadas fluorescentes, entre outros, diretamente no lixo. Ou apenas não têm alternativas mais apropriadas para o descarte^[9].

Quando um sólido, sob ação do ambiente, entra em contato com líquidos, alguns de seus componentes podem ser dissolvidos. Esse processo é conhecido

como lixiviação, e o líquido que é formado nos lixões e aterros, que pode vir a lixiviar os metais das baterias e outros produtos, se chama chorume.

Esse líquido tem a capacidade de carregar os metais para o fundo da camada de solo, pois são capazes de romper os copos metálicos que isolam os eletrodos e eletrólitos, liberando o material de seu interior. O grande problema desse processo é a contaminação dos lençóis freáticos. Dependendo da localização do depósito de lixo em locais inadequados, o chorume pode levar os metais contaminantes em contato com a água, acarretando em sérios problemas de poluição desses corpos d'água^[6].

Outra forma de contato dos poluentes com o ambiente é através dos resíduos da incineração, com dois grandes problemas relacionados a essa prática: primeiro, a queima volatiliza alguns desses metais e, segundo, a concentração dos poluentes nas cinzas da queima, que devem ser aterradas. No caso da liberação das partículas de contaminantes no ar, há poluição por parte, principalmente, de cádmio e mercúrio^[6]. O mercúrio, quando inalado, é extremamente tóxico, e causa doenças graves, como acontece com garimpeiros de ouro, que utilizam o mercúrio para formar amálgama com o ouro, e acabam por inalar o mercúrio gasoso.

2.2.3 Consumo

As pilhas e baterias são largamente utilizadas em aparelhos eletroeletrônicos, principalmente em aparelhos sem fio. De certa forma, pode-se relacionar o crescimento do consumo de pilhas e baterias com o aumento do consumo de produtos desse tipo.

O setor eletroeletrônico cresce bastante a cada ano. No primeiro semestre de 2008, cresceu 11% em relação ao mesmo período do ano anterior. O aumento do emprego no setor foi de 4,4%, mostrando o real aquecimento da indústria desse ramo, como se pode ver na figura 1^[13].

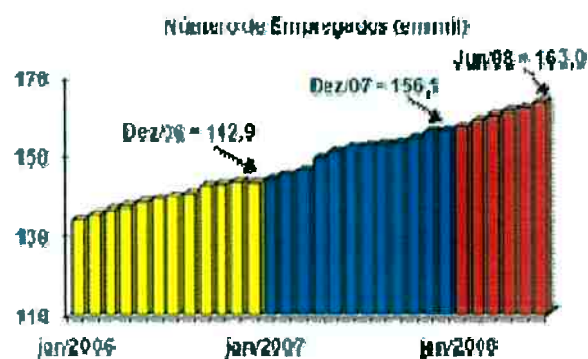


Figura 1– Número de empregos no setor eletroeletrônico de 2006 a 2008^[13].

A avaliação das empresas do setor também foi muito positiva. Do total de empresas do setor, 75% das empresas que participaram de pesquisas responderam que seu resultado no 2º trimestre de 2008 foi “conforme projetado” ou “acima do projetado”, já prevendo crescimento das vendas nesse período. Esse percentual é superior ao 1º trimestre de 2008, onde o resultado observado já era expressivo, com índice de 70% das empresas pesquisadas. A figura 2 mostra os resultados das pesquisas^[13].

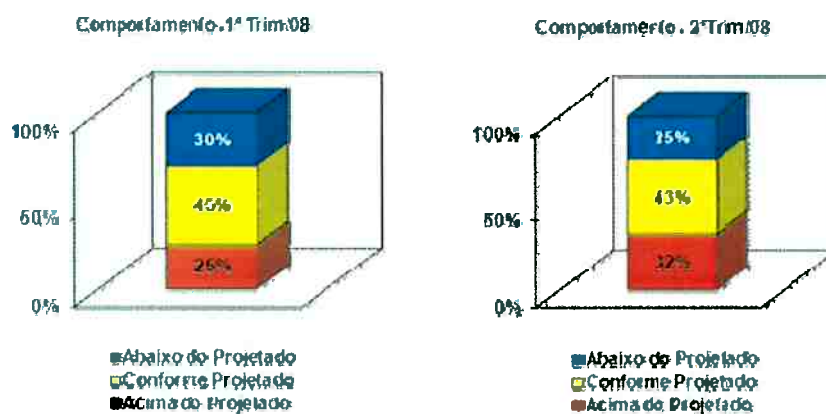


Figura 2 – Avaliação das vendas de empresas do setor eletroeletrônico^[13].

Por sua vez, as importações promovem a entrada de mais equipamentos eletroeletrônicos e, conseqüentemente, maior número de pilhas e baterias. Entre as áreas do setor, aquelas que mais contribuem com o aumento das importações são: componentes eletrônicos, telecomunicações e equipamentos

industriais. E justamente essas áreas são as mais empregadoras de pilhas e baterias para seu funcionamento. Vê-se na tabela 3 os valores dos produtos mais importados em 2008 e sua variação em relação ao ano anterior, com destaque para a variação de telefones celulares.

Tabela 3 – Produtos mais importados no setor eletroeletrônico, em US\$ milhões^[13].

Produtos	2007	2008	Var %
Semicondutores	1.576	2.024	28%
Componentes p/ Informática	1.383	1.958	42%
Comp. p/ Telecomunicações	1.137	1.843	62%
Eletrônica Embarcada	410	591	44%
Instrumentos de Medida	439	571	30%
Outros Equip. Informática	394	508	29%
Outros Equip. Industriais	339	487	44%
Comp. p/ Equip. Industriais	276	405	47%
Telefones Celulares	135	334	148%
Outros Eletrodomésticos	240	311	30%

Na figura 3, pode-se observar a tendência de alta das importações do setor, relativamente aos anos de 2006, 2007 e 2008.

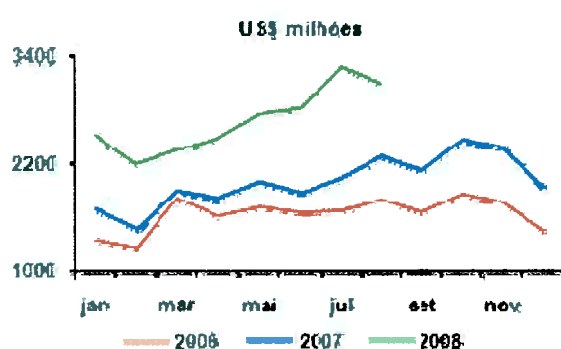


Figura 3 – Evolução das importações de equipamentos eletroeletrônicos, em US\$ milhões^[13].

Os programas governamentais de incentivo à inclusão digital, que propiciam incentivos para financiamentos especiais, contribuem para o

expressivo crescimento do setor. O mercado brasileiro de PCs movimentou 5,7 milhões de unidades em 2007, registrando 31% de aumento em comparação ao ano anterior. Desse total, 1,8 milhões são notebooks, grandes consumidores de baterias, com registro de crescimento de 186% nas vendas anuais^[13].

A área de Telecomunicações teve um faturamento positivo e 33% maior nos seis primeiros meses de 2008, em relação ao mesmo período do ano anterior. Isso tudo é impulsionado graças à implantação da infra-estrutura da tecnologia 3G para telefones móveis. A venda de telefones celulares aumentou e a implantação de novas linhas no primeiro semestre de 2008 alcançou a marca de 81% acima do primeiro semestre de 2007^[13].

Todo esse crescimento do consumo acarreta maior quantidade de pilhas e baterias no meio ambiente, já que uma efetiva política desse tipo de resíduo ainda é inexistente. De fato, são injetadas no mercado mais de 800 mil unidades de pilhas originais, ou seja, de produtos que estão de acordo com a legislação vigente, e também mais de 400 mil unidades de pilhas “piratas”, criando grande risco à saúde e de contaminação do meio ambiente^[4]. Além disso, os outros números da energia que circula no Brasil são: 10 milhões de baterias de celular, 12 milhões de baterias automotivas e 200 mil baterias industriais^[14].

Do mercado legal brasileiro de pilhas, 80% são pilhas secas, enquanto apenas 20% são pilhas alcalinas^[4]. Essa realidade, do ponto de vista de redução da quantidade de resíduo pós-uso, não é bom, pois as pilhas alcalinas são mais duráveis que as pilhas secas em tempo de uso.

Injetar mais quantidade de pilhas secas, significa que mais resíduo será gerado, se comparado com o consumo de um universo formado por apenas pilhas alcalinas. Isso sem contar o desperdício que se faz quando se utiliza pilhas ilegais, pois a capacidade de uma pilha “pirata” chega a ser 15% da capacidade de uma pilha convencional^[4], por consequência, há uma falsa idéia de economia quando o usuário adquire pilhas ilegais, pois acarreta na compra mais freqüente de novas unidades ao esgotar as antigas. Isso tudo sem entrar nos méritos de problemas sociais e criminais.

A caracterização do lixo pode ser relacionada com a situação econômica vivida por determinada população. Essa relação de tipo de pilha usada e grau de riqueza e consciência da população é bastante evidente quando observado o tipo de resíduo gerado pela própria população. Além do dado já mencionado para o Brasil, do total do mercado de pilhas primárias europeu, 39% são pilhas secas e 51% são pilhas alcalinas. Além disso, as pilhas recarregáveis representam 8% deste mercado^[6].

2.2.4 Legislação

2.2.4.1 Primeira Legislação sobre disposição de pilhas e baterias

Ao descartar pilhas e baterias diretamente no meio ambiente, pode haver problemas, pois metais pesados como chumbo, mercúrio e cádmio, que tiveram seus teores reduzidos pela legislação, mas ainda presentes nos produtos ilegais, são extremamente nocivos aos organismos.

A remediação de solos contaminados é extremamente cara, porém, necessária. Em 1980, os Estados Unidos lançaram um programa de limpeza de solos contaminados, o *Superfund*. Nesse programa, foram investidos bilhões de dólares e o progresso é gradativo, pois há dificuldade da limpeza devido à burocracia e disponibilidade de mão-de-obra especializada. Os principais contaminantes desses locais são os metais pesados e compostos orgânicos tóxicos^[1].

Para mitigar o problema da toxicidade e evitar áreas contaminadas com os materiais tóxicos, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) regulamentou a produção e o descarte em território nacional, assim como a responsabilidade das empresas importadoras de pilhas e baterias.

Segue transcrito alguns trechos de maior interesse da resolução:

“Art. 1º - As pilhas e baterias que contenham em suas composições chumbo, cádmio, mercúrio e seus compostos, destinadas a quaisquer tipos de aparelhos, veículos ou sistemas, móveis ou fixos, que as requeiram para o seu pleno funcionamento, bem como os produtos eletroeletrônicos que as

tenham integradas em sua estrutura de forma não substituível deverão, após o 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 janeiro de 2000, a fabricação, importação e comercialização de pilhas e baterias deverão atender aos limites estabelecidos a seguir:

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

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

III. com até 0,400% em peso de chumbo, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês;

IV. com até 25 mg de mercúrio por elemento, quando forem do tipo pilhas miniaturas e botão.”

“Art. 6º - A partir de 1º de janeiro de 2001, a fabricação, importação e comercialização de pilhas e baterias deverão atender aos limites estabelecidos a seguir:

I. com até 0,010% em peso de mercúrio, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês

II. com até 0,015% em peso de cádmio, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês

III. com até 0,200% em peso de chumbo, quando forem do tipos alcalina-manganês e zinco-manganês.

IV. com até 25 mg de mercúrio por elemento, quando forem do tipo pilhas miniaturas e botão. (inciso acrescido pela Resolução 263)”

“Art. 13º - As pilhas e baterias que atenderem aos limites previstos no art. 6º poderão der dispostas, juntamente com os resíduos domiciliares, em aterros sanitários licenciados.”

“Parágrafo único – Os fabricantes e importadores deverão identificar os produtos descritos no caput deste artigo, mediante a aposição nas embalagens e, quando couber, nos produtos, de símbolo que permita ao usuário distinguí-los dos demais tipos de pilhas e baterias comercializados^[15].”

O que se pode concluir, de modo geral, é que esses produtos devem retornar aos fabricantes e importadores, os novos responsáveis pelo tratamento e disposição. Dessa forma, esses agentes são obrigados a pensar e gerenciar todo o ciclo de vida do produto, incluindo o pós-consumo, e não somente até o momento da compra pelo consumidor. A resolução permite que o gerenciamento seja feito através do serviço contratado de terceiros, desde que seja feito de maneira segura no que diz respeito ao manuseio dos resíduos, tratamento de

efluentes, filtragem do ar e não contaminação do solo, tudo isso de acordo com as normas ambientais^[16].

A resolução introduz no problema da disposição de pilhas e baterias o conceito de poluidor-pagador, onde o produtor é responsável pelos custos ambientais oriundos da sua própria atividade, ou pagar indenização como pena pelos danos causados ao meio ambiente^[16]. No caso, refere-se aos produtos que tenham certos teores de mercúrio, chumbo e cádmio, como explicitado no texto original.

As empresas que se enquadram na Resolução informam que promoveram pesquisas e que os teores de materiais tóxicos, em todos os seus produtos, já apresentam quantidades inferiores àquelas especificadas na Resolução^[13]. Dessa forma, todos os seus produtos podem ser, de acordo com o texto, “dispostos, juntamente com os resíduos domiciliares, em aterros sanitários licenciados.”

Porém, não há obrigação da devolução das pilhas e baterias por parte do consumidor final. Isso pode ocasionar muita dificuldade em se conseguir coletar esses produtos e fazer com que os responsáveis tomem as devidas ações. Além disso, a possibilidade de descartar as pilhas, com consentimento das normas, diretamente no lixo doméstico desestimula o tratamento do resíduo, pois o tipo de resíduo que deveria ser disposto em aterros sanitários são aqueles que têm capacidade de ser decompostos sob ação do solo e elementos naturais. E isso não é observado nas pilhas e baterias, pois suas composições são basicamente metais e plásticos, dificilmente degradados em tempos curtos pela ação da natureza.

Por fim, no que se refere à Resolução 257/99 do CONAMA, apesar de alguns aspectos falhos, ainda é um bom instrumento de controle da poluição^[16].

2.2.4.2 Nova legislação sobre disposição de pilhas e baterias

Em 2008, o CONAMA aprovou uma nova Resolução sobre a disposição de pilhas e baterias, pois considerou que a antiga já estava obsoleta. O

conselho, nesse novo documento, pretende minimizar os impactos negativos causados ao meio ambiente, disciplinar o gerenciamento ambiental do setor, promover a reciclagem, visando diminuir a quantidade de resíduos e amplificar a conscientização de que esses produtos causam riscos se descartados inadequadamente^[17].

O novo texto com os trechos de maior interesse é apresentado a seguir^[17]:

“Art. 1º - Esta Resolução estabelece os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para as pilhas e baterias portáteis comercializadas em território nacional, e os critérios e padrões para o gerenciamento ambientalmente adequado das baterias chumbo-ácido, automotivas e industriais e das pilhas e baterias dos sistemas eletroquímicos níquel-cádmio e óxido de mercúrio, relacionadas nos capítulos 85.06 e 85.07 da Nomenclatura Comum do Mercosul-NCM.”

§ 3º O plano de gerenciamento apresentado ao IBAMA deve considerar que as pilhas e baterias a serem recebidas ou coletadas devem ser acondicionadas adequadamente e armazenadas de forma segregada, até a destinação ambientalmente adequada, obedecidas as normas ambientais e de saúde pública pertinentes.”

“Art. - 4º Os estabelecimentos que comercializam os produtos mencionados no art 1º, bem como a rede de assistência técnica autorizada pelos fabricantes e importadores desses produtos, receberão dos usuários as pilhas e baterias usadas, respeitando o mesmo princípio ativo, sendo facultativa a recepção de outras marcas, para repasse aos respectivos fabricantes ou importadores.”

Art.5º Para as pilhas e baterias não contempladas nesta Resolução, deverão ser implementados, de forma compartilhada, programas de coleta seletiva pelos respectivos fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes e pelo poder público.

“Art.6º - A partir de 1º de julho de 2009, as pilhas e baterias do tipo portátil, botão e miniatura que sejam comercializadas, fabricadas em território nacional ou importadas, deverão atender aos seguintes teores máximos dos metais de interesse:

I - conter até 0,0005% em peso de mercúrio quando for do tipo listado no inciso II do art. 2º desta resolução;

II - conter até 0,002% em peso de cádmio quando for do tipo listado no inciso II do art. 2º desta resolução;

III - conter até 2,0% em peso de mercúrio quando for do tipo listado nos incisos IV, V e VI do Art. 2º desta resolução.

IV - conter traços de até 0,1% em peso de chumbo.”

“Art.14 - Não serão permitidas formas inadequadas de disposição ou destinação final de pilhas e baterias usadas, de quaisquer tipos ou características, tais como:

I - lançamento a céu aberto, tanto em áreas urbanas como rurais, ou em aterro não licenciado;

II - queima a céu aberto ou incineração em instalações e equipamentos não licenciados;

III - lançamento em corpos d'água, praias, manguezais, pântanos, terrenos baldios, poços ou cacimbas, cavidades subterrâneas, redes de

drenagem de águas pluviais, esgotos, ou redes de eletricidade ou telefone, mesmo que abandonadas, ou em áreas sujeitas à inundação.”

“Parágrafo único. Os fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes destas pilhas e baterias, ou de produtos que as contenham para seu funcionamento serão incentivados, em parceria com o poder público e sociedade civil, a promover campanhas de educação ambiental, bem como pela veiculação de informações sobre a responsabilidade pós-consumo e por incentivos à participação do consumidor neste processo.”

A priori, a Resolução estabelece os fundamentos legais para implementação da coleta seletiva desse tipo de material. As empresas fabricantes e importadoras são obrigadas, agora, a recolher todos os seus produtos, e não mais somente as pilhas e baterias com teores de chumbo, cádmio e mercúrio. Os estabelecimentos devem ser cadastrados e licenciados para poder receber os produtos usados, obedecendo às normas de segurança e sanitárias.

Outro ponto é que o texto reduz os limites dos metais tóxicos. De acordo com a ABINEE – Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica, a indústria já pratica utilização dos metais mencionados bem abaixo do limite estipulado^[13]. Na tabela 4, há a contabilização dos metais cádmio, mercúrio e chumbo usados na fabricação de pilhas e baterias, por todo o setor de fabricantes de pilhas alcalinas e zinco-manganês, afiliado à ABINEE, cuja produção total foi 800.000.000 unidades.

Tabela 4 – Comparativo entre os limite máximo dos metais na produção nacional de pilhas alcalinas e de zinco-manganês. Inclui a Resolução CONAMA 257/99, a Resolução CONAMA 401/08 e a quantidade total utilizada pelo setor, em 2008. Os valores estão dados em kg^[18].

	Hg		Cd		Pb	
	Total em kg	Redução em relação à CONAMA 257/99	Total em kg	Redução em relação à CONAMA 257/99	Total em kg	Redução em relação à CONAMA 257/99
CONAMA 257/99	2.263	-	3.395	-	45.263	-
CONAMA 401/08	113	95%	452	87%	17.104	62%
SITUAÇÃO ATUAL DAS EMPRESAS	0,8	99,96%	4,1	99,88%	4.601	90%

Como se pode observar, pela nova regra aprovada, os fabricantes estão autorizados a usar até 113 kg anuais de mercúrio, 452 kg de cádmio e 17.104 de chumbo, na produção das pilhas. De acordo com a associação, hoje o setor usa 0,8 kg de mercúrio, 4,1 kg de cádmio e 4.601 kg de chumbo. Essa redução existe graças a investimentos na ampliação da capacidade da unidade e troca de materiais nocivos.

Outro aspecto importante é na questão da educação ambiental. Fica evidenciado que qualquer tipo de disposição que não seja gerenciada pelas empresas envolvidas torna-se ilegal. Além disso, a Resolução determina que o poder público incentive e, em parceria com os demais envolvidos, promovam campanhas de educação ambiental, além de capacitar o capital humano responsável por todas essas ações.

Portanto, o Brasil busca diretrizes no legislativo para tentar solucionar o problema do descarte indevido das pilhas e baterias. No aspecto legal, agora há normas mais rígidas que regulam as ações. Para obter êxito, portanto, é necessária vontade das partes envolvidas, tanto fabricantes, comerciantes e importadores mas, principalmente, da população, que é maior responsável por fazer o produto pós-consumo chegar ao devido lugar.

2.3 Reciclagem de pilhas e baterias

Considerando a análise do impacto do ciclo de vida dos sistemas de baterias e pilhas, mostrou-se evidente o maior impacto para o ambiente e saúde humana o estágio de disposição do produto. A poluição associada de todas as outras etapas, desde a produção até o uso, é por volta de 1 a 2% se comparada ao descarte direto ao meio ambiente^[19].

Portanto, a coleta e reciclagem parecem ser as melhores saídas para o problema das pilhas e baterias esgotadas, não só porque evita os riscos à saúde, mas também porque diminui o volume do lixo gerado e preserva os recursos naturais.

Preservação, essa, que é um dos grandes desafios do nosso desenvolvimento, pois, segundo Porto-Gonçalves^[20], "nenhuma sociedade produz o carvão, o petróleo, o ferro, o chumbo, a água e os outros minerais, assim como o homem não produz os dias e as noites, a radiação solar, sem o que não vivemos. Somos, como espécie, grande parte extratores de petróleo, carvão, ferro, manganês, água e outros minerais, e não seus produtores. Observemos que dizer que somos produtores significa que depende de nossa capacidade criativa a existência do que é produzido. Dizer que somos extratores sinaliza que extraímos algo que não fazemos, o que significa manter prudência no seu uso".

Como opção ambientalmente correta e, em alguns casos, rentável, a reciclagem tem um crescimento bastante acelerado. Nos Estados Unidos, a reciclagem de baterias de chumbo ácido já alcança mais de 90% do total, e essa fatia também cresce por todo o mundo^[19].

2.3.1 Logística Reversa

Sendo assim, há necessidade de uma rede integrada que garanta a chegada do material a ser reciclado às indústrias recicladoras. Seja agregando valor, seja apenas por consciência, há necessidade do bom funcionamento de

cada etapa da rede, pois a quebra de um elo pode comprometer todo o processo. Esse processo contrário à logística de abastecimento normal é chamado de logística reversa, pois inverte a cadeia de fornecimento, levando o resíduo do usuário até o produtor, que será responsável de encaminhar à indústria recicladora^[21].

A preocupação em relação à logística reversa, ou canais de distribuição reversos (CDR), é muito recente, e conta com poucas referências acadêmicas ou literatura em geral. Existem poucas informações sobre os CDR na literatura especializada. Em alguns casos, como alumínio e ferro, já vem sendo feitas práticas desse tipo há bastante tempo, o que representa importantes nichos de mercado, e gera renda para muitas pessoas. Porém, há poucos textos e pouca organização da informação, até mesmo nesses casos mais consolidados^[21].

Na figura 4, há um fluxo explicativo da ligação entre os canais de distribuição diretos e os canais de distribuição reversos.

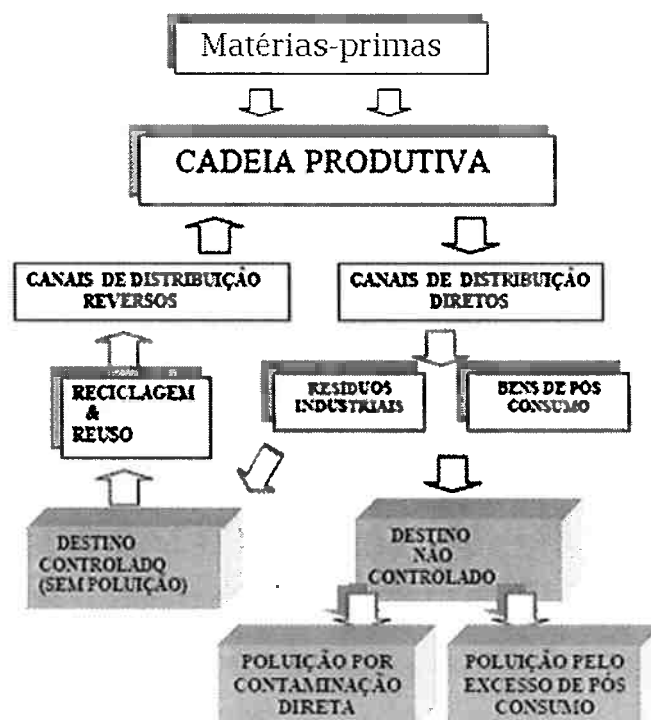


Figura 4 – Fluxograma básico dos canais de distribuição reversos^[adaptado de 22].

O primeiro compreende o fluxo que parte das matérias-primas virgens, ou matérias-primas primárias, passa pela produção do produto, pela distribuição, seja por atacadistas ou distribuidores, contempla o varejo e, por fim, chega ao consumidor final. Esse é o mercado primário, regido pela cadeia produtiva normal^[21]. Como se vê na figura 4 , o destino incorreto gera prejuízos em diferentes aspectos, enquanto a logística reversa, que direciona o resíduo para o destino correto gera renda e novos negócios, proporcionando maior desenvolvimento. Além disso, por tratar em grande parte de matérias-primas não renováveis, o fluxo que remete à reciclagem e reuso contribui para a preservação destes bens para as gerações futuras

Os CDR's dos bens pós-consumo são constituídos pelos fluxos laterais (reversos) e representam uma parcela de produtos e materiais oriundos do descarte, após finalizada a vida útil, e que por intermédio de alguns agentes, retornam ao ciclo produtivo. Nesse caso, existem dois tipos de canais: os canais que levam à reciclagem e os canais que levam ao reuso^[21]. No caso das pilhas e baterias, é mais relevante o caso da reciclagem, pois esses produtos não têm capacidade de serem reutilizados de outra maneira, a não ser gerar energia, além de haver risco à saúde por causa de seus constituintes.

A reciclagem pode ser considerada como um sub-processo da logística reversa e sua finalidade é reduzir o volume de resíduos sólidos, tanto de produtos após sua vida útil, como produtos com defeitos. Além disso, os benefícios também incluem eliminar materiais nocivos que seriam descartados no ambiente e além de recuperar materiais valiosos que possam ser reutilizados nos processos de produção, gerando ganhos de economia^[23].

Tratando de pilhas e baterias, um processo de reciclagem eficiente poderia agregar valor a essa cadeia de recuperação, pois esses produtos contêm materiais de alto valor de mercado. Além de plástico e papel que poderiam ser recuperados e revendidos, as pilhas e baterias possuem grande quantidade de metais, que poderiam ser recuperados como sais, ou até mesmo na forma metálica. Exemplos de metais presentes nas pilhas e baterias que têm alto preço são alumínio, níquel, cobalto, lítio e até mesmo terras raras.

2.3.2 Rotas para a reciclagem

São estudadas três principais rotas para reciclagem, sendo elas rota mecânica, pirometalúrgica e hidrometalúrgica.

2.3.2.1 Rota mecânica

A crescente tendência mundial de reciclagem de materiais e de resíduos industriais e urbanos tem sido feita com uso intensivo das tecnologias de tratamentos de minérios. Esta rota constitui-se, basicamente, dos processos de beneficiamento e concentração já praticados na indústria mineradora. É bastante conhecida por operações unitárias de Tratamentos de Minérios. Em muitos casos, é a etapa inicial de um processo mais complexo. Costuma ser menos onerosa que as outras rotas, mas não atinge valores de recuperação altos como as demais, se utilizada sozinha^[24].

Em uma sequência típica de beneficiamento de minérios, as operações unitárias são classificadas como:

- Cominuição: britagem e moagem;
- Peneiramento (separação por tamanhos) e classificação (ciclonação, classificador espiral);
- Concentração: gravítica, magnética, eletrostática, concentração por flotação, etc;
- Desaguamento: espessamento, filtração;
- Secagem;
- Disposição de rejeito.

A cominuição (ou fragmentação) é a etapa que tem por finalidade reduzir um sólido por ações mecânicas externas. A britagem é definida como o conjunto de operações que, a partir dos blocos de minérios, utiliza-se de métodos de fragmentação para reduzir o tamanho dos blocos em partículas com granulometria menor. Moagem é o estágio final do processo de cominuição. A

combinação de agentes de impacto, compressão, abrasão e atrito, as partículas são reduzidas a um tamanho adequado à liberação do mineral.

A classificação e peneiramento têm como objetivo a separação de um material em duas ou mais frações com partículas de tamanhos distintos. No peneiramento, a separação contempla o tamanho geométrico das partículas, enquanto que na classificação a separação é feita a partir da velocidade em que os grãos atravessam um meio fluido. Classificação a úmido é aplicada habitualmente para partículas com granulometria muito fina.

A concentração gravítica é um processo no qual partículas de diferentes densidades, tamanhos e formas são separadas por ação da força de gravidade ou por forças centrífugas.

A separação magnética é um método usado, dependendo das diferentes respostas ao campo magnético das espécies mineralógicas, no beneficiamento do minério e na remoção de sucata. Pode ser feita tanto a seco como a úmido. No caso seco, a granulometria é, geralmente, grossa, e na via úmida é comumente separado material de granulometria fina.

A separação eletrostática é um processo de concentração de minérios baseado na diferença de propriedades, tais como: condutibilidade elétrica, susceptibilidade em adquirir cargas elétricas superficiais, formas geométricas, densidade, entre outras. Para tanto, é necessária a existência de dois fatores elétricos: um campo elétrico e carga elétrica superficial das partículas, que lhes permitam sofrer a influência do campo elétrico.

A concentração por flotação consiste em separação por suspensão em água ou polpa. A separação em si se dá através da diferença entre as partículas dos materiais se prenderem, ou prenderem a si, a bolhas de gás. Ao capturar bolhas em número suficiente, o conjunto torna-se menos denso que o fluido, e o conjunto tende a subir, onde fica retido na superfície e é separado numa espuma.

2.3.2.2 Rota pirometalúrgica

Esta rota baseia-se no uso de altas temperaturas para processamento e recuperação do material. Metais mais voláteis são recuperados com facilidade, podendo assim recuperar mercúrio, zinco e cádmio por destilação. Esse processo é frequentemente associado com altas emissões de poluentes gasosos. Por isso, é necessário o bom funcionamento do sistema de filtros de ar^[8, 25].

Como utiliza temperaturas da ordem de 600, 800 ou 1000°C, o consumo energético dessa rota é bastante alto. Uma grande vantagem desse processo é que os resíduos sólidos não são perigosos, assim não necessitam de manejo especial para disposição^[24].

Outra forma interessante de reciclagem pirometalúrgica é o uso de pilhas de Níquel Metal Hidreto como adição à produção de aço inoxidável. Os problemas relacionados a essa prática é que a mistura de diferentes tipos de pilhas gera um produto final heterogêneo, além de o cobalto não ter tanto valor como se fosse adicionado na forma pura e as terras raras serem perdidas na escória^[8, 26].

2.3.2.3 Rota hidrometalúrgica

A reciclagem dos constituintes de uma pilha por via hidrometalúrgica é a prática da lixiviação do material por ação de um ácido ou base fortes o suficiente para colocar em solução os metais a serem recuperados. Como é uma rota bastante pesquisada ultimamente, está se tornando um método eficaz na recuperação dos materiais de valor.

Um fluxograma genérico de processo hidrometalúrgico é mostrado na figura 5.

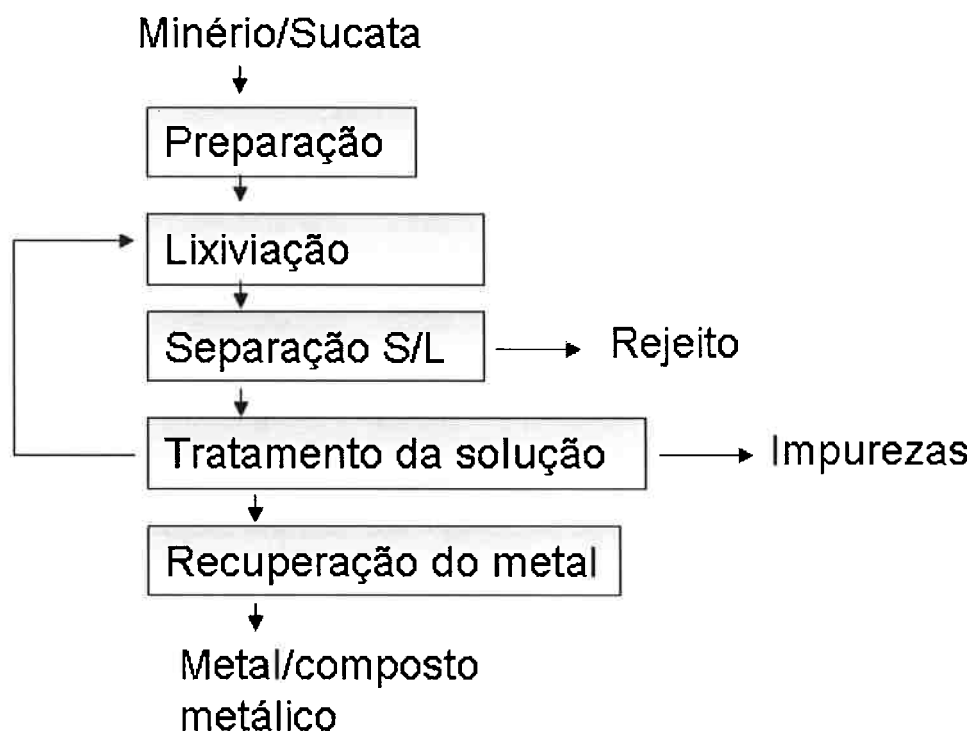


Figura 5 - Etapas principais de um fluxograma hidrometalúrgico.

A primeira etapa, preparação, ajusta as propriedades físico-químicas do sólido, tais como a granulometria, composição, teor, natureza química e porosidade, para a etapa seguinte. A preparação envolve operações clássicas de tratamento de minérios (cominuição, classificação, concentração e separação sólido-líquido). Em alguns casos, entretanto, a preparação para a lixiviação requer modificações químicas do minério ou concentrado. Nesses casos são utilizados processos pirometalúrgicos, tais como: ustulação e redução^[24,25].

Após a preparação do minério, tem-se a etapa de lixiviação. Esta e a recuperação do metal, constituem as etapas mais características do fluxograma hidrometalúrgico. A lixiviação consiste na dissolução seletiva de minerais contendo o metal ou metais de interesse através do contato do sólido, no caso, as pilhas a serem recicladas, com uma fase aquosa contendo ácidos (frequentemente o ácido sulfúrico) ou bases (como hidróxidos de amônio e sódio, em condições variadas de pressão e temperatura usualmente de 25 a 250°C)^[24].

Seguem-se a essa etapa, as operações de separação sólido-líquido para a obtenção da fase aquosa ou licor, contendo o metal de interesse. A eficiência desta etapa é determinante para a minimização das perdas de metal solúvel na polpa, que constituirá o rejeito, e de consumo de água nova no processo^[24].

A etapa de tratamento da solução produzida na lixiviação visa a purificação da solução e a concentração da solução contendo o metal dissolvido até os níveis adequados à etapa seguinte de recuperação. Eventualmente, esta etapa pode levar à obtenção de subprodutos. O tratamento da solução envolve processos tais como: precipitação, adsorção em carvão ativado ou em resinas poliméricas de troca iônica e extração por solventes^[24].

A última etapa do fluxograma hidrometalúrgico tem como objetivo a recuperação do metal. Este pode ser obtido na forma de sal ou hidróxido metálico, através de processos de precipitação/cristalização, ou na forma metálica. No segundo caso, utiliza reações de redução em fase aquosa, como a cementação (redução via oxidação de um metal menos nobre), a redução por hidrogênio ou a eletrorrecuperação, que, por sua vez, é o principal processo utilizado na produção de metais de elevada pureza diretamente de soluções aquosas. O processo envolve a aplicação de uma diferença de potencial entre cátodos-ânodos imersos em solução aquosa e é usado na obtenção de cobre, zinco, níquel, ouro, dentre outros. Para metais de potencial redox muito negativo, como o alumínio, a eletrorrecuperação é realizada em banho de sais fundidos^[26].

2.3.3 Principais processos industriais de reciclagem

Existem alguns processos industriais de reciclagem de pilhas e baterias. Há os processos de reciclagem de baterias são que são específicos para reciclagem de baterias, mas outros são para reciclar as baterias juntamente com outros materiais. A lista a seguir mostra alguns dos processos, assim como as rotas principais que utilizam e tipos de pilhas que reciclam. Como o foco deste trabalho é hidrometalurgia, os processos com essa rota serão mais detalhados.

- SUMITOMO - Processo Japonês, totalmente pirometalúrgico, recicla todas as pilhas, exceto as Ni-Cd.
- ATECH - Processo baseado em tratamento físico, recicla todas as pilhas.
- SNAM-SAVAM - Processo Francês, totalmente pirometalúrgico, recicla pilhas e baterias de Ni-Cd.
- SAB-NIFE - Processo Sueco, totalmente pirometalúrgico, para recuperação de baterias do tipo NiCd.
- INMETCO - Processo Norte Americano, pirometalúrgico, para recuperação de baterias do tipo NiCd.
- WAELZ - Processo pirometalúrgico para recuperação de metais provenientes de poeiras, para todas as pilhas.
- ACCUREC - Processo alemão, pirometalúrgico, para a reciclagem de pilhas e baterias. Trata baterias de NiCd separadamente.
- EVEREADY - Processo pirometalúrgico desenvolvido para o tratamento de baterias de NiCd, também aplicável ao tratamento de resíduos contendo Cd.
- BATRINTREC - Processo chinês, pirometalúrgico, para todos os tipos de baterias, exceto baterias de lítio.

2.3.3.1 Processos industriais com etapas hidrometalúrgicas

•BATENUS - Processo desenvolvido na Alemanha que consiste de várias etapas de tratamento mecânico e técnicas hidrometalúrgicas de processamento. Um sistema automático separa as baterias do tipo botão, que são enviadas para outras empresas que recuperam esse material. O restante é moído e as frações são separadas por diferenças de granulometria, densidade e características magnéticas. A fração fina é lixiviada com ácido sulfúrico e filtrada, onde se retira óxido de manganês e carbono, que são enviados para a indústria metalúrgica^[9,24].

O Hg, Cu, Ni e Cd são separados por resinas de trocas seletivas. O Zn é extraído da solução por meio de extração por solventes. O Mn restante é precipitado com a adição de carbonato de sódio, e os metais alcalinos são concentrados por osmose reversa, seguida por eletrodíálise^[9,24].

- TNO – É um processo holandês, desenvolvido para reciclagem de baterias de NiCd para recuperação de Cd, Ni e Fe, e também para reciclagem de pilhas secas e alcalinas.

No primeiro caso, o produto pós-consumo é particionado em moinhos de facas, com o objetivo de obter material com partículas inferiores a 15 mm. Na sequência, o material é peneirado e separado em uma porção mais fina e outra grossa. A fração grossa passa pelo separador magnético, onde 50% do material é retido, sendo composto basicamente por aço e pequenas contaminações de Ni e Cd. O Cd aderido nessas frações é separado por uma lavagem com HCl.

A fração mais fina, que concentra a maior parte do Ni e Cd, e tem pouco Fe, é lixiviada em meio ácido de HCl, com temperatura mais alta, por volta de 90°C. A separação do Cd é feita por extração por solvente em contracorrente. Ao final, o Cd é retirado da solução por redução eletrolítica^[9,24,27].

No restante da solução aquosa, ao ajustar o pH para 4, retira-se o Fe presente, sobrando apenas o Ni em solução, que também é retirado por redução eletrolítica. O fluxograma desse processo pode ser visto na figura 6.

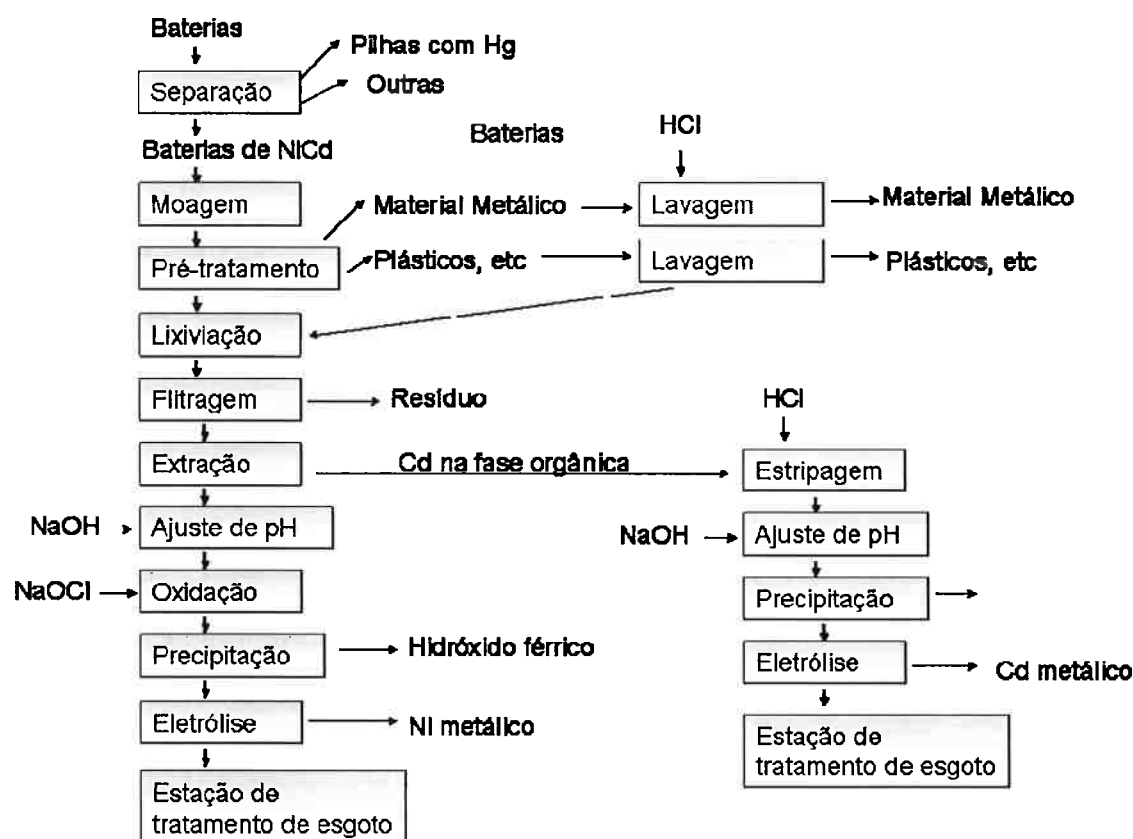


Figura 6 – Fluxograma do processo TNO para reciclagem de baterias NiCd.

O outro tipo de processo TNO, para reciclagem de pilhas secas e alcalinas, é muito parecido com o primeiro processo. Porém, com menos etapas. Nesse caso, as pilhas são moídas em um shredder e o material moído é peneirado. A fração mais grossa é retirada da continuação do processo. Já a fração mais fina, composta basicamente por C, Zn, Hg e Mn, é lixiviada em HCl e reduzida com a introdução de NaOCl. Passa-se, então, a solução por um filtro, onde é retirado o grafite, plásticos e MnO₂. O Hg é retirado por eletrólise e o Zn(OH)₂ é obtido por precipitação utilizando-se o ajuste de pH com NaOH. O fluxograma dessa modalidade do processo TNO é mostrado na figura 7 ^[9].

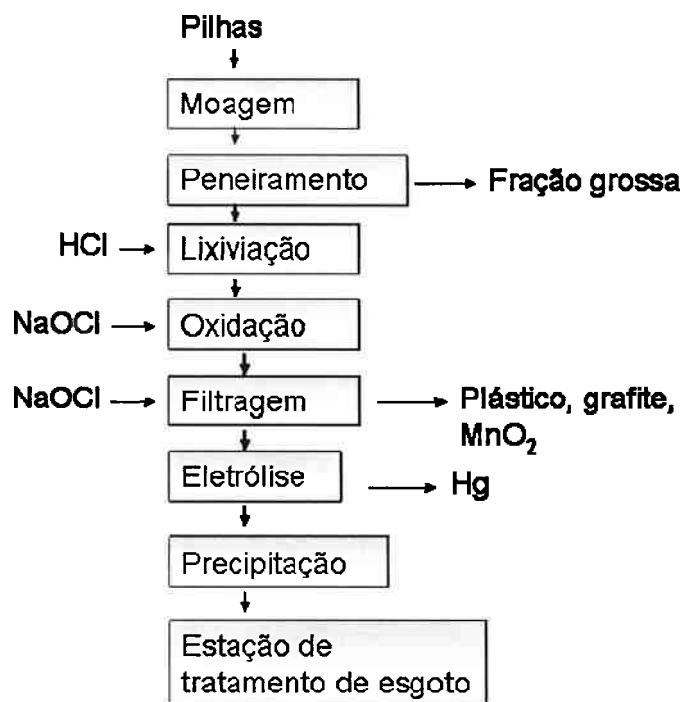


Figura 7 – Fluxograma do processo TNO para tratamento de pilhas secas e alcalinas.

- Recytec – É um processo suíço que combina pirometalurgia, hidrometalurgia e tratamento físico. Recicla todas as pilhas, exceto as NiCd.

Primeiramente, utiliza uma sequência pirometalúrgica e mecânica para recuperar Hg, plásticos, grafite, aço, Zn e Mn. O Cu e Zn restantes são tratados por via hidrometalúrgica, através de lixiviação em ácido fluobórico e redução eletrolítica.

Esse processo pode, também, tratar outros tipos de produtos contendo mercúrio, como lâmpadas fluorescentes. Porém, baterias de NiCd precisam ser separadas no início do processo. A figura 8 mostra o fluxograma esquemático do processo.

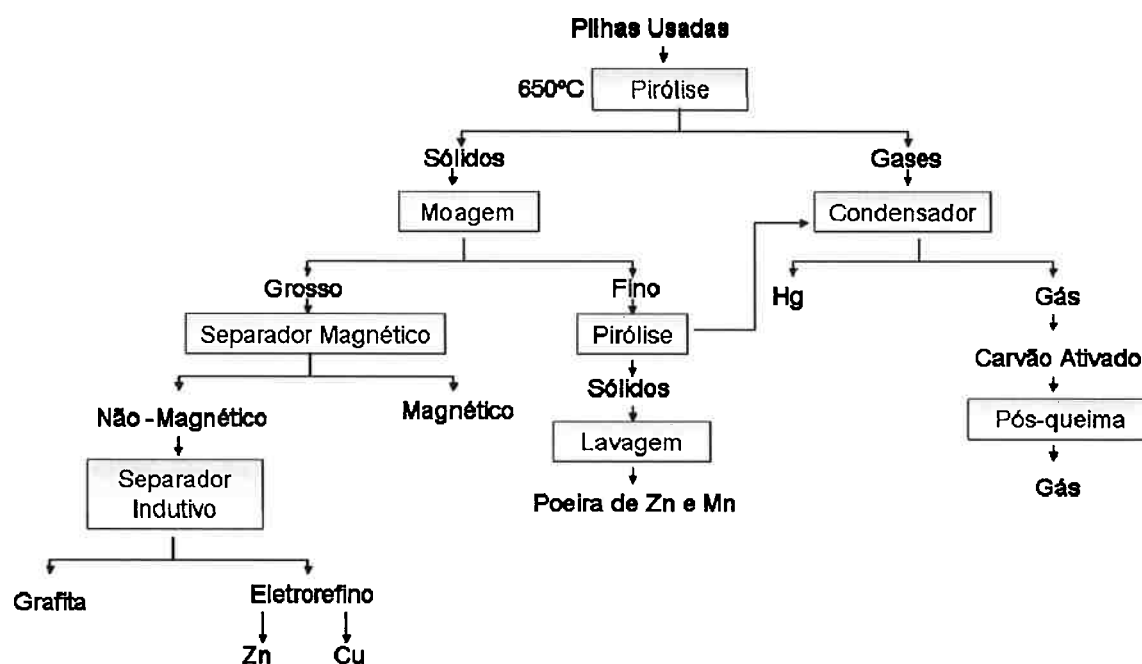


Figura 8 – Fluxograma do processo Recytec.

Com perspectiva de crescimento da produção de pilhas e baterias, fica evidente a necessidade de criação e melhoria dos processos de reciclagem, seja por qualquer via. Porém, de preferência, aquela que tenha menor impacto ambiental e/ou, melhor economia financeira, seja no consumo de energia, ou outros tipos de insumos.

Dessa forma, necessita-se de pesquisas que gerem o conhecimento para viabilizar tecnicamente esses processos, assim como vontade empresarial e política para aplicá-los em escala industrial. A consolidação desses processos pode vir a trazer diversos benefícios, sejam eles de ordem ambiental, desenvolvimento regional e criação de renda, geração de empregos diretos e indiretos.

2.3.4 Extração por solventes

A extração líquido-líquido é um processo de separação que se utiliza da propriedade de miscibilidade de líquidos. A extração líquido-líquido é empregada como alternativa a outros processos de separação, quando estes

não são recomendáveis ou não são viáveis. As principais vantagens deste processo são: pode ser realizado à temperatura ambiente ou temperatura moderada, possibilidade de utilização de solventes com boa capacidade de extração e possibilita controle de pH. Porém, há desvantagens no que diz respeito à geração de produtos intermediários, pois há necessidade de separar o soluto da solução utilizada para extração da solução original^[28].

Uma das principais técnicas de extração líquido-líquido é a extração por solventes orgânicos. É bastante utilizado nas indústrias químicas, farmacêuticas, alimentícias, metalúrgicas, e também em tratamento de efluentes e reciclagem, para separação e/ou concentração dos produtos^[28].

Esse processo baseia-se na distribuição de uma espécie, neste caso um metal, entre duas fases imiscíveis. Envolve, em geral, duas etapas: a extração e a re-extração. Na primeira etapa, o metal é transferido de uma fase aquosa para uma fase orgânica, formando um complexo. Na segunda etapa, o metal de interesse carregado na fase orgânica é re-extraído pelo contato com alguma solução aquosa^[29].

Em um processo geral, a extração por solventes tem uma sequência de etapas, que é mostrada na figura 9 ^[28,29]. A solução aquosa, que contém o metal, e o solvente são postos em contato em contracorrente, em um misturador, onde as duas fases são contatadas. Nesse ponto, o metal é retirado da fase aquosa pela fase orgânica. Após atingir a estabilidade, a fase aquosa é separada e tratada para recuperação de outros metais, pela reciclagem em algum outro ponto do circuito ou descarregada como rejeito.

A solução orgânica carregada alimenta outro misturador, onde é contatado com solução aquosa apropriada para lavagem. Neste ponto, as impurezas e pequenas quantidades de outros metais co-extraídos são removidas e separadas.

Então, o solvente carregado passa por um terceiro estágio, onde o metal é novamente carregado, mas dessa vez de uma solução orgânica para uma solução aquosa, gerando uma solução concentrada do sal do metal, que segue para etapa posterior de recuperação do metal. Essa é a etapa da reextração. O

solvente descarregado é reciclado e, caso necessário, ajusta-se a composição do solvente num estágio de recuperação.

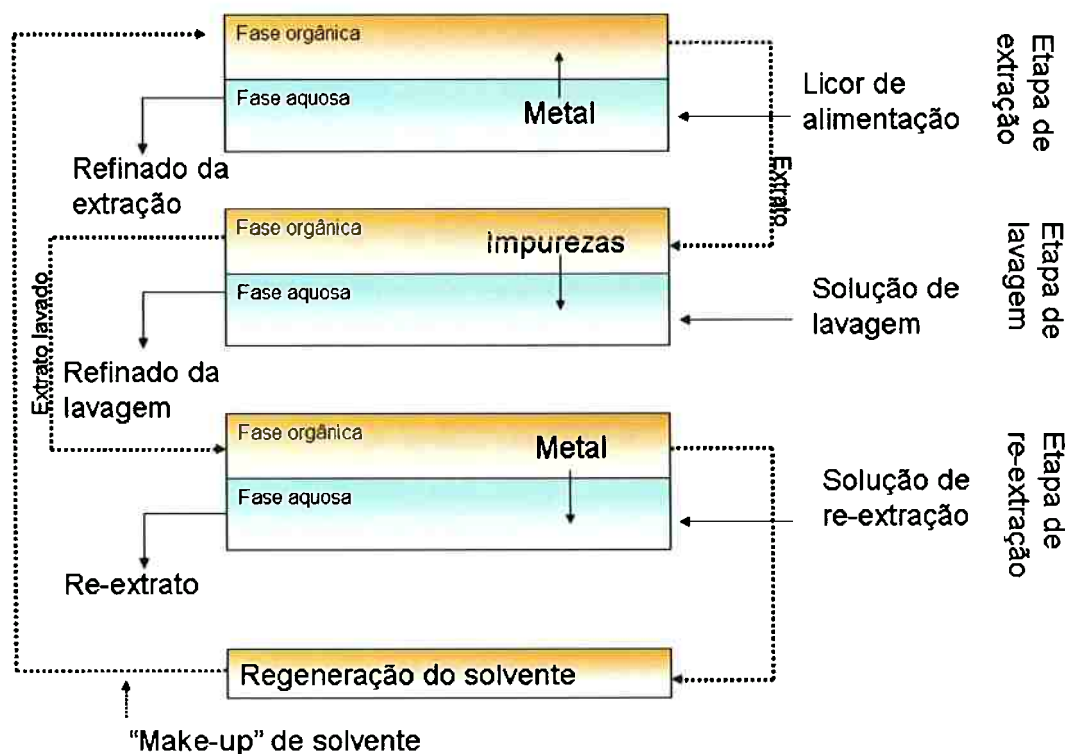


Figura 9 – Processo geral de extração por solvente, para extração de metal^[33].

Entre os diferentes processos que utilizam a técnica de extração por solventes para a recuperação dos metais destacam-se os processos reciclagem de baterias de NiMH. Estes consistem em lixiviação ácida e duas etapas subsequentes de extração por solventes. Na primeira ocorre a extração das terras raras e contaminantes como Fe, Zn e Mn. A solução resultante passa por uma segunda etapa de extração, com outro solvente, na qual ocorre a separação do Ni do Co. Finalmente, através da eletrólise, ocorre a recuperação do Ni e do Co. A figura 10 esquematiza esse processo em um fluxo^[9, 24].

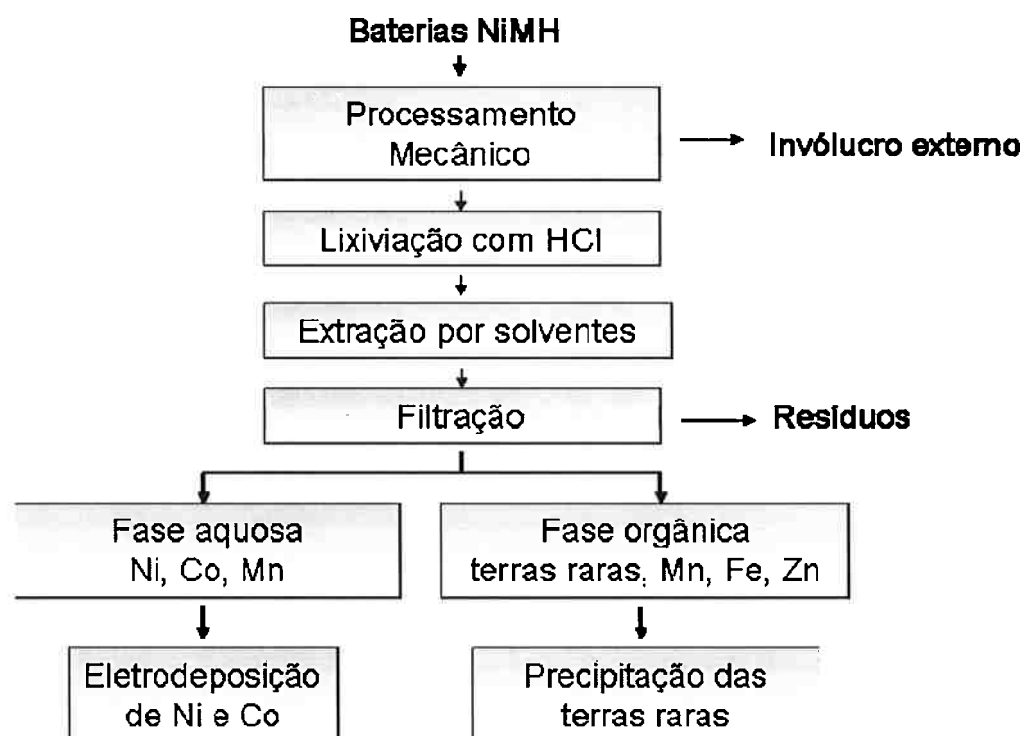


Figura 10 – Fluxograma de um processo genérico de reciclagem de baterias NiMH por meio de extração por solventes^[24].

A extração por solventes tem sido largamente utilizada por décadas para a recuperação de cobre a partir de materiais com baixo teor desse metal. Hoje em dia, essa prática é bastante utilizada na separação de níquel e cobalto em operações nos processos produtivos, principalmente no fato de que é comercialmente viável e alcança altíssimos níveis de seletividade^[28].

Alguns estudos para reciclagem de baterias de íons de lítio, usando o extratante Cyanex 272, mostraram que é possível obter sulfato de cobalto com 99% de pureza^[30]. Além disso, verificou-se que a extração é um processo rápido, pois a maior parte do cobalto extraído ocorre nos dois primeiros contatos entre as fases aquosa e orgânica^[27].

3 Objetivos

Este trabalho tem por objetivos:

1. Estudar a lixiviação do produto de redução em forno elétrico a 1000°C, a partir de uma mistura representativa do resíduo doméstico de pilhas e baterias descartadas;
2. Remover alumínio e ferro da solução aquosa através de aumento do pH para valor 4, à temperatura ambiente;
3. Extrair o manganês da solução através de adição de oxalato de amônio à temperatura de 70°C;
4. Recuperar o cobalto presente na solução orgânica através da extração por solvente orgânico. O solvente utilizado foi Cyanex 272, misturado com querosene em concentração 1mol/L.

4 Materiais e Métodos

O material de estudo é um lote de pilhas e baterias provenientes da devolução voluntária por parte de uma parcela da população. Nesse lote, por volta de 95% são pilhas alcalinas e pilhas secas. O restante é formado por outros tipos, cujos valores em porcentagem de peso estão mostrados na tabela abaixo.

Tabela 5 – Tipos de pilhas e baterias presentes no lote estudado e sua respectiva porcentagem em peso.

Sistema	Peso (kg)	Porcentagem
Primárias		
Pilhas Alcalinas	116,19	60,0
Pilhas Secas	66,42	34,8
Baterias de Li	1,15	0,6
Pilhas Oxi-alcalina	0,23	0,1
Secundárias		
Baterias de NiCd	3,44	1,8
Baterias de NiMH	2,64	1,4
Baterias de íons de Li	1,27	0,7
Alcalinas recarregáveis	0,17	0,1
Não identificadas	0,94	0,5
Total	187,95	100,0

Esse material foi preparado para a subsequente fase de lixiviação através da moagem, e pré-redução a 1000°C sob atmosfera de argônio por 4h. Logo após a pré-redução foi feita separação magnética a fim de separar a máxima quantidade de ferro, pois esse atrapalha um estudo de lixiviação. Assim, foi obtido um produto magnético e um não-magnético.

O produto não-magnético resultante consiste em um pó escuro e fino. A amostra foi homogeneizada, quarteada e pesada. Depois se iniciou a lixiviação.

A lixiviação foi feita à temperatura ambiente, utilizando uma solução 1:8 em volume de H₂SO₄ e H₂O, o que é equivalente a uma solução de ácido

sulfúrico 2M. Além disso, a proporção sólido/líquido foi de 1g de material para cada 6mL de solução.

Aumentou-se o pH da solução lixiviada até 1,2 a fim de precipitar terras raras e outros elementos de maior valor agregado. Depois dessa etapa, aumentou-se novamente o pH até 4,0 para retirar ferro e alumínio presentes na solução. Após cada aumento de pH, a solução foi filtrada e o sólido precipitado e solução restante foram enviados para análise química.

Nesse ponto, adicionou-se oxalato de amônio, objetivando retirar o Mn presente na solução. Após esse processo, a solução foi novamente filtrada e o sólido e solução foram enviados para análise química.

A seguir, iniciou-se o estudo da extração por solventes, onde se utilizou o solvente orgânico Cyanex 272 para extrair o cobalto da solução aquosa.

O fluxograma explicativo das etapas é visto na figura 11.

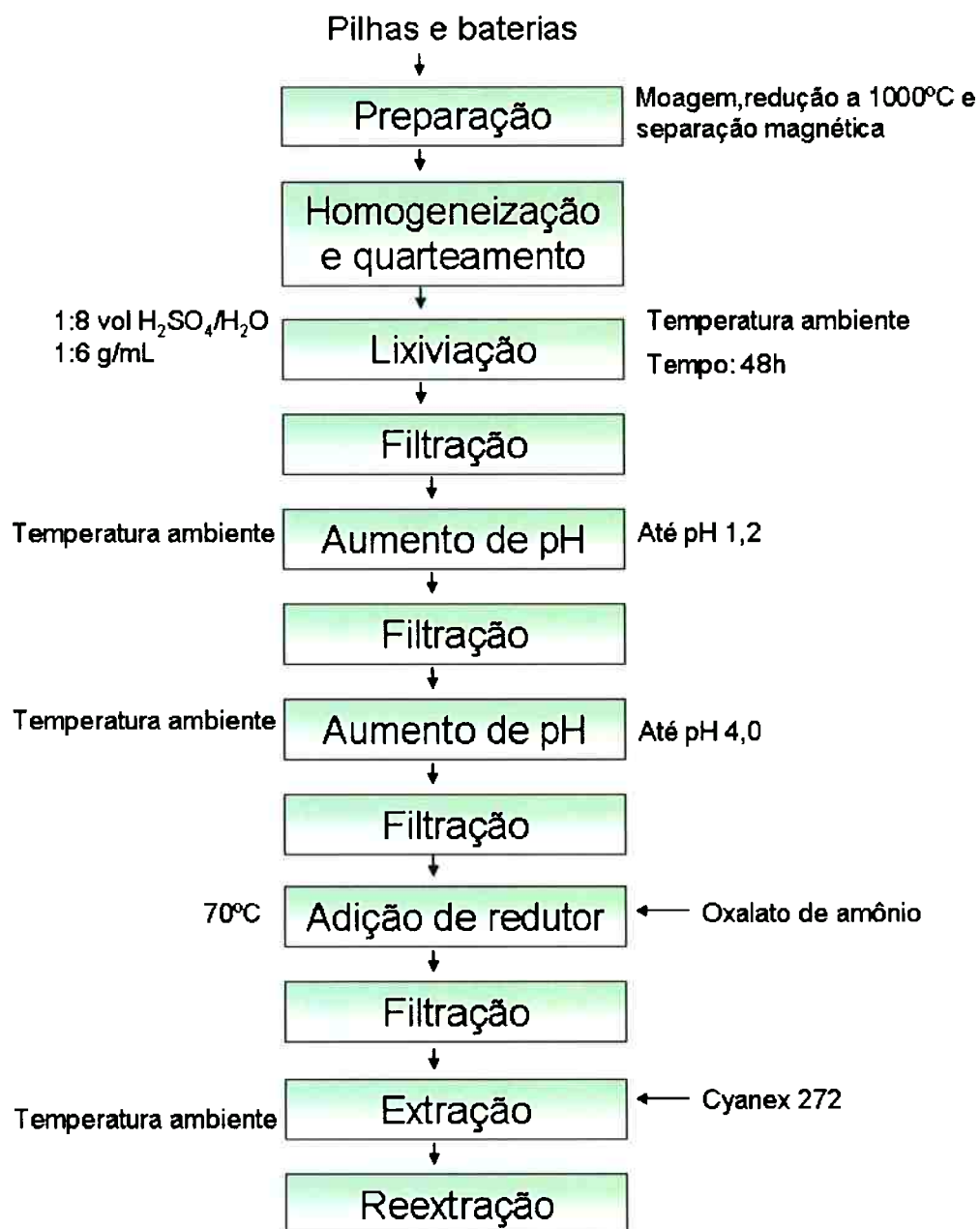


Figura 11 – Fluxograma representativo das etapas adotadas no desenvolvimento da metodologia.

4.1 Material de estudo utilizado

O material de ensaio utilizado na lixiviação é o material resultante da redução em forno, após separação magnética. O material submetido à lixiviação foi a fração não-magnética, cuja composição está mostrada na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados das análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios-X da fração não magnética do material reduzido (dados em porcentagem em massa).

Elemento	Concentração
Al	1,36
Ca	0,16
Ce	0,13
Cl	6,16
Co	0,38
Cu	1,65
Fe	5,92
K	8,28
La	0,24
Mn	69,2
Ni	1,74
Pb	0,01
Ti	0,22

Esse pó tem uma aparência fina, de cor muito escura, aproximando-se do preto. É um pó de difícil remoção em contato com a pele, sendo necessário lavar com água para removê-lo.

4.2 Homogeneização e Quarteamento

Para se obter quantidade de amostra suficiente, utilizou-se do método de homogeneização e quarteamento através de pilhas alongadas. No procedimento, faz-se uma pilha longitudinal com o material e, em seguida, faz-se

a separação em quatro partes aproximadamente iguais. As porções diametralmente opostas desta pilha são misturadas entre si, obtendo-se duas porções diversas, que devem ser colocadas em sentido contrário sob velocidade constante, com o intuito de formar uma nova pilha. O material constituinte das extremidades desta nova pilha deve ser separado e misturado novamente à pilha. Para o quarteamento, formam-se duas pilhas com as porções diametralmente opostas da pilha original. Repete-se este procedimento para cada nova pilha até obter a quantidade desejada de material.

Neste trabalho utilizou-se régua de plástico para a homogeneização e quarteamento, além de uma superfície bastante lisa para evitar perda de material. A figura 12 mostra a etapa de homogeneização e quarteamento nesse estudo.



Figura 12 – Materiais de homogeneização e quarteamento.

4.3 Lixiviação

A lixiviação consiste na dissolução seletiva dos metais de interesse através do contato do sólido, no caso, as pilhas a serem recicladas, com uma fase aquosa contendo ácidos ou bases. Neste trabalho foi feita lixiviação com ácido sulfúrico à temperatura ambiente.

Esta etapa foi preparada no laboratório de Hidrometalurgia e realizada na capela do laboratório de Metalografia, ambos no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. Para estas e todas as outras atividades de laboratório foi utilizado equipamento de proteção individual, mais precisamente luvas, óculos, máscaras de segurança e avental.

A preparação da solução consistiu em uma mistura na proporção de 1:8 em volume de H_2SO_4 e H_2O , o que equivale a uma solução de ácido sulfúrico 2M. Para tanto, foram utilizados materiais de laboratório com medição volumétrica, como pipetas e provetas, além de um béquer para a mistura. A água utilizada foi destilada para evitar contaminações na solução e, posteriormente, na amostra.

Uma vez dentro da capela, o pó não-magnético foi introduzido na solução. Isso foi feito aos poucos, para evitar um eventual excesso de desprendimento de gás. À medida que o sólido particulado foi misturado à solução, com o auxílio de um bastão de vidro, a solução era agitada para melhor dissolver o pó. O recipiente foi deixado em repouso durante 48 horas. A figura 13 mostra o conjunto de materiais e procedimento da lixiviação.



(a)



(b)



(c)

Figura 13 – Sequência da etapa de lixiviação. (a) Mistura do pó com ácido sulfúrico. (b) Idem. (c) Reação de lixiviação em andamento.

4.4 Diminuição de pH

Após a lixiviação, observou-se que foi necessário abaixar o pH da solução para níveis mais próximos de zero. De acordo com Bertuol^[24], as terras raras são lixiviadas em pH por volta de zero e começam a precipitar em pH próximo de 0,8^[24]. Dessa forma, optou-se por gotejar ácido sulfúrico concentrado até atingir o valor de pH igual a zero, para garantir que as terras raras sejam lixiviadas.

A atividade dessa etapa consistiu em preparar uma bureta, fixa em um suporte com garras, contendo H₂SO₄ concentrado e gotejá-lo vagarosamente na solução lixiviada. Paralelamente, foi feita a medição do pH com um pHmetro Digimed modelo DM-22.

Durante todo o processo, foi utilizado agitador magnético. Assim que atingido o valor, a solução foi deixada em repouso para obter uma solução mais homogênea para a próxima etapa.

4.5 Filtração dos insolúveis de lixiviação

Nesta etapa de filtração o objetivo era separar todo o material insolúvel no processo de lixiviação. Esta etapa foi feita no Laboratório de Hidrometalurgia, utilizando-se o equipamento de filtração a vácuo e papel filtro quantitativo de filtragem rápida do fabricante CAAL nº 1541. Este papel filtro possui textura aberta e é utilizado em filtrações com velocidade rápida de precipitados grossos. Sua gramatura é de 85 g/m², porosidade de 7,5 µm e velocidade de filtração de 9 s para 100 mL. Esse papel foi previamente pesado, antes da filtração, para poder calcular a massa de material retido após o procedimento.

Para montagem do equipamento de filtração, conectou-se as mangueiras da bomba de vácuo a um kitassato. No bocal do kitassato, foi encaixado um funil de Büchner de porcelana, e entre essas duas peças utilizou-se um anel de vedação de borracha. Na figura 14, há o detalhe da montagem dos materiais da filtração. A bomba utilizada é do fabricante Primatec, modelo 131.



Figura 14 - Esquema de ligação do filtro a vácuo.

O procedimento consistiu em despejar lentamente o líquido do béquer no interior do funil com o papel filtro. Um ponto importante foi tomar cuidado para não deixar que o nível do líquido despejado ultrapassasse a altura do filtro de papel, na lateral do funil. Isto evita que haja transbordamento e passagem de material não-filtrado.

No final da filtragem, foi necessário lavar o filtrado retido no papel filtro passando água destilada. Essa atitude garante que o sólido separado não esteja misturado à solução residual. A solução residual pode, também, deteriorar o papel filtro com o aquecimento da estufa, dificultando o posterior manuseamento da amostra.

Uma alíquota do filtrado foi recolhida, e os materiais retidos no filtro foram colocados em estufa, pelo tempo de 24 horas a uma temperatura de 65°C. A estufa utilizada é o modelo Orion 515 do fabricante Fanem. Após o período

dentro da estufa, o material foi pesado para obter a massa de material não-lixiviado.

O material sólido resultante da filtração foi enviado à análise química por DRX, no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP. Outra parte foi enviada para observação no microscópio eletrônico de varredura do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. Uma amostra da solução lixiviada foi enviada para análise química por Fluorescência de Raios X, também no Departamento de Engenharia de Minas, a fim de verificar quais elementos foram efetivamente solubilizados.

4.6 Aumento de pH para 1,2

Este procedimento é análogo ao procedimento de diminuição do pH. A diferença consta na utilização de solução básica na mistura, ao invés de solução ácida.

A preparação consiste na utilização de uma bureta fixa em um suporte com garras, preenchida com uma quantidade previamente estabelecida do NaOH, que é lentamente gotejada na solução ácida. Da mesma forma, a solução encontra-se sob agitação mecânica através de um agitador magnético. As medições de pH são feitas em intervalos entre os períodos de gotejamento, para aumentar o controle do processo e evitar que o valor de pH pré-estabelecido não seja ultrapassado. Novamente foram utilizados equipamentos de proteção individual.

Após esse processo, foi efetuada filtração da solução, da mesma forma e utilizando os mesmos equipamentos como descrito no item 4.5. O filtrado foi deixado em estufa para secagem, durante 24 horas, a uma temperatura de 65°C. O material sólido resultante foi preparado para análise no microscópio eletrônico de varredura.

4.7 Aumento de pH para 4,0

A fim de precipitar alumínio e ferro foi realizado o aumento de pH até o valor 4,0. Para tanto, foi utilizada a mesma solução de hidróxido de sódio 5M. Este procedimento é igual ao item anterior, item 4.6. Foram utilizados os mesmos materiais e equipamentos. Porém, nesta etapa, o valor final atingido é 4,0.

Ao final, a solução foi deixada em repouso por 24 horas. Após esse tempo, a solução foi filtrada, exatamente como no procedimento do item 4.5. O filtrado foi colocado em estufa por 24 horas a 65°C e, posteriormente, enviado para análise no microscópio eletrônico de varredura. Foi, também, retirada uma alíquota da solução resultante, que foi enviada para análise química por fluorescência de raios-X.

4.8 Reação com Oxalato de Amônio

Com o propósito de recuperar todo o manganês presente na solução, foi adicionado o redutor oxalato de amônio. Essa etapa foi feita de duas maneiras: com tempo de agitação e aquecimento de 20 minutos, equivalente ao tempo da mistura, e tempo de agitação e aquecimento por 4 horas, com condensador para evitar perda de solução através da evaporação.

4.8.1 Reação com Oxalato de Amônio a 70°C e tempo de 20 minutos

A solução ácida resultante do processo anterior foi colocada em um béquer, sobre uma chapa aquecida a 70°C, com agitador magnético. À solução foi misturado o oxalato de amônio e o conjunto foi deixado sob agitação por 20 minutos.

Cobriu-se o béquer com um vidro de relógio para evitar a evaporação excessiva e perda de solução. Também se utilizou um termômetro mergulhado na solução para controlar a temperatura.



Figura 15 – Materiais e solução da etapa de reação com oxalato de amônio.

Ao final deste período, a solução foi deixada em descanso por 20 minutos e, logo em seguida, foi feita a filtração dos precipitados. Mais tarde foi necessário fazer mais uma filtração. Esses sólidos precipitados foram identificados e enviados para a análise em microscopia eletrônica de varredura e difração por raios-X. Uma alíquota líquida foi armazenada para posterior análise química por fluorescência de raios-X.

4.8.2 Reação com oxalato de amônio a 70°C durante 4 horas.

Com objetivo de aumentar a cinética da reação entre o manganês e o oxalato de amônio, foi feita uma etapa de mistura da solução com o reagente com aquecimento mais prolongado, ou seja, com tempo total de 4 horas.

Esse estudo buscou uma precipitação dos produtos mais rápida que a precipitação observada em experiência com tempo menor de aquecimento.

O ensaio foi feito em temperatura de 70°C e a solução manteve-se sob agitação constante. A duração foi de 4 horas, contadas a partir da introdução do oxalato de amônio na solução.

Para esta experiência foi necessário montar um sistema de condensadores com refrigeração, para evitar grandes perdas de solução por evaporação.

A montagem consiste em um balão de fundo chato com bocais laterais sobre uma chapa metálica, que é responsável por aquecer e misturar a solução através de agitador magnético. Um termômetro foi posicionado em um dos seus orifícios para controlar a temperatura. O condensador é acoplado a outro orifício do balão, e para sua refrigeração utiliza-se água corrente. A figura 16 mostra a montagem desse sistema.



Figura 16 – Sistema de aquecimento e refrigeração utilizado na etapa de mistura de Oxalato de Amônio à solução estudada.

Ao final do período de 4 horas, a solução foi deixada em repouso durante 12 horas. Por fim, fez-se a filtragem dos produtos sólidos com o mesmo procedimento do item 4.6. Os sólidos foram secados em estufa a 70°C por 24 horas.

Da solução resultante foi separada uma alíquota que foi enviada para análise química por fluorescência de raios-X. Os sólidos filtrados foram preparados e enviados para análise em microscópio eletrônico de varredura e difração por raios-X.

4.9 Extração por solvente orgânico

Nesta etapa, pretende-se retirar o cobalto presente na solução por meio de contatos entre a solução aquosa em estudo e uma solução orgânica. Essa separação baseia-se na transferência do elemento da fase aquosa para a fase orgânica e separação através da imiscibilidade das duas soluções.

Este estudo contempla o processo de separação descontínuo, cuja solução de alimentação, ou seja, a solução aquosa, é carregada em um reservatório. Sobre a solução é adicionada solução orgânica, e ambas são agitadas por tempo determinado. A agitação é suspensa e as duas fases são separadas. Ao final desse processo, obtém-se o extrato refinado.

Na escala laboratorial, o reservatório de agitação foi um erlenmeyer, e a agitação foi feita através de um agitador magnético mergulhado na solução. Na figura 17 pode-se ver os materiais utilizados nessa etapa.

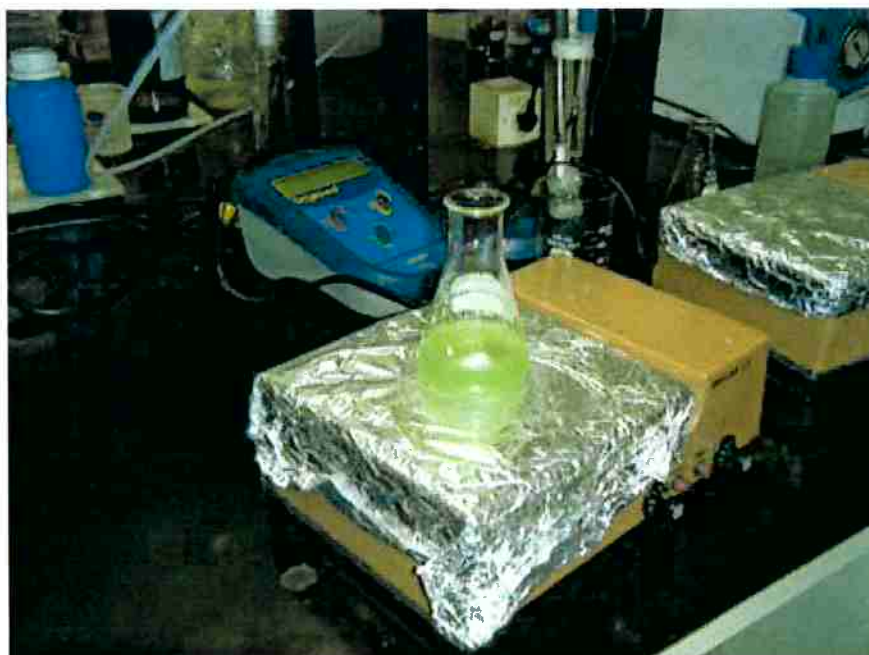


Figura 17 – Extração por solvente em escala laboratorial.

A solução orgânica em uso foi uma mistura de Cyanex 272 e querosene Exxsol, na proporção de 1 mol de Cyanex 272 por litro.

Durante a experiência, a temperatura foi mantida em 25°C e o tempo de duração de todos os contatos foi de 20 minutos. Foi realizado apenas um contato entre as soluções para cada amostra. O pH foi monitorado periodicamente, com o pHmetro já mencionado, a cada 5 minutos.

Os parâmetros estudados nesta etapa foram:

- pH;
- Relação Aquosa/Orgânica.

Ao final do contato, as amostras foram deixadas em repouso durante 5 minutos, e posteriormente separadas utilizando um funil de separação. A figura 18 mostra o detalhe da separação da solução aquosa e orgânica em funil de separação.



Figura 18 – Separação das soluções imiscíveis em funil de separação.

Cada amostra foi identificada e enviada para análise química por fluorescência de raios-X.

Nesta etapa, foram feitos 9 ensaios com soluções diferentes, cada uma apresentando um valor de pH e uma relação Aquosa/Orgânica diferente. As diversas combinações de valores estão mostradas na tabela 6.

Tabela 6 – Combinações de amostras quanto à relação A/O e pH realizadas na experiência de extração por solvente.

	Relação Aquosa/Orgânica		
	1/1	2/1	3/1
pH	3,5	3,5	3,5
	4,2	4,2	4,2
	4,5	4,5	4,5

5 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos nos processos realizados durante os procedimentos experimentais. Aqui serão mostrados os dados obtidos e as observações feitas durante as experiências.

As seções dentro deste capítulo serão divididas de acordo com a divisão feita no capítulo “Materiais e Métodos” para facilitar o entendimento dos resultados e discussões feitas sobre o processo em questão.

5.1 Lixiviação

Na etapa de lixiviação buscou-se dissolver a fração não-magnética do material de estudo em solução ácida de H_2SO_4 . A solução ácida utilizada foi uma mistura de 101,7 mL de ácido e 813,8mL de água, o que corresponde à proporção 1:8 em volume. Essa solução apresenta valor de pH por volta de zero.

A massa de sólidos adicionada foi de 152,59g, correspondendo à razão 1g para cada mL de solução. Ao adicionar os sólidos, a solução apresenta aquecimento espontâneo. Além disso, a solução torna-se, imediatamente, escura e há surgimento de bolhas. À medida que se passa o tempo, há formação de uma camada pastosa na superfície, de coloração cinzenta, que bloqueia a saída dos gases. Assim, há acúmulo de gases em forma de bolhas maiores. Essa sequência visual do experimento pode ser vista na figura 19.



(a)



(b)



(c)

Figura 19 – Sequência de lixiviação. (a) Imediatamente após a introdução dos sólidos. (b) Formação de bolhas. (c) Crescimento das bolhas.

Ao final do período de lixiviação, o pH medido foi 0,7. Esse valor não é desejado pois, de acordo com Bertuol^[24], as Terras Raras são solubilizadas em pH zero. Portanto, foi necessário adicionar mais ácido sulfúrico para corrigir o valor do pH.

5.2 Diminuição de pH e filtração dos insolúveis de lixiviação

Para corrigir o pH, foram adicionados 41,3 mL de solução concentrada comercial de ácido sulfúrico. O pH final atingido foi -0,2. Ao não se observar mais desprendimento de bolhas, considerou-se o fim da reação.

Os sólidos insolúveis filtrados foram pesados e os resultados estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7 – Resultados da pesagem dos insolúveis de lixiviação, em solução ácida de H₂SO₄.

Insolúveis	Fração solubilizada	Unidade
14,4	138,19	g
9,4	90,6	%

Portanto, de toda a massa de sólidos adicionada à solução ácida, 90,6% foi solubilizada, seguindo para a sequência do estudo. Dessa solução filtrada é apresentada a análise química na tabela 8.

Tabela 8 - Resultados das análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios-X da solução filtrada (dados em porcentagem de massa).

Elemento	Concentração
Al	0,02
Si	0,06
K	0,08
Ca	0,02
Ti	0,02
Mn	9,34
Fe	1,52
Co	0,04
Ni	0,18
Zn	0,19

Percebe-se que a maior parte do sólido solubilizado é composta de manganês. Isto se deve ao fato que a grande maioria do material em estudo inicial é composta por pilhas secas e pilhas alcalinas, que têm em sua composição basicamente manganês e zinco. O zinco não aparece em quantidade expressiva por ter sido separado na etapa preliminar de destilação em forno.

Os outros elementos presentes na solução não apresentam quantidades maiores que 0,2%. Como foi dito, as fontes desses elementos, ou seja, baterias de NiCd, NiMH, íons-Li, etc, foram recolhidas em quantidades muito inferiores se comparadas às pilhas secas e alcalinas. A única exceção é contaminação por parte do ferro, que não foi totalmente separada na fase de remoção magnética.

Os insolúveis de lixiviação, que correspondem a 9,4% dos sólidos, foram analisados em microscópio eletrônico de varredura, e seus resultados são mostrados na figura 20 e 21.

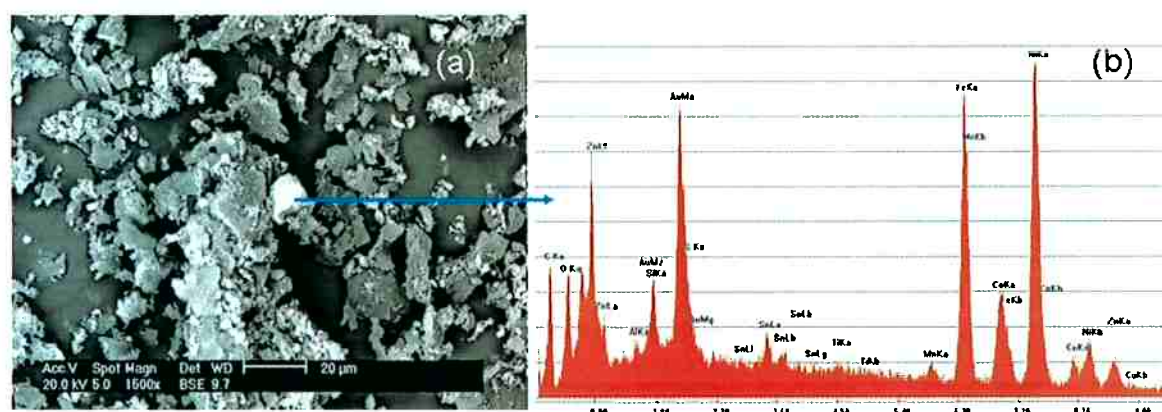


Figura 20 - (a) Imagem de elétrons retroespalhados dos insolúveis de lixiviação. (b) Espectro de EDS da região branca.

A figura 21a mostra a imagem gerada por elétrons retroespalhados de uma região com aumento maior, evidenciando regiões com diferentes composições. As figuras 21b, 21c e 21d apresentam os espectros de EDS de cada área distinta.

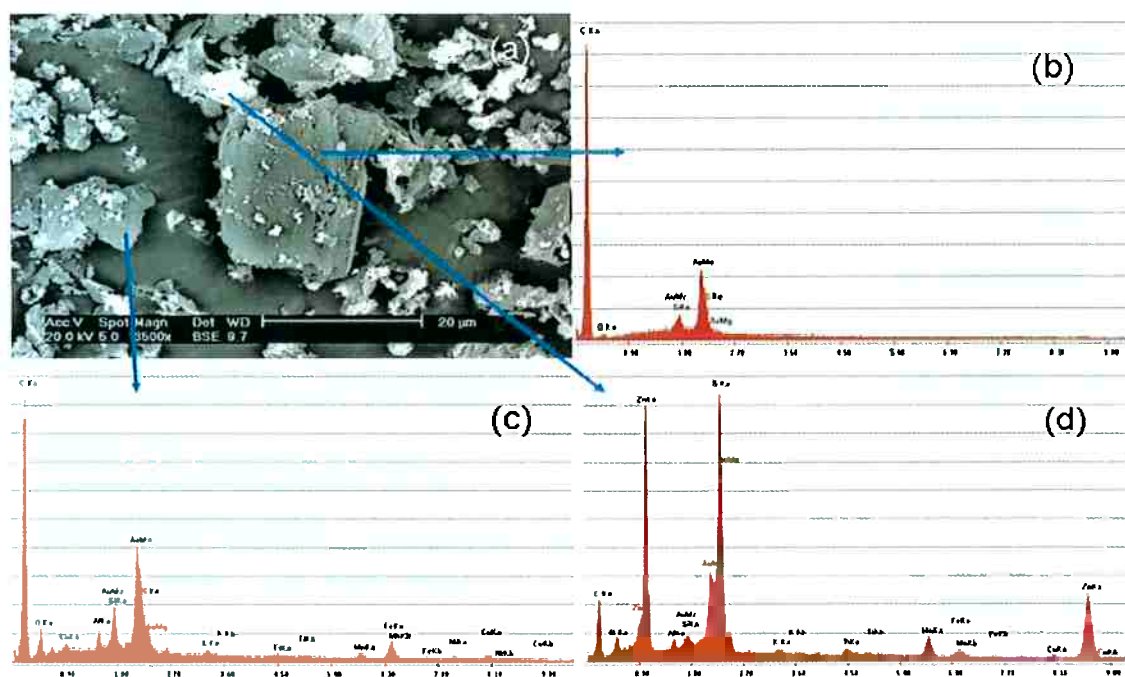


Figura 21 – (a) Imagem de elétrons retroespalhados de detalhe dos insolúveis de lixiviação. (b) Espectro de EDS da região escura. (c) Espectro de EDS da região cinza. (d) Espectro de EDS da região branca.

Apesar de haver pico de carbono no espectro, ele não pode ser quantificado por limites de análise da técnica. As análises químicas a partir deste ponto que mostrarem o elemento carbono são meramente indicativas, para mostrar que existe carbono na composição, sem tentar quantificar a massa do elemento.

Foi feita análise química quantitativa a partir dos espectros de EDS mostrados na Figura 21, e os resultados obtidos estão apresentados nas Tabela 9, 10 e 11.

Tabela 9 - Análise química quantitativa a partir dos espectros de EDS mostrados na Figura 21b (porcentagem em massa e porcentagem atômica).

Elemento	% massa	% at.
C	95,3	97,96
O	0,89	0,69
Si	1,59	0,7
S	0,97	0,37

Tabela 10 - Análise química quantitativa a partir dos espectros de EDS mostrados na Figura 21c (porcentagem em massa e porcentagem atômica).

Elemento	% massa	% at.
C	73,28	86,73
O	8,08	7,18
Al	1,11	0,59
Si	2,63	1,33
S	2,13	0,94
K	0,51	0,18
Ti	0,68	0,2
Mn	1,65	0,43
Fe	5,38	1,37
Ni	1,62	0,39
Cu	2,94	0,66

Tabela 11 - Análise química quantitativa a partir dos espectros de EDS mostrados na Figura 21d.

Elemento	% massa	% at.
C	35,5	67,32
O	2,73	3,88
Al	0,69	0,58
Si	0,75	0,61
S	16,59	11,79
K	0,47	0,27
Ti	0,96	0,46
Mn	3,73	1,55
Fe	1,42	0,58
Cu	1,51	0,54
Zn	35,65	12,42

Pode-se ver que nas análises em microscópio de varredura dos insolúveis de lixiviação há picos de ferro e níquel. De acordo com Espinosa^[31], a etapa de separação magnética não consegue separar totalmente o ferro do níquel, e essa presença na fração de insolúveis deve-se à contaminação da fração magnética nos sólidos a serem lixiviados.

A presença de zinco provavelmente deve-se ao resíduo de forno, pois este não conseguiu volatilizar totalmente o metal^[31].

A presença de picos de enxofre no precipitado indica que a lavagem do precipitado, feita após a filtração, não foi suficiente para remover o ácido retido nos sólidos. Com a evaporação do ácido, durante a secagem, provavelmente houve o aumento da concentração do elemento e a precipitação de compostos de outros elementos, como sulfato de manganês.

Ao comparar a tabela 8 com os resultados das tabelas 9, 10 e 11, percebe-se que o cobre não foi lixiviado. O cobre normalmente é insolúvel em um sistema com ácido sulfúrico, sem presença de oxidante. Do total da massa de insolúveis, 17,5% é composta de Cu.

5.3 Aumento de pH para 1,2

O aumento do pH para valor 1,2 visou a recuperação das terras raras através da precipitação. Espinosa^[31] e Bertuol^[24] precipitaram elementos de terras raras em pH entre 0,3 e 1,2. Ao adicionar a solução básica, após repouso de 24 horas, a solução tornou-se turva, e podia-se verificar a formação de um precipitado fino, de coloração branca, no fundo do béquer.

Ao tentar filtrar o precipitado, a massa obtida no papel filtro foi desprezível. Provavelmente o precipitado é tão fino que não pôde ser retido no papel filtro. Foi retirada uma alíquota para observação visual. Além disso, ao movimentar a solução, provavelmente o sólido era suspenso novamente. Depois de deixar a solução em repouso mais uma vez, o precipitado surgiu na forma de um pó fino no fundo da solução. E esse precipitado retornava à condição de suspensão toda vez que era movimentado.

A figura 22 mostra a imagem de microscópio eletrônico através da imagem gerada por elétrons secundários (figura a) e por elétrons retroespalhados (figura b), evidenciando a homogeneidade da composição em cada partícula.

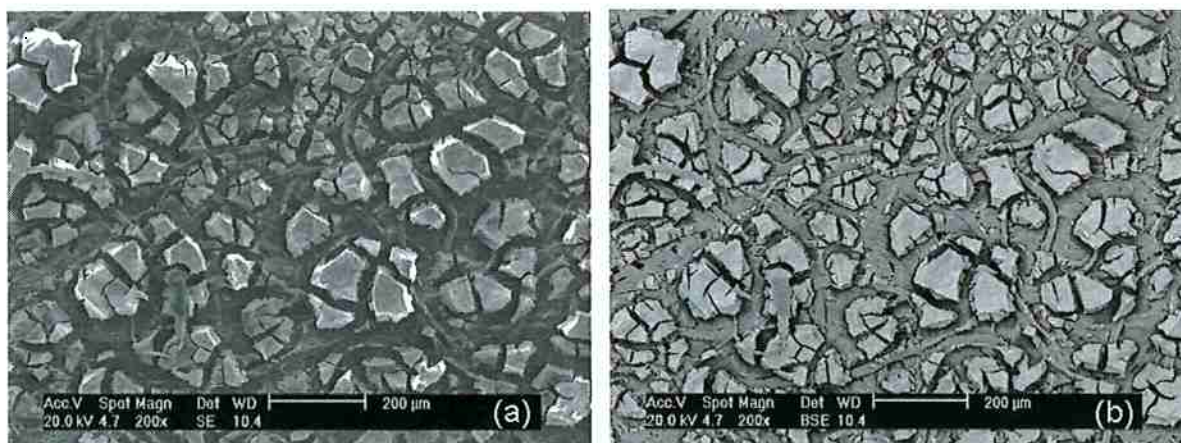


Figura 22 – (a) Imagem de elétrons secundários dos precipitados em pH 1,2. (b) Imagem de elétrons retroespalhados.

A figura 23 mostra o detalhe da partícula mostrada na figura 23, também por imagem gerada através de elétrons secundários (figura a) e elétrons retroespalhados (figura b).

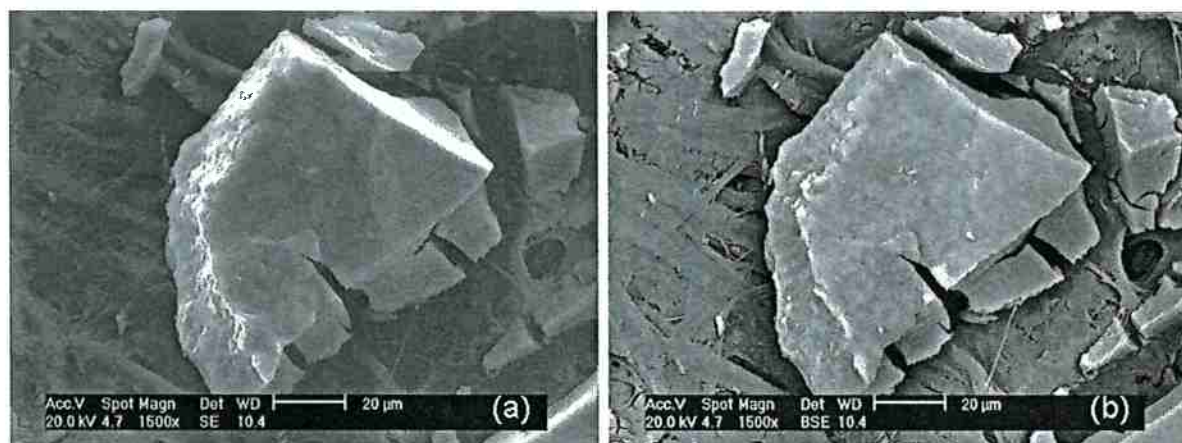


Figura 23 – (a) Imagem de elétrons secundários do detalhe dos precipitados em pH 1,2. (b) Imagem de elétrons retroespalhados.

As figuras 24 e a tabela 12 mostram, respectivamente, o espectro de EDS da partícula e a análise química quantitativa a partir do espectro de EDS.

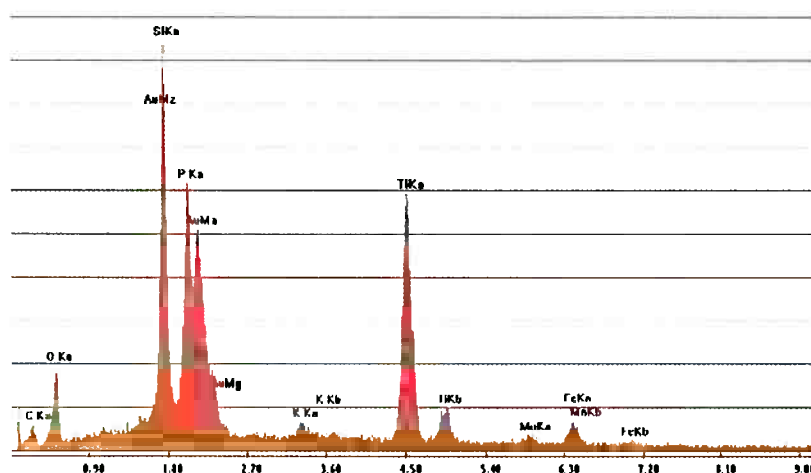


Figura 24 – Espectro de EDS da partícula do precipitado da solução em pH 1,2.

Tabela 12 - Análise química quantitativa a partir dos espectros de EDS mostrados na Figura 25.

Elemento	% massa	% at.
C	7,96	17,44
O	18,18	29,9
Si	18,69	17,51
P	17,32	14,72
K	1,30	0,87
Ti	29,68	16,31
Mn	1,64	0,78
Fe	5,24	2,47

Como se pode observar, não há evidências de terras raras neste precipitado. Portanto, a obtenção das terras raras, neste caso, não ocorre, provavelmente, por razões de cinética de decantação.

Outro aspecto interessante é a remoção do titânio. Como se pode ver, o teor de Ti na partícula chega a quase 30% em massa. O Ti provem de um tipo de bateria de NiMH^[24]. Como a quantidade deste tipo de pilha é pequena na amostra inicial, a quantidade que pode ser recuperada neste momento também não é elevada.

5.4 Aumento de pH para 4,0

De acordo com Espinosa^[31], elementos como ferro e alumínio podem ser recuperados na forma de precipitados aumentando o pH da solução até um valor acima de 3,5. Desta forma, foi feito este procedimento utilizando uma solução aquosa de hidróxido de sódio, a uma temperatura de 50°C.

Foram adicionados 135mL de solução de NaOH 5M em 450mL da solução ácida. O resultado da mistura foi um precipitado escuro de cor alaranjada, que se depositou no fundo do béquer. Além disso, a solução aquosa, que antes era escura e opaca, neste momento tornou-se clara e transparente. O pH final atingido foi 4,17.

A filtração dos sólidos foi lenta, provavelmente pela formação de hidróxido ferroso. Os sólidos formados são de difícil filtração, sendo necessário tempo superior a 10 horas para poder filtrar toda a amostra. De acordo com o diagrama de Pourbaix mostrado na figura 25, poder-se-ia adicionar um oxidante antes de elevar o pH de 1,2 para 4. Isso levaria o sistema do campo de íon ferroso (Fe^{2+}) para o campo de íon férrico (Fe^{3+}). Ao aumentar o pH para 4, precipitaria hidróxido férrico, que tem como característica melhor capacidade de filtração.

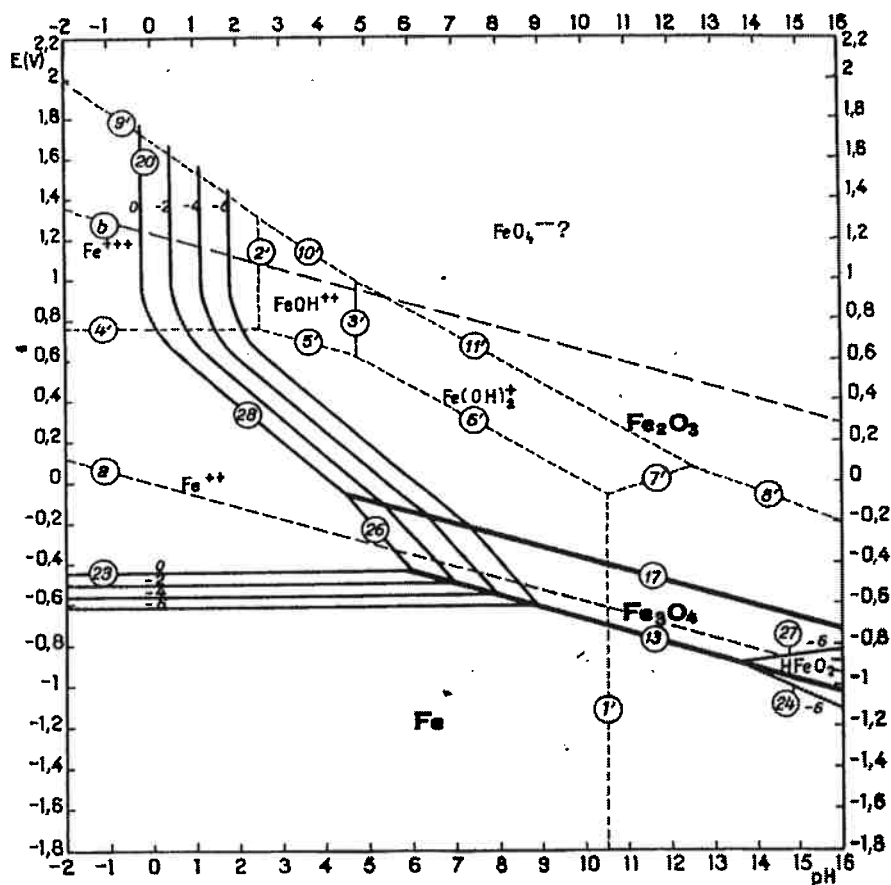


Figura 25 - Diagrama de Pourbaix do sistema Fe-água, a 25°C, considerando como substâncias sólidas apenas Fe, Fe₃O₄ e Fe₂O₃.

Da filtragem, resultaram-se dois produtos, um precipitado sólido e a solução filtrada. Os sólidos foram observados por microscopia eletrônica de varredura, que pode ser vista na figura 26, assim como os EDS das duas regiões observadas no sólido.

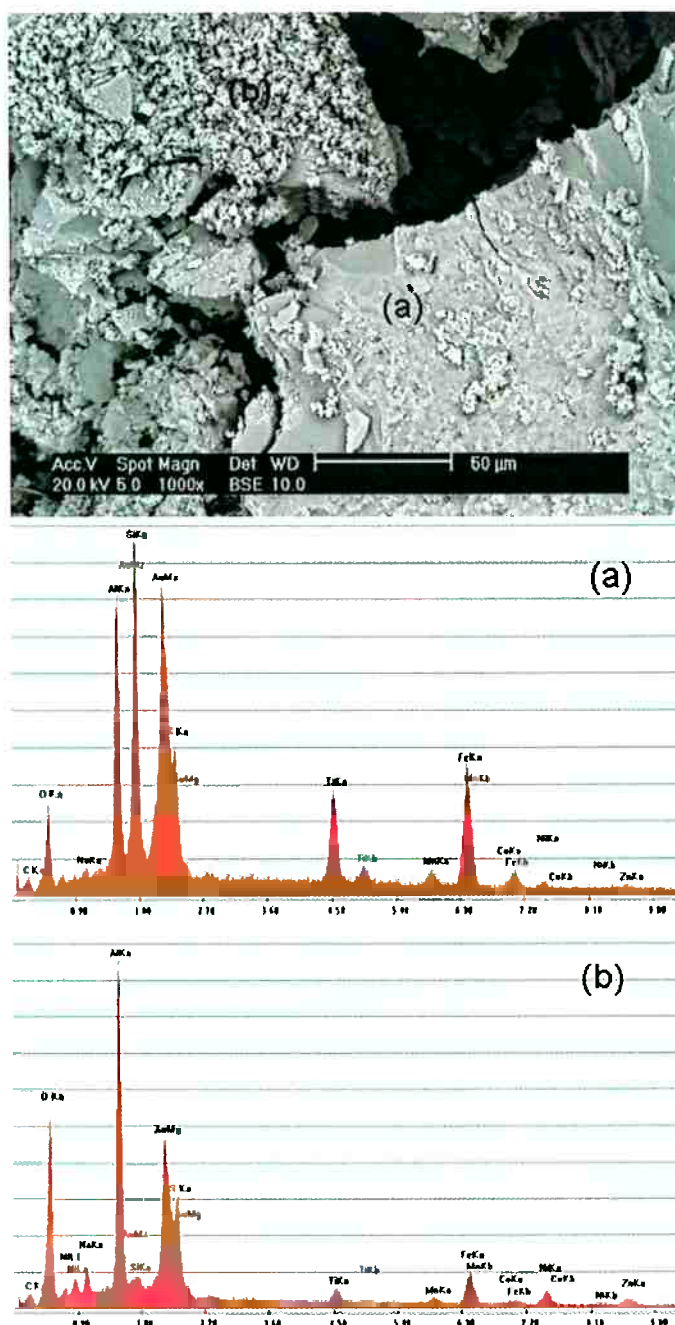


Figura 26 – Imagem de elétrons retroespalhados dos sólidos precipitados em pH 4,17. (a) EDS da região clara e lisa. (b) EDS da região mais rugosa.

A tabela 13 mostra a análise quantitativa a partir do EDS das duas regiões observadas nos precipitados em pH 4,17.

Tabela 13 – Análise química quantitativa a partir dos espectros de EDS da figura 26.

Elemento	Região clara e lisa (a)		Região rugosa (b)	
	% massa	% at.	% massa	% at.
C	1,36	3,54	6,62	12,93
O	11,85	23,06	29,97	43,94
Na	0,47	0,63	2,65	2,7
Al	15,52	17,9	26,14	22,72
Si	20,04	22,2	1,19	0,99
S	8,83	8,57	9,47	6,92
Ti	10,04	6,52	2,09	1,02
Mn	2,47	1,4	1,32	0,56
Fe	25,41	14,16	9,18	3,86
Co	0,42	0,22	0,63	0,25
Ni	1,55	0,82	5,87	2,35
Zn	2,04	0,97	4,87	1,75

Nesta etapa, esperava-se precipitar partículas ricas em ferro e alumínio. De fato, isso ocorre a partir da verificação dos resultados da tabela 14. Observa-se uma região clara com mais de 25% em massa de ferro e mais de 15% em massa de alumínio, além de uma região mais escura com mais de 9% em massa de ferro e 26% em massa de alumínio. Sendo assim, alcançou-se um precipitado com teores significativos de ferro e alumínio. O resultado pode ser observado na tabela 14.

Tabela 14 – Análise química por fluorescência de raios-X da solução filtrada em pH 4,17.

Elemento	Concentração
Na	0,05
Al	nd
Si	nd
P	0,01
SO ₄	15,0
K	0,06
Ti	nd
Mn	8,91
Fe	1,53
Co	0,06
Ni	0,20
Zn	0,20

Como resultado do aumento de pH, pode-se afirmar que o alumínio foi removido, pois no restante da solução não foi detectado o metal pela análise química. Outro fator positivo foi que o silício, que é contaminação do processo e foi detectado na análise química anterior, pôde ser removido nesta etapa. Isso é verificado nos teores de Si obtidos nos EDS dos precipitados (tabela 13) e na ausência de detecção de Si na análise química do filtrado (tabela 14).

Mais um ponto importante é a remoção completa do titânio presente, com conseqüente precipitação gradativa do metal com aumento de pH. Na etapa de aumento de pH para 1,2 foi possível obter precipitado do metal. Em pH 4, a fração de Ti nas regiões das partículas lisas e rugosas chega a 10% e 2% respectivamente (tabela 13). Ao verificar a tabela 14, nota-se que a análise química não detectou o titânio, evidenciando a remoção do elemento da solução.

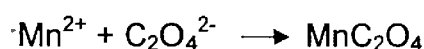
O ferro continua presente na solução como contaminação, apesar da precipitação de partículas com o metal. Isso indica que a etapa de aumento de pH para valores próximos a 4 não é suficiente para remover todo o ferro nessas condições.

A quantidade de material resultante foi insuficiente para a análise química, devido ao pequeno volume total de amostra na escala laboratorial.

5.5 Reação com Oxalato de Amônio

Com o propósito de recuperar o manganês presente na solução, foi adicionado o redutor oxalato de amônio. Essa etapa foi feita de duas maneiras: com tempo de agitação e aquecimento de 20 minutos, equivalente ao tempo da mistura, e tempo e agitação e mistura de 4 horas, com condensador para evitar perda de solução através da evaporação. Ambas foram feitas a 70°C.

Em ambos os casos, esperava-se que a reação ocorresse de acordo com a equação química:



Portanto, calculou-se a proporção estequiométrica de acordo com a reação para tentar reduzir e recuperar o manganês da solução.

5.5.1 Reação com Oxalato de Amônio a 70°C e tempo de 20 minutos

Imediatamente após a mistura, a solução tornou-se amarela e viscosa, diferente da solução aquosa anterior. A figura 27 mostra a diferença visual da solução antes e depois da mistura do oxalato de amônio.



Figura 27 – Aspecto das soluções antes da mistura (direita) e após a mistura (esquerda).

Ao final do processo, deveu-se filtrar a solução por duas vezes, pois após período de repouso, ainda ocorria precipitação. Os sólidos filtrados foram analisados em MEV e o resultado pode ser observado nas figuras 28 e 29 e tabelas 15 e 16.

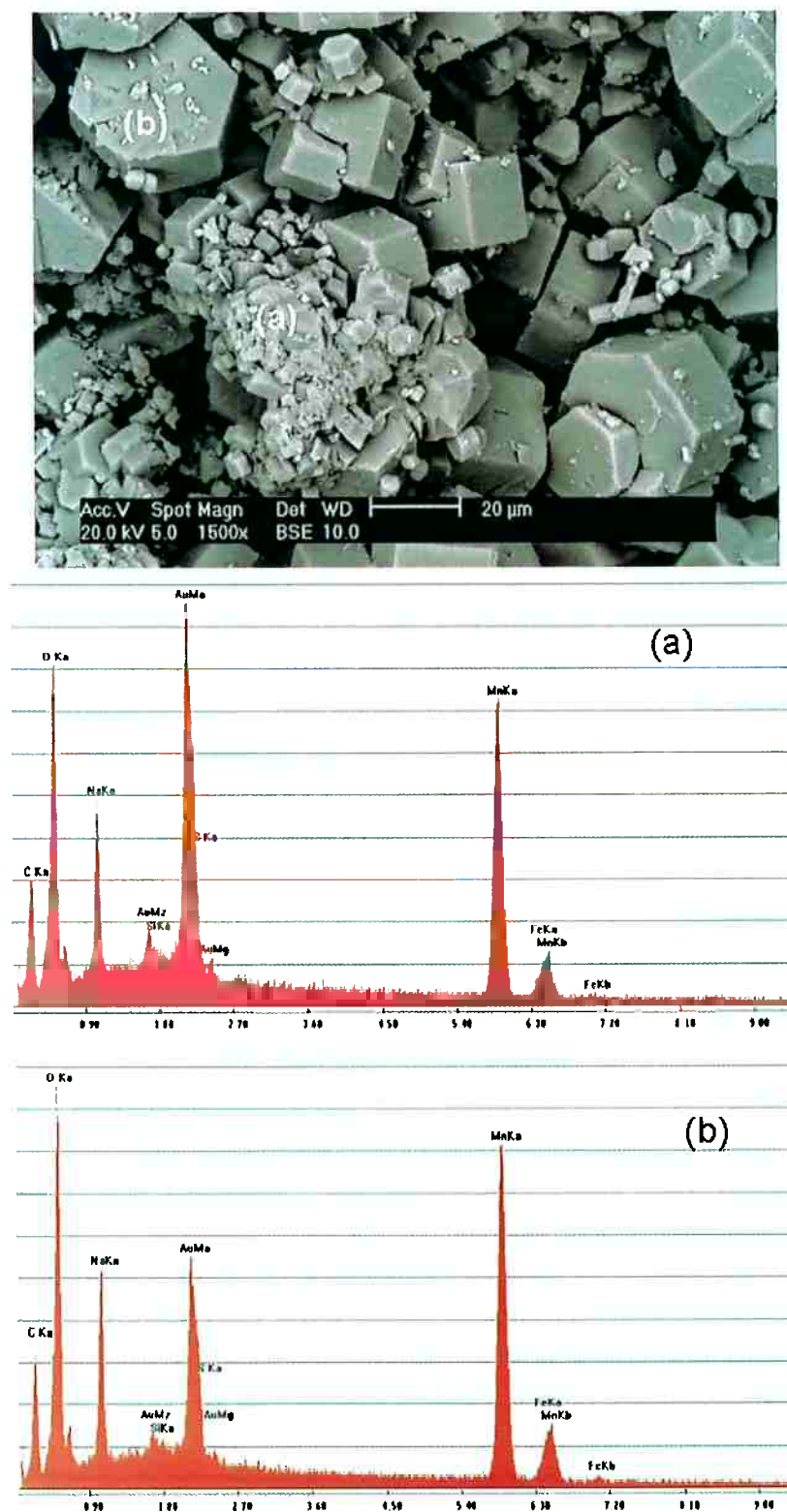


Figura 28 – Imagem em elétrons retroespalhados e EDS das regiões do precipitado da mistura com oxalato de amônio, primeira filtragem. Precipitado fino (a) e cristais maiores (b).

Tabela 15 – Análise química quantitativa a partir dos espectros de EDS da figura 27.

Elemento	Precipitado fino(a)		Cristais maiores (b)	
	% massa	% at.	% massa	% at.
C	22,6	40,49	21,6	39,1
O	23,07	31,03	23,36	31,74
Na	12,29	11,5	12,8	12,1
S	1,32	0,89	0,54	0,36
Mn	37,75	14,79	37,79	14,96
Fe	2,54	0,98	3,37	1,31

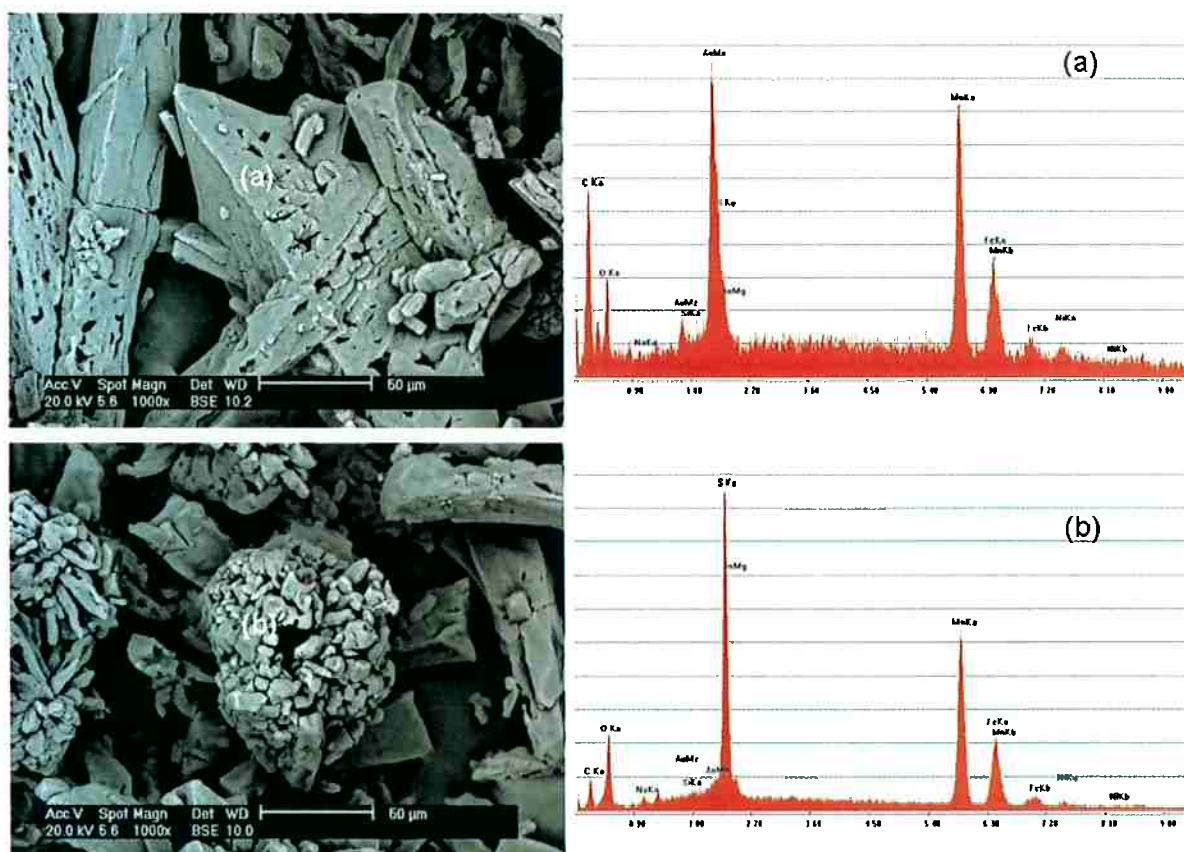


Figura 29 – Imagem em elétrons retroespalhados e EDS das regiões do precipitado da mistura com oxalato de amônio, segunda filtragem. Regiões lisas (a) e rugosas (b).

Tabela 16 – Análise química quantitativa a partir dos espectros de EDS da figura 28.

Elemento	Região lisa (a)		Região rugosa (b)	
	% massa	% at.	% massa	% at.
C	38,48	67,43	16,24	37,35
O	8,32	10,95	10,73	18,53
Na	0,14	0,13	0,82	0,99
S	3,66	2,4	19,35	16,68
Mn	34,69	13,29	36,41	18,32
Fe	12,4	4,67	14,51	7,18
Ni	1,53	0,55	1,87	0,88

Observa-se que as duas filtragens apresentaram quantidades de oxigênio, carbono e manganês, o que sugere que a reação de redução foi efetiva no que diz respeito à formação de oxalato de manganês. Porém, a adição de oxalato de amônio retirou, também, certa quantidade de níquel. Isto é indesejado para esta etapa do processo, pois diminui a quantidade de níquel que poderia ser recuperada posteriormente na extração por solvente orgânico.

Após a filtração, quando foi feita a lavagem do precipitado com água destilada, percebeu-se que o líquido restante apresentava a mesma coloração verde que a solução filtrada. Possivelmente parte da solução original foi carregada para a água de lavagem, gerando perda. Isso pode ser observado pois este material, visivelmente, parecia absorver muita solução. Ao sair da estufa, seu aspecto era diferente, pois havia perdido umidade.

Após sete dias de descanso, a solução filtrada apresentou nova precipitação, assim como a água de lavagem também apresentou precipitação. O precipitado foi recuperado e enviado para análise em MEV. A imagem obtida na figura 30 mostra o aspecto geral do precipitado.

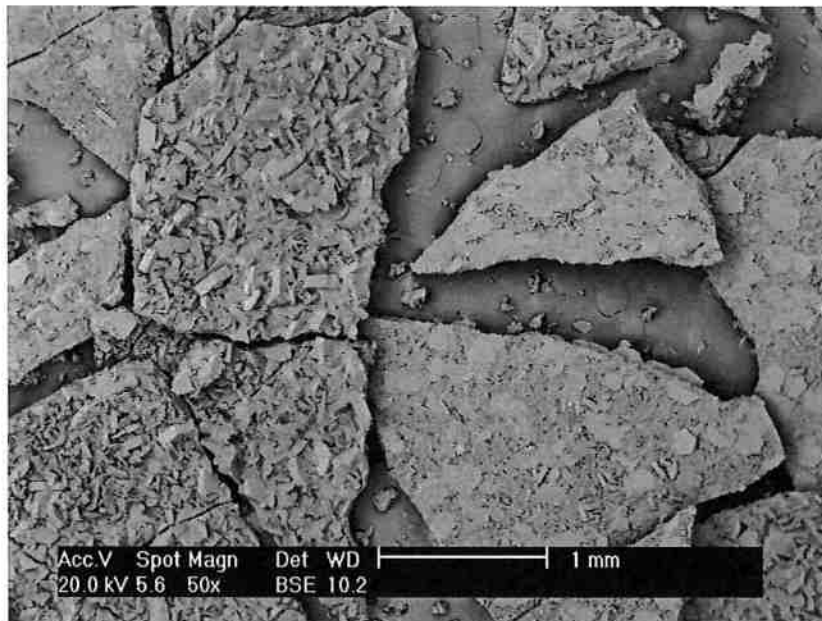


Figura 30 – Aspecto geral da precipitação tardia da solução, sete dias após mistura de oxalato de amônio.

A partir da figura 30, foram verificados os dois tipos de partículas mais distintos encontradas na imagem: as partículas da metade esquerda e as partículas da metade direita. Em cada, foi feita nova imagem com elétrons retroespalhados, espectro de EDS e análise química a partir do EDS. Os resultados foram as figuras 31 e 32 e tabela 17.

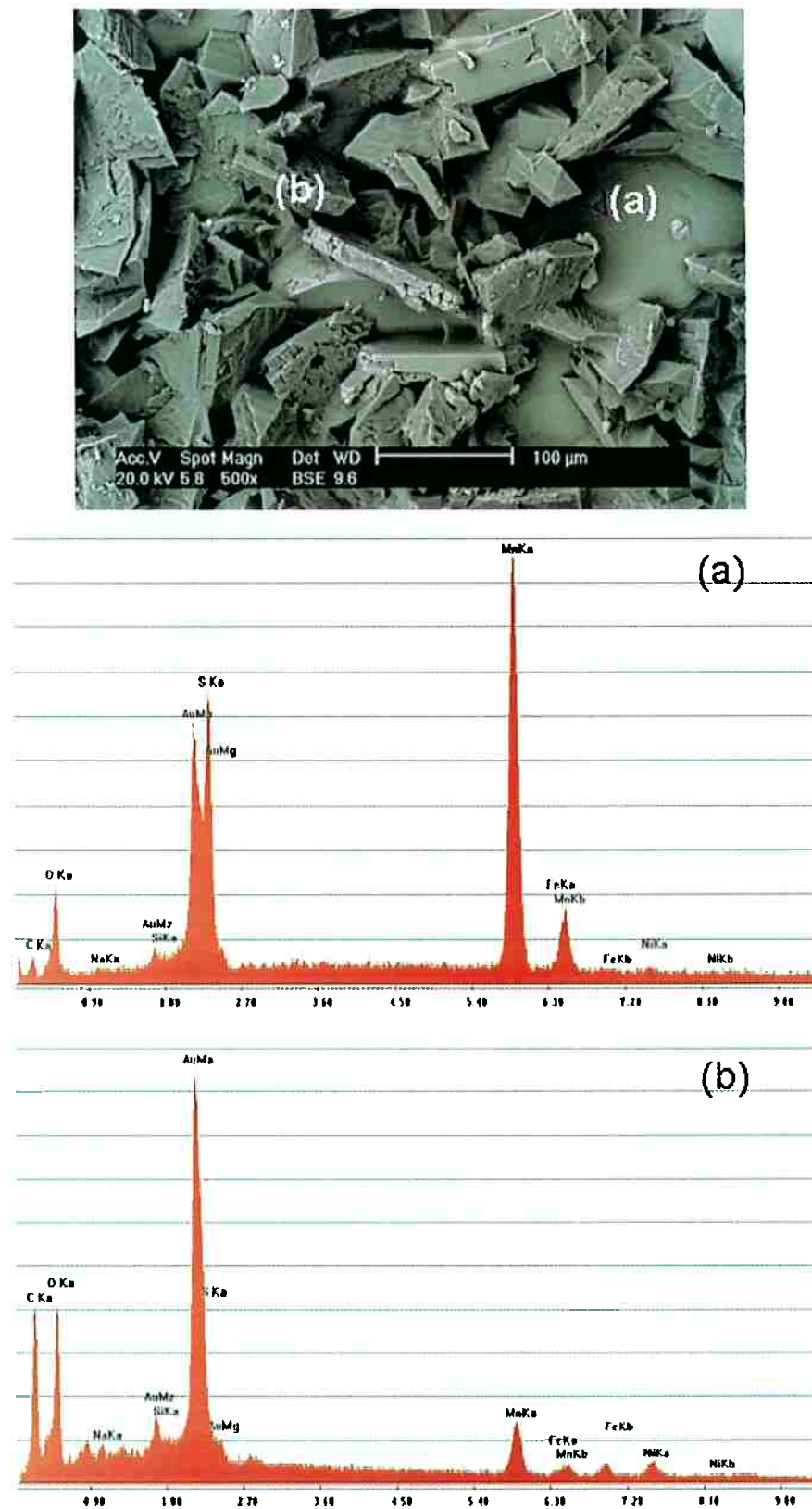


Figura 31 – Detalhe da precipitação tardia, partículas da metade direita da figura 30. (a) Espectro de EDS da região lisa. (b) Espectro de EDS das partículas.

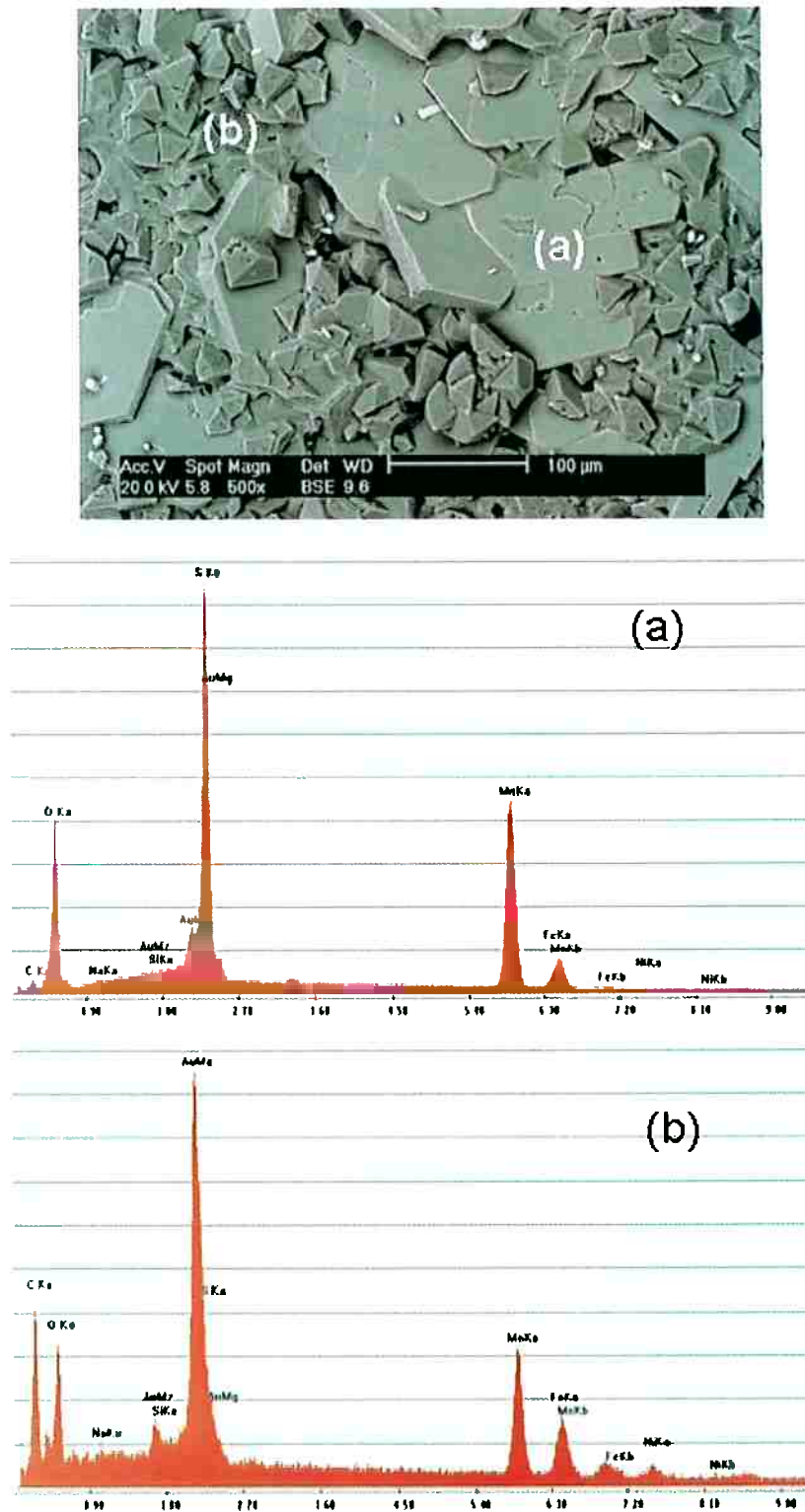


Figura 32 - Detalhe da precipitação tardia, partículas da metade esquerda da figura 30. (a) Partícula grande e lisa. (b) Partícula menor e facetada.

Tabela 17 – Análise química quantitativa dos espectros de EDS das figuras 31 e 32.

Elemento	Fig. 31 Região (a)		Fig. 31 Região (b)		Fig. 32 Região (a)		Fig. 32 Região (b)	
	% massa	% at.	% massa	% at.	% massa	% at.	% massa	% at.
C	6,36	18,96	46,91	62,48	5,61	13,2	41,91	65,2
O	8,16	18,28	29,25	29,24	22,77	40,18	16,44	19,2
Na	0,33	0,52	1,55	1,08	0,45	0,55	0,81	0,66
S	14,44	16,13	3,18	1,59	25,33	22,31	4,09	2,38
Mn	66,29	43,22	11,86	3,45	41,97	21,57	21,15	7,19
Fe	1,84	1,18	0,99	0,28	2,89	1,46	10,86	3,63
Ni	2,35	1,43	5,69	1,55	0,50	0,24	4,09	1,3

De fato, como se vê na tabela 18, há presença considerável de manganês, carbono e oxigênio, sugerindo a formação de oxalato de manganês. Também há precipitação de composto de níquel, pois há partículas de até 5% de níquel em massa. Como já foi dito, isso é indesejável.

O fato de a solução continuar a precipitar indica que a reação ainda ocorre, mesmo depois de algum tempo após a etapa. Isso significa que a adição de oxalato de amônio continua a retirar o manganês da solução mesmo após passados dias desta etapa. Esta característica é indesejável, pois é desejável que haja precipitação de todo o material antes de seguir para a etapa seguinte, a extração por solventes.

Nestas condições, as sucessivas precipitações atrapalhariam um processo de recuperação de metais por via hidrometalúrgica, pois a etapa seguinte seria contaminada com o precipitado tardio da adição de oxalato de amônio. Portanto, tentou-se acelerar a precipitação de todo o material por meio do prolongamento do tempo de mistura e aquecimento, de 20 minutos para 4 horas.

5.5.2 Reação com Oxalato de Amônio a 70°C durante 4 horas

O resultado da mistura foi o mesmo produto amarelo da experiência anterior, porém a solução foi deixada em agitação e aquecimento por 4 horas. Ao final do processo e do período de repouso, a solução foi filtrada e não foi necessário fazer uma segunda filtração, pois não ocorreu nova precipitação

como no caso anterior. Isto sugere que o aquecimento por mais tempo foi eficaz na redução do tempo total de precipitação.

As amostras sólidas após filtragem foram enviadas para análise em MEV. A figura 33 mostra o aspecto geral dos sólidos formados pela mistura com oxalato de amônio.

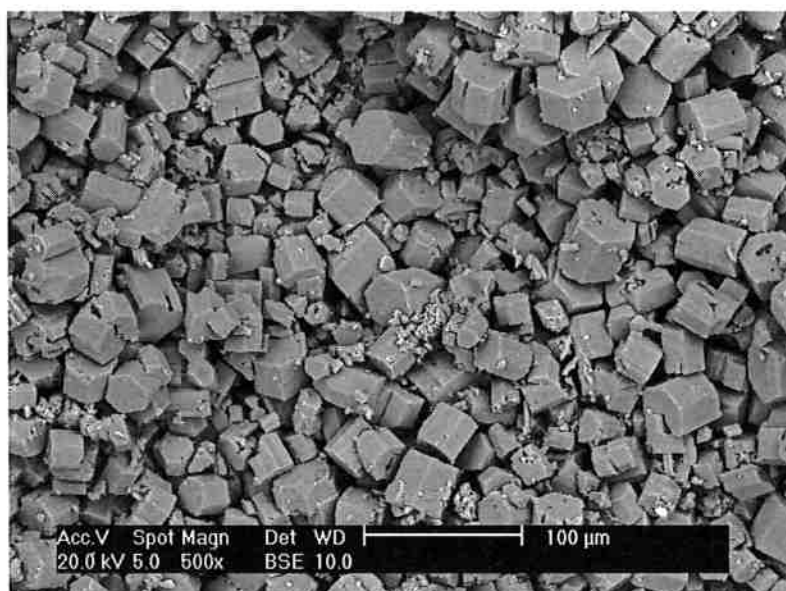


Figura 33 – Aspecto geral do precipitado após 4 horas de agitação e aquecimento.

A figura 34 mostra o detalhe em maior aumento do precipitado. Também é possível ver o espectro do EDS do material. A tabela 18 mostra a análise química a partir do EDS.

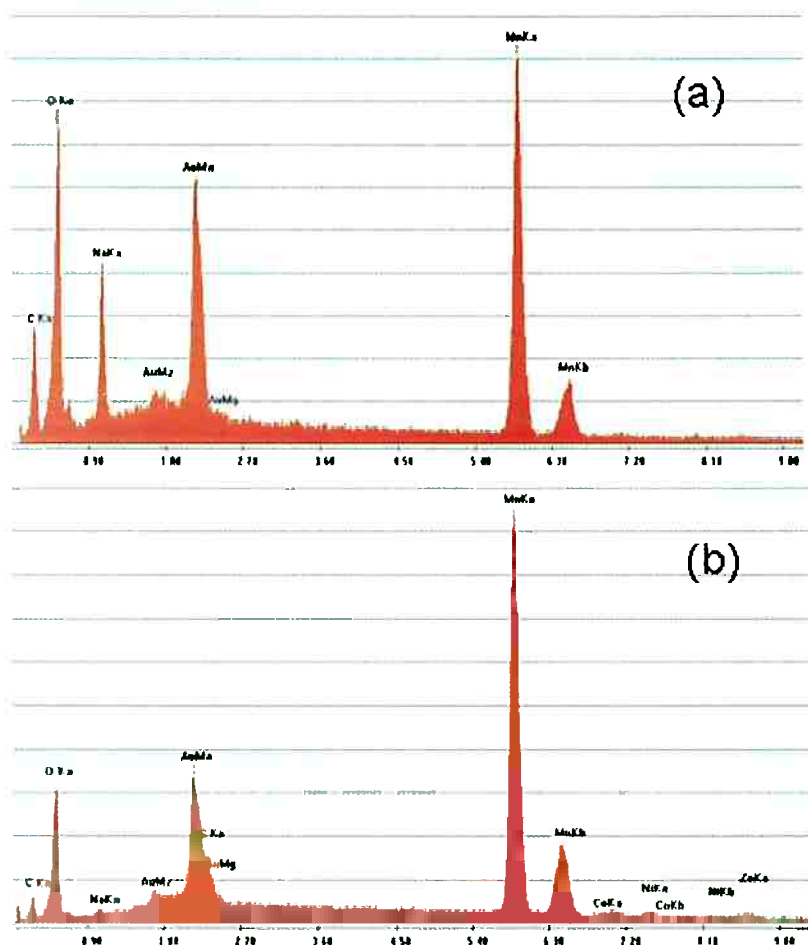


Figura 34 – Imagem de elétrons retroespalhados do detalhe do precipitado após 4 horas de agitação e aquecimento. (a) EDS da face do cristal maior. (b) EDS da face da partícula menor.

Tabela 18 – Análise química quantitativa dos espectros de EDS da figura 34.

Elemento	Cristal maior (a)		Partícula menor (b)	
	% massa	% at.	% massa	% at.
C	20,86	39,39	8,57	24,28
O	21,17	30,01	11,58	24,62
Na	11,62	11,47	0,72	1,07
Mn	46,35	19,13	69,52	43,05
S	-	-	3,29	3,49
Co	-	-	1,29	0,75
Ni	-	-	1,99	1,15
Zn	-	-	3,04	1,58

Estes dados mostram que este procedimento consegue retirar expressivas quantidades de manganês. Novamente, a presença de oxigênio, carbono e manganês sugerem que a reação de formação do oxalato de manganês ocorreu.

Porém, novamente, há formação de partícula contendo níquel, o que é indesejável. Além disso, outro metal que se pretendia recuperar na etapa subsequente, o cobalto, precipitou neste momento. Portanto, há evidências que houve sucesso na formação de oxalato de manganês, que seriam os cristais da figura 34. Junto a ele, porém, formou-se precipitado menor, que contém elementos que não se pretendia precipitar.

A solução deixada em repouso apresentou nova precipitação espontânea depois de 5 dias. Porém, a quantidade em relação ao procedimento anterior (20 minutos) foi menor. Isto confirma a hipótese que o aquecimento prolongado auxilia na velocidade de precipitação do produto da mistura de oxalato de amônio.

A figura 35 mostra a imagem do sólido gerado por precipitação espontânea. Vê-se, também, o espectro do EDS do material. A tabela 19 mostra a análise química a partir do EDS.

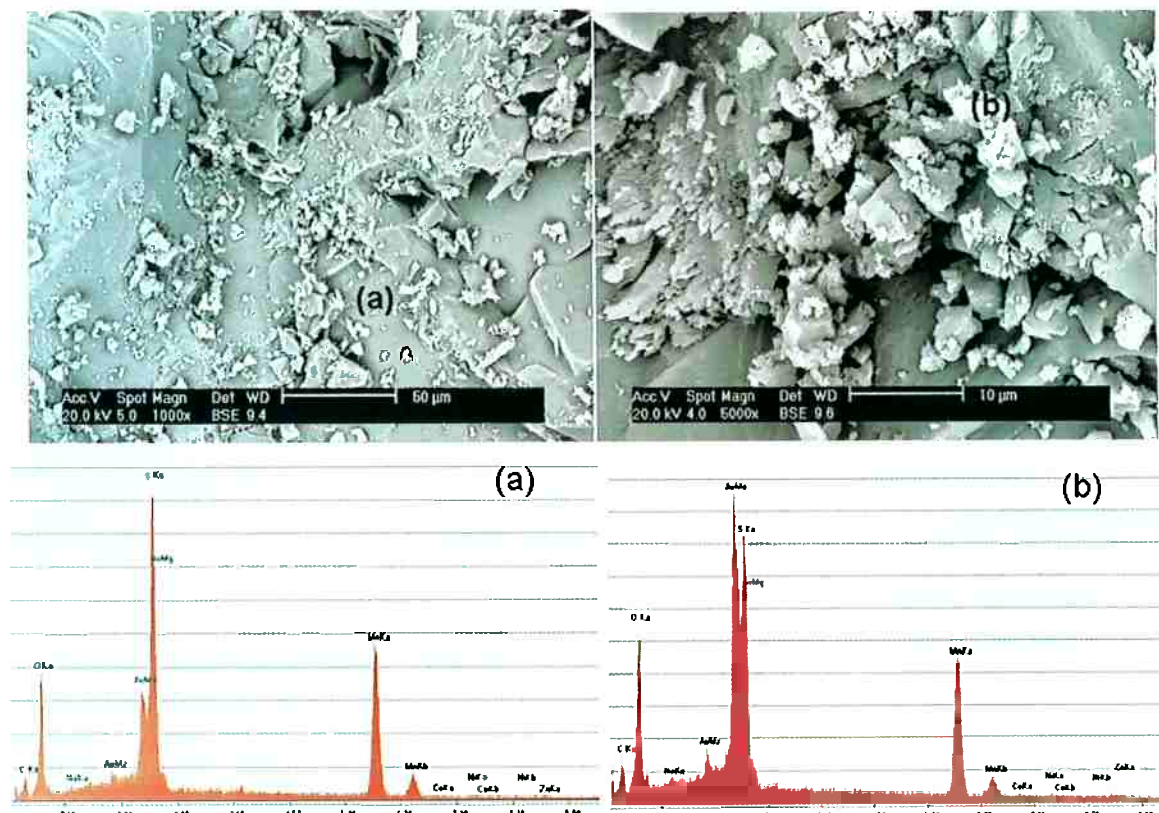


Figura 35 – Imagem de elétrons retroespalhados do material precipitado após 5 dias de repouso (geral e detalhe). (a) EDS da região lisa. (b) EDS da partícula branca menor.

Tabela 19 – Análise química quantitativa dos espectros de EDS da figura 35.

Elemento	Região lisa (a)		Partícula branca (b)	
	% massa	% at.	% massa	% at.
C	11,73	25,39	15,13	29,81
O	21,68	35,24	26,06	38,55
Na	-	-	1,03	1,06
S	23,65	19,18	19,15	14,13
Mn	40,31	19,08	34,98	15,06
Co	0,51	0,22	0,67	0,27
Ni	0,81	0,36	1,09	0,44
Zn	1,32	0,53	1,88	0,68

Novamente, o precipitado consegue retirar o manganês da solução. Porém, carrega consigo elementos de interesse para a etapa posterior, níquel e cobalto.

Por fim, após mais sete dias, ou seja, doze dias a partir da mistura, ainda houve precipitação de sólidos, apesar de em quantidade muito menor. Isso indica que o aquecimento ainda não foi suficiente para obter uma etapa que se conclua em poucos dias.

A tabela 20 mostra a análise química por fluorescência de raios-X da solução resultante da filtração.

Tabela 20 – Análise química por FRX da solução aquosa resultante.

Elemento	Concentração (%)
Na	0,01
SO ₄	19,57
K	0,06
Mn	0,22
Fe	1,07
Co	0,02
Ni	0,17
Zn	0,18
La	0,09
Nd	0,04

Verificou-se que foi removido 97,5% do manganês presente na solução lixiviada original. O percentual de remoção não foi total provavelmente por efeito de dois pontos. Primeiro, a proporção estequiométrica não foi suficiente nessas condições, ou por falta de oxidante adicionado ou pela precipitação de outros compostos. Segundo, a precipitação total ainda não se completou, mesmo passados doze dias.

O ferro não foi detectado nos precipitados nesta etapa, porém este continua presente na solução, como mostra a tabela 20.

5.6 Extração por solvente orgânico

Nesta etapa, pretende-se separar o cobalto presente na solução por meio de contatos entre a solução aquosa em estudo e uma solução orgânica. Assim, o níquel resultante estaria presente na fase aquosa, podendo ser recuperado posteriormente, com aumento de pH ou redução eletrolítica.

Existem diversos parâmetros que influenciam o rendimento e seletividade do processo de extração por solventes. Dentre todos os parâmetros, a seguir são citados aqueles que influenciam esta experiência: concentrações das diferentes espécies do sistema, variedade de metais em solução, valor do pH, relação entre os volumes das fases orgânicas e aquosas e temperatura^[33].

Os parâmetros estudados nesta etapa foram:

- pH: 3,5; 4,2; 4,5.
- Relação Aquosa/Orgânica: 1/1; 2/1; 3/1.

Na tabela 21, pode-se ver o resultado da análise química em porcentagem de massa, das soluções aquosas após os contatos com a solução de solvente orgânico Cyanex 272 e querosene, na proporção de 1 mol/L.

Tabela 21 – Análises químicas do resultado da extração por solvente orgânico Cyanex 272, dados em porcentagem de massa.

pH	Relação Aquosa/Orgânica 1/1			Relação Aquosa/Orgânica 2/1			Relação Aquosa/Orgânica 3/1			Solução Original
	3,5	4,2	4,5	3,5	4,2	4,5	3,5	4,2	4,5	
Na	0,02	0,03	0,04	0,02	0,04	0,04	0,01	0,02	0,04	0,01
SO ₄	18,9	18,5	19,0	18,2	19,2	19,0	19,2	19,5	19,1	19,6
Mn	0,92	0,99	0,50	1,34	0,53	0,82	0,74	0,60	0,79	0,22
Fe	1,04	1,05	1,08	1,17	1,05	1,09	1,08	0,89	1,04	1,07
Co	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02
Ni	0,20	0,22	0,24	0,24	0,23	0,25	0,19	0,17	0,22	0,17
Zn	0,15	0,10	0,05	0,17	0,10	0,09	0,15	0,10	0,06	0,18

Percebe-se que a comparação do valor das massas de Co e Ni da solução original com as soluções após as extrações por solvente não são

compatíveis. O valor do cobalto em solução apresenta o dobro do valor da solução original em alguns casos. Isso é improvável, pois não houve adição do metal à solução, nem mesmo foi retirada quantidade de outro elemento a ponto de fazer a massa do cobalto dobrar.

A figura 36 mostra uma curva de extração por solvente orgânico do tipo Cyanex 272, com relação A/O 1/1, porém com concentração do solvente 0,3 mol/L. Nesta curva, pode-se ver que, em valores de pH 3,5; 4,2 e 4,5 prevê-se percentual de extração do zinco da ordem de 80%, 95% e 100%, respectivamente. Portanto, na repetição da experiência, esperava-se obter extração em valores maiores que estes, pois a capacidade de extração aumenta com o aumento da concentração do extratante^[33].

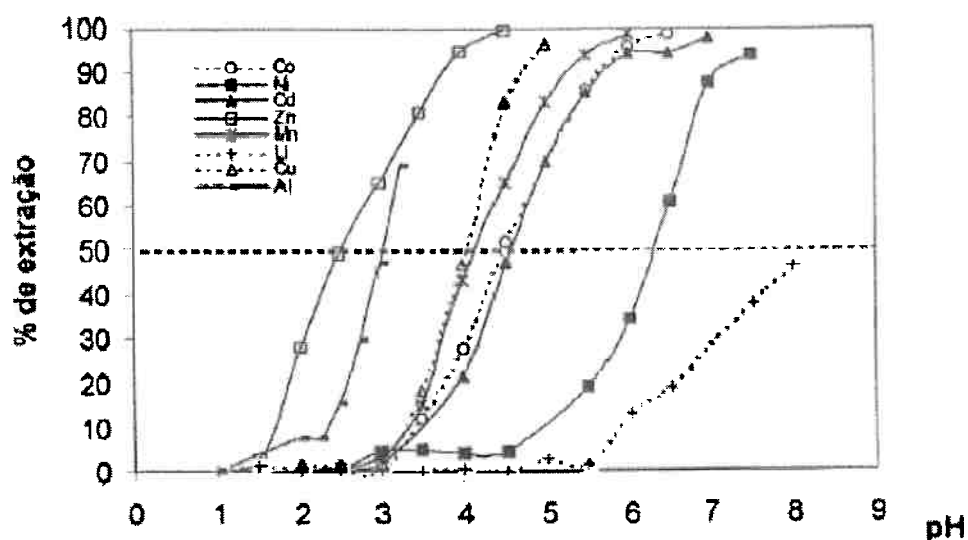


Figura 36 – Percentual de extração de metais em função do pH, utilizando Cyanex 272, com concentração do solvente 0,3 mol/L^[34].

A figura 37 mostra o percentual de extração do zinco, com relação A/O 1/1, usando Cyanex 272 como solvente orgânico com concentração 1mol/L.

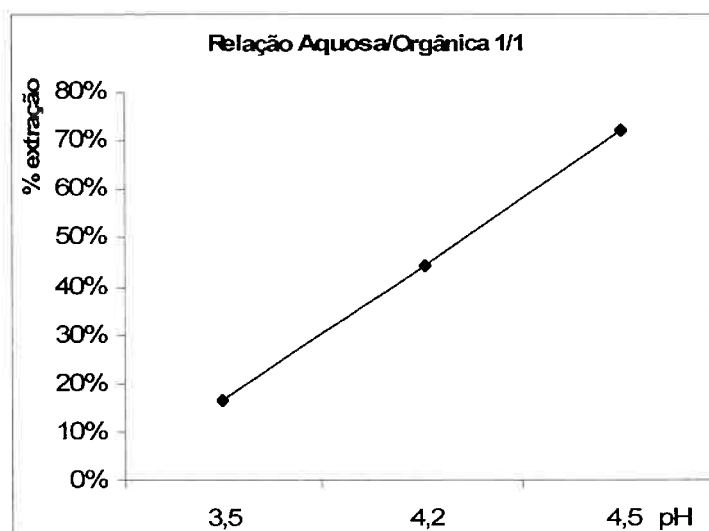


Figura 37 – Extração de zinco por solvente orgânico Cyanex 272 com concentração 1mol/L.

Assim, os valores obtidos para a extração do zinco são 17%, 44% e 72%, para os valores de pH 3,5; 4,2 e 4,5; respectivamente. Estes percentuais de extração estão muito abaixo daqueles esperados pela figura 36.

Portanto, a análise química tem deficiência de determinar valores exatos dos percentuais em massa dos metais em solução, nessas condições de trabalho. Sendo assim, é impossível calcular a porcentagem de extração correta do cobalto da solução.

Apesar de a comparação entre os resultados da extração por solvente e a solução original ser impraticável, as análises químicas das soluções após a extração por solvente são coerentes entre si. Então, é possível fazer uma comparação entre os diferentes parâmetros estudados. Essa comparação é vista nas figuras 38, 39 e 40.

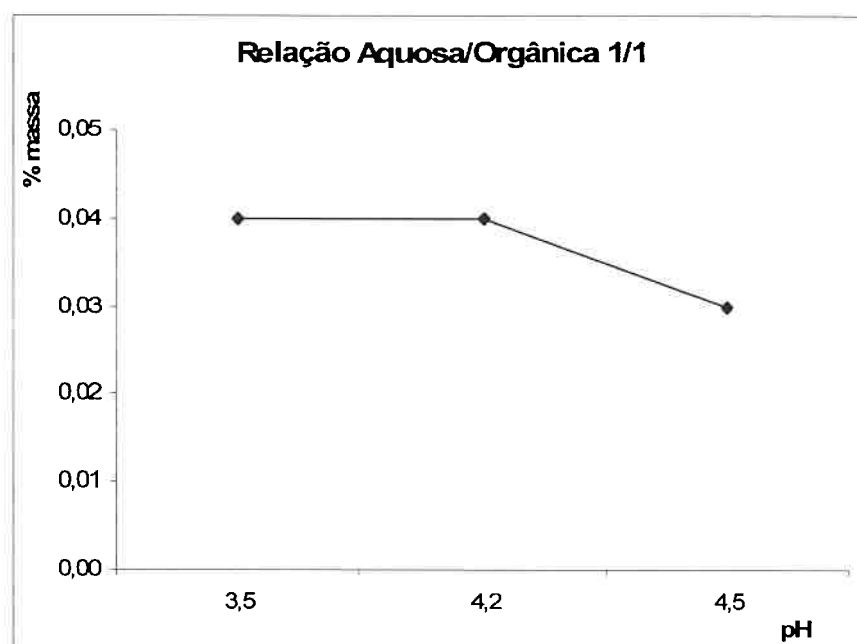


Figura 38 – Curva de extração de cobalto por solvente Cyanex 272, com relação A/O 1/1.

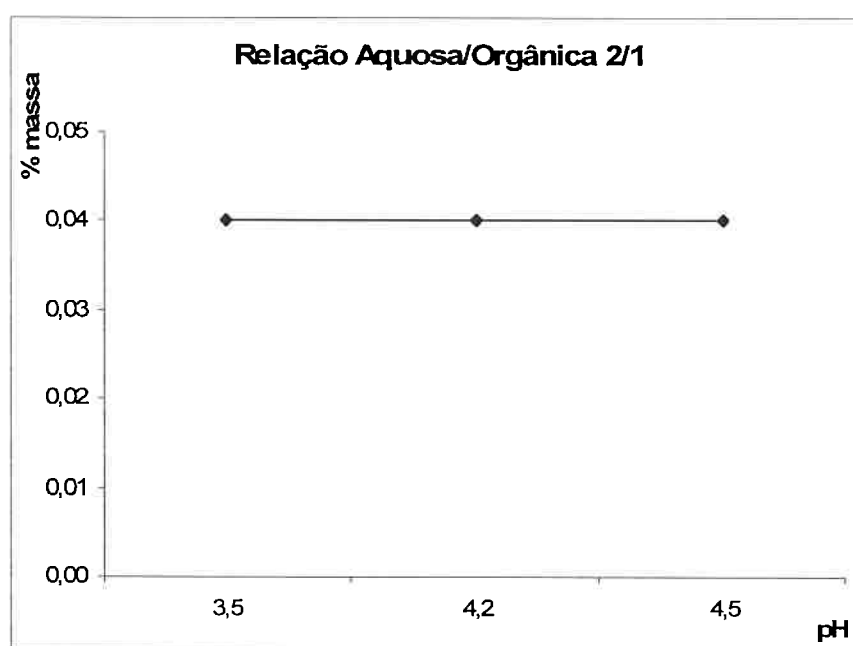


Figura 39 – Curva de extração de cobalto por solvente Cyanex 272, com relação A/O 2/1.

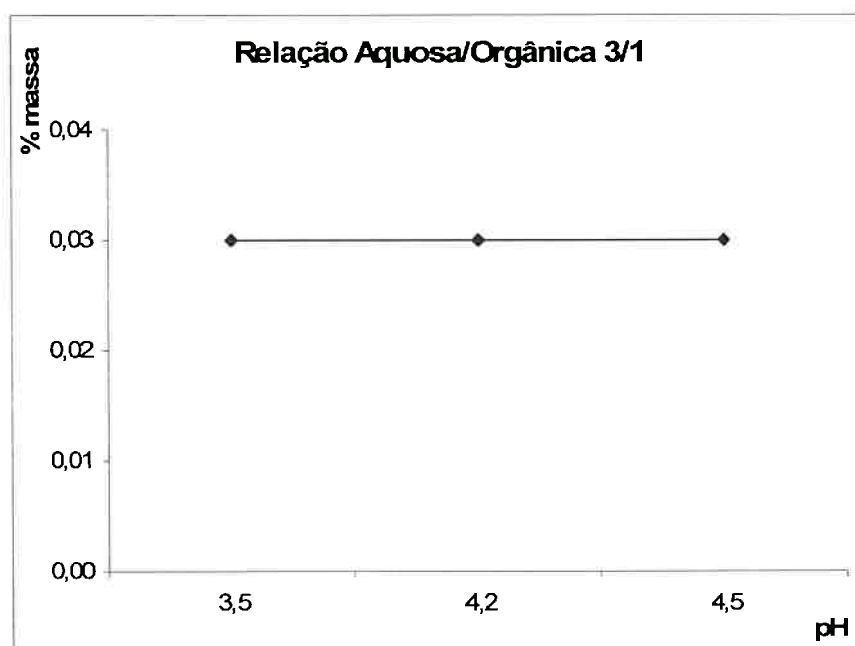


Figura 40 – Curva de extração de cobalto por solvente Cyanex 272, com relação A/O 3/1.

Como se pode ver, a relação aquosa/orgânica 1/1 apresentou uma leve tendência de maior extração à medida que o pH é aumentado. As outras relações mantêm a mesma tendência de quantidade de extração, independente do valor de pH utilizado.

Portanto, a presença de outros metais pode ter diminuído o rendimento da extração. A concentração de outras espécies metálicas na fase aquosa pode afetar significativamente o rendimento da extração, competindo com a espécie de interesse^[33].

6 Estimativa econômica dos produtos

A sequência desenvolvida neste trabalho está mostrada na figura 41, assim como um balanço de massa a partir da análise química do material original. Esse diagrama mostra as etapas e seus resultados em termos de metais que podem ser recuperados.

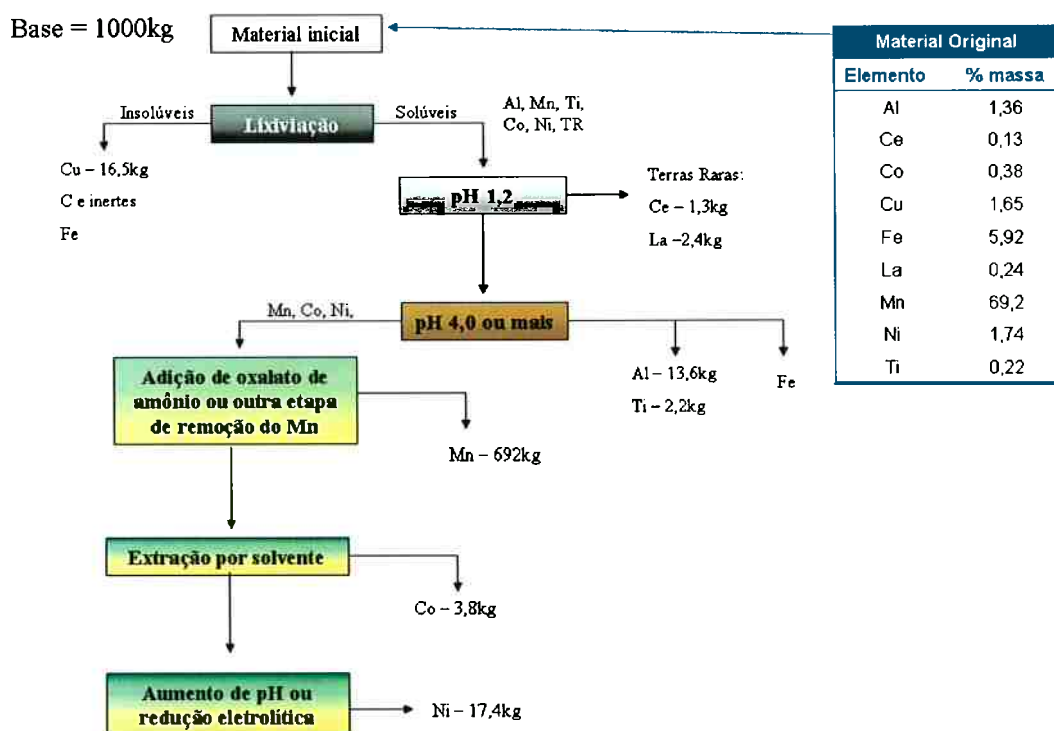


Figura 41 – Balanço de massa teórico do processo deste trabalho.

As massas calculadas partem do princípio que a eficiência do processo é 100%. Apesar de ser um resultado impossível de alcançar, pois sempre haverá perdas, é um indicativo do potencial deste procedimento.

Apesar de não ter sido possível recuperar as terras raras na etapa de aumento do pH para 1,2, por motivos de cinética de decantação, Espinosa^[31] e Bertuol^[24] obtiveram êxito nesta precipitação. Dessa forma, sugere-se um estudo para aproveitamento destes metais a partir das pilhas e baterias usadas, pois estes elementos têm alto valor comercial^[32].

Outro ponto importante é que, apesar de não ter sido obtida a conclusão esperada na separação e recuperação do níquel e cobalto, pelos motivos já citados, Takahashi^[27] obteve eficiência de 94% na extração do cobalto a partir de contato da solução lixiviada com solução orgânica, partindo de uma amostra inicial de baterias de íons de lítio. Isto indica que esta rota é viável para separação do níquel e cobalto, desde que as condições das etapas anteriores sejam alcançadas.

A tabela 22 mostra os preços dos metais presentes neste material de estudo.

Tabela 22 – Preços dos metais, em dólares americanos, e anos de cotação^[32].

Material	U\$/t	U\$/kg	Ano
Al	2.676	2,68	2007
Co	30.700	30,70	2007
Cu	6.939	6,94	2008
Mn	800	0,80	2007
Ni	24.200	24,20	2007
Ti	20.600	20,60	2007
LaO	30.000	30,00	2006
CeO	40.000	40,00	2006

Esta tabela mostra que há metais de valor entre aqueles que podem ser recuperados no processo. Destacam-se os metais Co, Ni e Ti, que alcançam valores superiores a U\$20.000,00 por tonelada. Além disso, os óxidos de terras raras têm valores superiores a U\$ 30.000,00 por tonelada.

A tabela 23 mostra os valores em U\$, calculados a partir das massas teóricas recuperadas no processo, da possível venda desses produtos obtidos.

Tabela 23 – Valores, em dólares americanos, da venda dos produtos.

Material	U\$/kg	kg	Total U\$
Al	2,68	13,60	36,39
Co	30,70	3,80	116,66
Cu	6,94	16,50	114,49
Mn	0,80	692,00	553,60
Ni	24,20	17,40	421,08
Ti	20,60	2,20	45,32
LaO	30,00	2,40	72,00
CeO	40,00	1,30	52,00
Total		749,20	1.411,55

Sendo assim, o valor obtido das vendas dos produtos, no cálculo da tabela, chega a valores próximos a U\$ 1.400,00 por tonelada de material original. Na tabela 24, há o cálculo para faturamento de 1 t de produtos produzidos por uma indústria recicladora hipotética de pilhas e baterias.

Tabela 24 – Preço médio de venda de produção de 1 tonelada.

kg	Total U\$
749,20	1.411,55
1.000,00	1.884,07

Portanto, os produtos poderiam ser vendidos a uma média de U\$ 1.884 por tonelada produzida. Como não é possível calcular os custos de produção, não se pode saber se essa atividade é lucrativa. Em geral, a indústria de reciclagem de pilhas e baterias nasce do caráter legal, como restrições de disposição destes materiais no meio ambiente. Porém, um país com legislação específica para este assunto, poderia diminuir os gastos com a reciclagem de pilhas e baterias através da venda dos produtos, que têm alto valor agregado.

7 Conclusões

Com os resultados obtidos pode-se concluir que:

1. 90,6% do material inicial foi lixiviado em ácido sulfúrico 2M, com relação sólido/líquido 1/6.
2. O Cu não foi lixiviado em solução sulfúrica e sua concentração no material insolúvel de lixiviação foi 17,5%.
3. Com o aumento do pH para valor 4,17 é possível a remoção do Al, Ti e Si da solução, nas condições da experiência.
4. Com o aumento do pH para valor 4,17 não é possível a remoção total do Fe, nas condições da experiência.
5. Com a adição de oxalato de amônio, foi possível a remoção de 97,5% do manganês presente na solução, nas condições da experiência.
6. Com a adição de oxalato de amônio, há perdas de níquel e cobalto, nas condições da experiência.
7. Não foi possível separar o cobalto do níquel usando Cyanex 272, nas condições da experiência.

8 Sugestões para trabalhos futuros

Com as observações feitas durante o trabalho, sugere-se para estudo de trabalhos futuros:

1. Estudar recuperação do titânio em pH entre 1,2 e 4.
2. Adicionar agente oxidante em solução com pH menor que 4 para precipitar hidróxido férrico ao invés de hidróxido ferroso.
3. Estudar outro método para precipitação do manganês.

9 Referências

- [1] BAIRD, C. *Química Ambiental*. Tradução de Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622p. Título Original: Environmental Chemistry.
- [2] BRAGA, B. et al. *Introdução à Engenharia Ambiental*. 1 ed. São Paulo: Prentice Hall, 2002. p.19-20.
- [3] SUBPREFEITURA LAPA. *Responsabilidade com o Futuro*. São Paulo: Rede Lapa, 2004.
- [4] SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS DO ESTADO DO PARANÁ. *Desperdício Zero*. Curitiba: SEMA, 2008.
- [5] MEDAUAR, Odete. *Coletânea de Legislação Ambiental*. 7 ed. São Paulo: Ed. Revista dos Tribunais, 2008.
- [6] BERNARDES, A.M., ESPINOSA D.C.R., TENORIO J.A.S., *Recycling of batteries: a review of current processes and technologies*. Journal of Power Sources, 2004. 130(1-2): p. 291-298.
- [7] DANIEL, S.E., PAPPIS, C.P., and VOUTSINAS, T.G. *Applying life cycle inventory to reverse supply chains: a case study of lead recovery from batteries*. Resources Conservation and Recycling, 2003. 37(4): p. 251-281.
- [8] PIETRELLI, L., et al., *Characterization and leaching of NiCd and NiMH spent batteries for the recovery of metals*. Waste Management, 2005. 25(2): p. 221-226.
- [9] ESPINOSA, D.C.R. *Reciclagem de baterias de Níquel-Cádmio*. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, 2002.
- [10] BUSNARDO, N.G., R.F. PAULINO, and J.C. AFONSO, *Recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries*. Quimica Nova, 2007. 30(4): p. 995-1000.

- [11] BENARDES, A.M., D.C.R. ESPINOSA, and J.A.S. TENORIO, *Collection and recycling of portable batteries: a worldwide overview compared to the Brazilian situation*. Journal of Power Sources, 2003. 124(2): p. 586-592.
- [12] AMBIENTEBRASIL. Disponível em <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=residuos/index.php3&conteudo=./residuos/artigos/metais.html>>. Acesso em 10 Out 2008.
- [13] ABINEE – Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica. Disponível em <<http://www.abinee.org.br/abinee/decon/decon11.htm>>. Acesso em 13 Out 2008.
- [14] AMBIENTEBRASIL. Algumas informações sobre disposição de pilhas e baterias. Disponível em <http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=residuos/index.php3&conteudo=./residuos/artigos/pilhas_luana.html> Acesso em 13 out 2008.
- [15] MMA – Ministério do Meio Ambiente – Resolução CONAMA Nº 257, de 30 de junho de 1999. Disponível em < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=257> > Acesso em 15 out 2008.
- [16] PINHEIRO PEDRO ADVOGADOS – Comentários sobre a Resolução CONAMA Nº 257. Disponível em <http://www.pinheiropedro.com.br/biblioteca/artigos_publicacoes/temas_ambientais/05_comentarios_resolucao_conama.php> Acesso em 16 out 2008.
- [17] CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente - Proposta de Resolução – Disponível em < <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/0330EB12/ResolucaoPilhasBateriasLIMPA44ctaj.pdf>> Acesso em 16 out 2008.
- [18] CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente – Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/0330EB12/ABINEETabelaComparativas.pdf>> Acesso em 16 out 2008.
- [19] PISTOIA, G; WIAUX J.P; WOLSKY, S.P. *Used Battery Collection and Recycling*. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2001.
- [20] PORTO-GONÇALVES, C. W. *O desafio ambiental*. Rio de Janeiro: Record, 2004.

- [21] LEITE, Paulo Roberto. *Logística reversa: meio ambiente e competitividade*. 1 ed. São Paulo: Prentice Hall, 2006. p 1 – 12.
- [22] LEITE, Paulo Roberto. *Canais de distribuição reversos: Logística reversa e a responsabilidade empresarial*. Revista Tecnológica. Ed Publicare. São Paulo, 2000.
- [23] CHEN, H.K., H.W. CHOU, and Y.C. CHIU, *On the modeling and solution algorithm for the reverse logistics recycling flow equilibrium problem*. Transportation Research Part C-Emerging Technologies, 2007. **15**(4): p. 218-234.
- [24] BERTUOL, D. A. *Recuperação de Níquel, Cobalto e Terras Raras de baterias de Níquel Metal Hidreto – NiMH*. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM. Porto Alegre, 2007.
- [25] CORREIA, D. C. *Reciclagem de pilhas e baterias*. Tese (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo: 2002.
- [26] MULLER, T. and B. FRIEDRICH, *Development of a recycling process for nickel-metal hydride batteries*. Journal of Power Sources, 2006. **158**(2): p. 1498-1509.
- [27] TAKAHASHI, V. C. I. *Reciclagem de baterias de íons de Li: condicionamento físico e extração do Co*. Tese (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo: 2008.
- [28] RITCEY, G.M., ASHBROOK, A.M. *Solvent extraction principles and applications to process metallurgy*. Elsevier. Amsterdam: 1984. p.5-40.
- [29] MARCUS, Y and SENGUPTA, A.K. *Ion exchange and solvent extraction*. Vol 15. Marcel Dekker. New York: 2002. p.143-195.
- [30] SWAIN, B., et al., *Separation of cobalt and lithium from mixed sulphate solution using Na-Cyanex 272*. Hydrometallurgy, 2006. **84**(3-4): p. 130-138.

- [31] ESPINOSA, D.C.R. *Reciclagem de pilhas e baterias*. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo: 2008.

- [32] USGS - Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States – Disponível em < http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/> Acesso em 04 jan 2009.

- [33] BENEDETTO, J.S. *Extração líquido-líquido*. [S.l.: s.n.], 2006

- [34] ESCOLA DE SISTEMAS MÍNERO-METALÚRGICOS – VOTORANTIM. *Curso de Formação Global – Módulo Hidrometalurgia*. [S.l.: s.n.], 2008.