

RODRIGO DE SOUZA DALTI PEREIRA

**RECUPERAÇÃO DE DIÓXIDO DE MANGANÊS A
PARTIR DE SUCATA DE PILHAS E BATERIAS**

São Paulo

2012

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

RODRIGO DE SOUZA DALTI PEREIRA

RECUPERAÇÃO DE DIÓXIDO DE MANGANÊS A PARTIR DE SUCATA DE PILHAS E BATERIAS

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

Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais

Orientadora: Prof. Dr. Denise Croce
Romano Espinosa

São Paulo

2012

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à memória da minha avó, Honória, que sempre me presenteou com sua imensa bondade e carinho.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dra. Denise Espinosa, pela orientação e incentivo no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jorge Tenório, pela atenção e por me abrir as portas do laboratório.

A meus pais, meus irmãos e minha sobrinha, pela confiança e força necessárias para que eu conquistasse essa vitória.

À minha amada Melissa, pelo amor, compreensão e pela disposição em sempre me ouvir.

A meus amigos Victor Caso, Fernando, Lucas, Paula, Alan, Ciça, Arthur, Cadu, Miss, Carol, Carla, Cacá, Landi, Bruno, Felipe e Thomas, pela companhia e apoio constantes e por terem feito da POLI uma jornada incrível.

Ao pessoal do LAREX: à Adriana, por me ajudar sempre que necessário; à Kellie, pela paciência; ao Denis, pelas dicas nos ensaios; à Vivi e Flávia, por todo o auxílio; e também a Luciana, Dani, Bia, Eduardo, Hugo, Solange, Tati, Girley e Victor.

À POLI-USP Recicla, pelo fornecimento da sucata utilizada na execução deste trabalho.

Ao técnico Reynaldo, pela execução das análises químicas.

Ao técnico Veríssimo, pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e de EDS.

Aos técnicos Gilmar, Alfredo e Danilo pela ajuda na obtenção de materiais.

E àqueles que colaboraram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

RESUMO

A quantidade crescente de equipamentos eletrônicos portáteis produzidos atualmente, bem como sua rápida obsolescência, provoca um aumento no volume de pilhas e baterias descartadas. A reciclagem possibilita a redução da quantidade de sucata disposta em aterros e a recuperação de substâncias presentes nas pilhas e baterias. Este trabalho visa a recuperação de um dos principais componentes de pilhas e baterias, o dióxido de manganês, por via hidrometalúrgica. Os materiais utilizados para esta pesquisa foram coletados no segundo semestre de 2010 nos domínios da Escola Politécnica da USP. A sucata analisada foi dividida entre pilhas originais e falsas, e a composição de ambas foi determinada. Para atingir o objetivo deste trabalho, as pilhas e baterias foram moídas e submetidas à separação magnética. A fração não magnética resultante foi lavada e posteriormente lixiviada por duas soluções diferentes: uma composta apenas por ácido sulfúrico e outra composta por ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio. Etapas de purificação, como precipitação seletiva e extração por solvente, foram realizadas com o licor de lixiviação para obter uma solução concentrada em íons manganês (II). A solução resultante foi utilizada então como eletrólito para a eletrodeposição de dióxido de manganês eletrolítico. Pôde-se concluir que as pilhas e baterias falsas apresentaram teor de chumbo dez vezes superior ao das pilhas originais. A solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio lixiviou mais manganês do que a solução contendo apenas ácido sulfúrico. Além disso, a precipitação seletiva foi considerada um método eficiente de separação química, tornando a extração por solventes uma etapa opcional. Por meio da metodologia adotada neste trabalho, foi possível recuperar dióxido de manganês eletrolítico a partir de sucata de pilhas e baterias.

Palavras-chave: Reciclagem. Pilhas e Baterias. Dióxido de manganês. Hidrometalurgia.

ABSTRACT

The growing amount of portable electronic equipments produced nowadays, as well as their quick obsolescence, increases the volume of disposed batteries. The recycling allows not only the reduction of the amount of waste sent to landfills, but also the recovery of batteries compounds. This research aims the recovery of one of the key constituents of batteries, the manganese dioxide, through a hydrometallurgical route. The source materials for this work (depleted batteries) were collected in the second semester of 2010 in the domains of Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. The analyzed waste was split into original and fake batteries, and their composition was determined. To reach the purpose of this study, the batteries were grinded and submitted to magnetic separation. The resulting non magnetic fraction was washed and then leached by two different solutions: one made of sulphuric acid, and the other one made of sulphuric acid and hydrogen peroxide. Purification steps, such as selective precipitation and solvent extraction, were made with the leaching liquor in order to obtain a solution with high concentration of manganese (II) ions. The resulting solution was then utilized as an electrolyte to the electrolytic manganese dioxide electrodeposition. It was concluded that the fake batteries showed a lead content ten times superior than the content found in the original ones. The mixed solution of sulphuric acid and hydrogen peroxide leached more manganese than the solution containing only sulphuric acid. Besides, the selective precipitation was considered an efficient method of chemical separation, making the solvent extraction an optional step. Through the methodology utilized in this research, it was possible to recover electrolytic manganese dioxide from disposed batteries.

Keywords: Recycling. Batteries. Manganese dioxide. Hydrometallurgy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Hierarquia de conceitos envolvidos na reciclagem.....	4
Figura 2 - Tempo de uso x número de recargas por semana para baterias de NiMH.....	5
Figura 3 – Volume de vendas de baterias primárias no mercado europeu ao longo dos anos.....	11
Figura 4 – Quantidade de baterias primárias recicladas na Europa em cada ano.....	11
Figura 5 – Volume de vendas de baterias de NiCd e NiMH no mercado europeu ao longo dos anos	12
Figura 6 – Quantidade de baterias secundárias recicladas na Europa em cada ano.....	12
Figura 7 – Esquema de corte transversal de pilha alcalina	13
Figura 8 – Redução dos teores de mercúrio em pilhas e baterias alcalinas....	14
Figura 9 – Esquema de seção transversal de uma pilha seca	15
Figura 10 – Corte transversal de uma bateria de NiCd	16
Figura 11 – Esquema representativo de uma bateria de chumbo ácido.....	19
Figura 12 – Esquema de corte transversal de uma pilha botão.....	20
Figura 13 – Esquema representativo dos potenciais de equilíbrio padrão das reações envolvendo o MnO_2 e o H_2O_2	25
Figura 14 – Diagrama de precipitação de hidróxidos	27

Figura 15 – Curvas de extração de metais pelo Cyanex® 272 a partir de soluções de sulfatos	29
Figura 16 – Fluxograma do processo utilizado para obtenção de dióxido de manganês eletrolítico	38
Figura 17 – Separador magnético de correia cruzada	40
Figura 18 – Espectrofotômetro de emissão óptica por indução de plasma (ICP – OES)	41
Figura 19 – Aparato experimental utilizado no ensaio de precipitação seletiva	44
Figura 20 – Tampa para béquer utilizada no ensaio de eletrodeposição	46
Figura 21 – Materiais utilizados na eletrodeposição	47
Figura 22 – Célula montada para a eletrodeposição de dióxido de manganês	47
Figura 23 – Composição do lote de sucata (em porcentagem em massa)	49
Figura 24 – Composição do montante de pilhas e baterias vendidas no mercado europeu em 2009 (em porcentagem em massa)	51
Figura 25 – Composição da amostra representativa do lote de sucata (porcentagem em massa)	52
Figura 26 – Resultado da separação granulométrica	54
Figura 27 – Resultado da separação magnética	56
Figura 28 – Concentrações de manganês e zinco fornecidas por ICP-OES e obtidas nos licores de pH de valor 4,0 a 8,0 provenientes da precipitação seletiva	68

- Figura 29** – Concentrações de níquel, cobre, cobalto e cádmio fornecidas por ICP-OES e obtidas nos licores de pH de valor 4,0 a 8,0 provenientes da precipitação seletiva 69
- Figura 30** – Anodo após eletrodeposição realizada com solução sintética 74
- Figura 31** – Anodo após eletrodeposição realizada com solução real..... 74
- Figura 32** – Imagem de elétrons retro-espalhados da superfície do anodo contendo material eletrodepositado a partir da solução sintética. Aumento de 500X 75
- Figura 33** – Espectro de EDS da superfície do anodo contendo material eletrodepositado a partir da solução sintética 75
- Figura 34** – Imagem de elétrons retro-espalhados da superfície do anodo contendo material eletrodepositado a partir da solução real. Aumento de 500X. 76
- Figura 35** – Espectros de EDS da superfície do anodo contendo material depositado a partir da solução real, correspondentes a (a) Região 1, (b) Região 2 e (c) área total da Figura 34 77
- Figura 36** – Imagem de elétrons retro-espalhados da superfície do anodo contendo material eletrodepositado a partir da solução real. Aumento de 100X. 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentrações esperadas no dióxido de manganês eletrolítico	34
Tabela 2 – Composição da sucata coletada (em porcentagem em massa)	49
Tabela 3 – Composição da sucata coletada na Escola Politécnica e do lote estudado por Espinosa	50
Tabela 4 – Composição da amostra montada	52
Tabela 5 – Balanço de massa da moagem das pilhas originais em grelha de 8 mm.....	53
Tabela 6 – Balanço de massa da moagem das pilhas originais em grelha de 3 mm.....	55
Tabela 7 – Balanço de massa da moagem das pilhas falsas em grelha de 3 mm.....	55
Tabela 8 – Composição das pilhas originais e das pilhas falsas determinada por análise química por ICP-OES (dados em porcentagem em massa)..	57
Tabela 9 – Composição das pilhas originais e de suas frações determinada por análise química por ICP-OES (dados em porcentagem em massa).....	59
Tabela 10 – Composição química das pilhas originais oriundas da sucata da Escola Politécnica em comparação com a encontrada por Espinosa	60
Tabela 11 – Resultado da análise química por ICP-OES da solução de lavagem	61
Tabela 12 – Porcentagens de lixiviação, para cada metal, obtidas pela solução de ácido sulfúrico	62

Tabela 13 – Fração solubilizada e fração de insolúveis obtidas após lixiviação com ácido sulfúrico (dados em porcentagem em massa)	62
Tabela 14 – Composição da fração insolúvel em ácido sulfúrico determinada por análise química por ICP-OES (dados em porcentagem em massa)..	63
Tabela 15 – Fração solubilizada e fração de insolúveis obtidas após lixiviação com água régia do material insolúvel em ácido sulfúrico (dados em porcentagem em massa)	63
Tabela 16 – Porcentagens de lixiviação, para cada metal, obtidas pela solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio.....	64
Tabela 17 – Fração solubilizada e fração de insolúveis obtidas após lixiviação com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (dados em porcentagem em massa).....	64
Tabela 18 – Composição da fração insolúvel em ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio determinada por análise química por ICP-OES (dados em porcentagem em massa)	65
Tabela 19 – Fração solubilizada e fração de insolúveis obtidas após lixiviação com água régia do material insolúvel em ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (dados em porcentagem em massa).....	65
Tabela 20 – Porcentagens de lixiviação, para cada metal, obtidas pelas soluções sulfúricas na ausência e na presença de peróxido de hidrogênio	67
Tabela 21 – Resultado da análise química por ICP-OES do licor de lixiviação em meio sulfúrico contendo peróxido de hidrogênio.....	71
Tabela 22 – Resultado da análise química por ICP-OES da fase aquosa obtida após extração por solvente	72
Tabela 23 – Composição calculada da solução sintética.....	73

Tabela 24 – Composição mássica determinada por análise semi-quantitativa por EDS do depósito obtido a partir da solução sintética..... 76

Tabela 25 – Composição mássica determinada por análise semi-quantitativa por EDS do depósito obtido a partir da solução real..... 78

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1	Manejo de pilhas e baterias e Programas de Reciclagem	3
2.2	Legislação.....	6
2.2.1	Diretiva Europeia 2006/66.....	6
2.2.2	Resolução CONAMA nº 401 de 2008	7
2.2.3	Instrução Normativa Nº 8, de 3 de setembro de 2012	8
2.3	Toxicidade.....	8
2.3.1	Chumbo.....	8
2.3.2	Cádmio.....	9
2.3.3	Mercúrio	9
2.3.4	Níquel.....	9
2.3.5	Zinco	10
2.3.6	Cobre	10
2.4	Tipos de Pilhas e Baterias	10
2.4.1	Pilhas alcalinas	13
2.4.2	Pilhas secas	14
2.4.3	Baterias de níquel-cádmio.....	15
2.4.4	Baterias de níquel-metal hidreto	16
2.4.5	Baterias de íons de lítio.....	17
2.4.6	Baterias de chumbo ácido.....	18
2.4.7	Pilhas botão	19
2.5	Rotas de Reciclagem	20
2.5.1	Operações unitárias de tratamento de minérios.....	20

2.5.2	Rota pirometalúrgica	21
2.5.3	Rota hidrometalúrgica	22
2.5.3.1	Lixiviação	22
2.5.3.2	Precipitação seletiva e extração por solvente	26
2.5.3.3	Eletrodeposição	30
2.6	Processos de Reciclagem	31
2.7	Dióxido de Manganês.....	33
2.7.1	Dióxido de manganês químico	33
2.7.2	Dióxido de manganês eletrolítico	33
2.7.2.1	Impurezas	34
2.7.2.2	Tipos de anodos	35
3	OBJETIVO	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1	Obtenção das amostras	39
4.2	Caracterização	41
4.3	Lavagem	42
4.4	Lixiviação em ácido sulfúrico	42
4.4.1	Lixiviação sem presença de peróxido	42
4.4.2	Lixiviação com presença de peróxido	43
4.5	Precipitação seletiva	43
4.6	Extração por solvente	45
4.7	Eletrodeposição de dióxido de manganês	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	Composição do lote de pilhas e baterias	49
5.2	Moagem.....	53
5.2.1	Moagem em grelha de 8 mm	53

5.2.2	Separação granulométrica	53
5.2.3	Moagem em grelha de 3 mm	54
5.3	Separação magnética.....	55
5.4	Caracterização.....	57
5.4.1	Pilhas originais e pilhas falsas	57
5.4.2	Pilhas originais e suas frações	58
5.5	Lavagem.....	61
5.6	Lixiviação em ácido sulfúrico	62
5.6.1	Lixiviação sem presença de peróxido	62
5.6.2	Lixiviação com presença de peróxido	64
5.6.3	Comparação das porcentagens lixiviadas por cada solução.....	66
5.7	Precipitação seletiva	68
5.8	Extração por solvente	70
5.9	Eletrodeposição de dióxido de manganês	73
5.9.1	Preparação da solução sintética	73
5.9.2	Análise do material eletrodepositado	73
6	CONCLUSÕES	80
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da tecnologia, produz-se um número cada vez maior de equipamentos eletrônicos portáteis, como telefones celulares, telefones sem fio, notebooks, relógios, lanternas, ferramentas elétricas, câmeras fotográficas, filmadoras, equipamentos médicos e brinquedos. Em 2010, no Brasil, a produção de celulares foi de 61 milhões de unidades e a de notebooks, de 7,15 milhões de unidades, segundo a ABINEE (Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica ^[1]). Os dispositivos eletrônicos portáteis requerem pilhas e baterias, as quais fornecem a energia necessária para que possam executar suas funções. Consequentemente, há um aumento da quantidade de pilhas e baterias usadas que são descartadas quando alcançam o final de sua vida útil.

Além da crescente produção de dispositivos eletro-eletrônicos, a obsolescência dos dispositivos aumenta o volume de pilhas e baterias descartadas. Novos modelos de equipamentos eletrônicos são lançados periodicamente no mercado e oferecem ao consumidor a opção de utilização de novas funções, *designs* mais modernos, maior velocidade de navegação e materiais mais leves. Os consumidores, ávidos por inovações, acabam descartando os produtos que possuem, em perfeito estado de funcionamento, para adquirir os novos. Os produtos considerados “antigos” são descartados, juntamente com as pilhas e baterias contidas em seu interior.

As pilhas e baterias contêm metais e substâncias nocivas ao meio ambiente e ao ser humano, como chumbo, cádmio, mercúrio, hidróxido de potássio e cloreto de amônio. Entretanto, as pilhas e baterias são descartadas normalmente de maneira indevida junto com o lixo doméstico comum (plásticos, papéis e matéria orgânica) e é destinada, desse modo, a aterros sanitários e vazadouros a céu aberto, podendo contaminar o solo, lençóis freáticos e cursos de água próximos, ou a incineradores, por meio dos quais metais são eliminados na atmosfera e cinzas com metais podem ser lixiviadas.

Dados fornecidos pela EPBA (*European Portable Battery Association*) mostram que, só em 2009, foram colocadas mais de 5 bilhões de pilhas e baterias apenas no mercado europeu ^[2]. Embora a quantidade de pilhas e baterias produzidas a cada

ano seja significativamente elevada, não há um processo que sozinho consiga reciclar todos os tipos de pilhas e baterias.

Por meio da reciclagem, não só se reduz a quantidade dessa sucata enviada a aterros e lixões, diminuindo a possibilidade de contaminação, como também diminuem-se a utilização de recursos naturais, o desperdício de matéria-prima na produção de novos materiais e o consumo de energia, já que além da reciclagem promover a recuperação de metais e compostos presentes nas pilhas e baterias, a produção secundária de materiais utiliza menos energia que a produção primária.

Os objetivos deste Trabalho de Formatura são a análise da composição de um lote de pilhas e baterias exauridas fornecido pelo programa Poli USP Recicla ^[3], e o estudo da recuperação de dióxido de manganês eletrolítico a partir da sucata coletada, por meio de hidrometalurgia. A reciclagem do dióxido de manganês torna-se importante pelo fato de que essa substância é um dos principais componentes utilizados na fabricação de novas pilhas e baterias.

Neste trabalho, foram realizadas primeiramente a análise da composição, a moagem e a separação magnética da sucata fornecida. Na rota hidrometalúrgica adotada, a fração não magnética das pilhas e baterias cominuídas foi lixiviada e o licor resultante foi submetido a etapas de purificação, como precipitação seletiva e extração por solvente, a fim de tornar a solução resultante rica em íons manganosos. Com essa solução, foi realizado então o ensaio de eletrodeposição, com o intuito de se recuperar finalmente o dióxido de manganês eletrolítico.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Manejo de pilhas e baterias e Programas de Reciclagem

O volume crescente de equipamentos eletrônicos portáteis desenvolvidos atualmente, somado com a sua rápida obsolescência, traz consigo o aumento no volume de sucata de pilhas e baterias. Geralmente, essa sucata possui como destinação final os aterros sanitários, os lixões e os incineradores. Em Portugal, por exemplo, aproximadamente 65% das pilhas e baterias coletadas em 2005 eram dispostas em aterros e 20% incinerados, o que mostra que a principal destinação dessa sucata eletrônica nesse país europeu ainda é o aterro sanitário ^[4].

Com a finalidade de se determinar o teor de metais perigosos lixiviados de pilhas e baterias presentes no lixo, testes de lixiviação em lisímetros contendo amostras de solo de aterros sanitários foram realizados por Karnchanawong *et al* ^[5]. Os metais perigosos identificados no chorume dos aterros foram: Cd, Zn, Cu, Pb, Cr e Hg. As concentrações médias de Hg nos lisímetros utilizados na pesquisa são superiores a dez vezes a concentração máxima padrão permitida em águas subterrâneas (0,01 mg.L⁻¹). Os resultados mostram que uma quantidade maior de metais é lixiviada a baixos valores de pHs (potenciais hidrogeniônicos) do que em altos valores, e que a disposição em aterros de pilhas e baterias usadas podem aumentar a concentração de metais perigosos no chorume do aterro.

A exposição humana a metais perigosos oriundos de resíduos eletro-eletrônicos foi estudada por Wang *et al*. ^[6]. Através da coleta de fios de cabelo, determinou-se o teor de metais perigosos ao qual pessoas que vivem próximas à região de descarte desses resíduos estão expostas. Os pesquisadores verificaram que os elementos encontrados, em ordem decrescente de quantidade, foram: Pb > Cu >> Mn > Ba > Cr > Ni > Cd > As > V. Pode-se destacar que, dentre esses metais, estão presentes na sucata de pilhas e baterias: Pb, Mn, Ni e Cd. Observou-se também que os metais Cd, Pb e Cu apresentaram-se em concentrações muito maiores que as encontradas nos fios de cabelo analisados em áreas comuns.

No que diz respeito ao reuso de pilhas e baterias, Schneider *et al.* [7] determinaram a capacidade energética de pilhas e baterias descartadas e verificaram que 37% delas ainda poderiam ser reutilizadas. Os pesquisadores propuseram uma hierarquia de conceitos e processos envolvidos no uso e na reciclagem de pilhas de modo a contribuir ao desenvolvimento sustentável. A pirâmide representativa desta hierarquia está na Figura 1 [7].

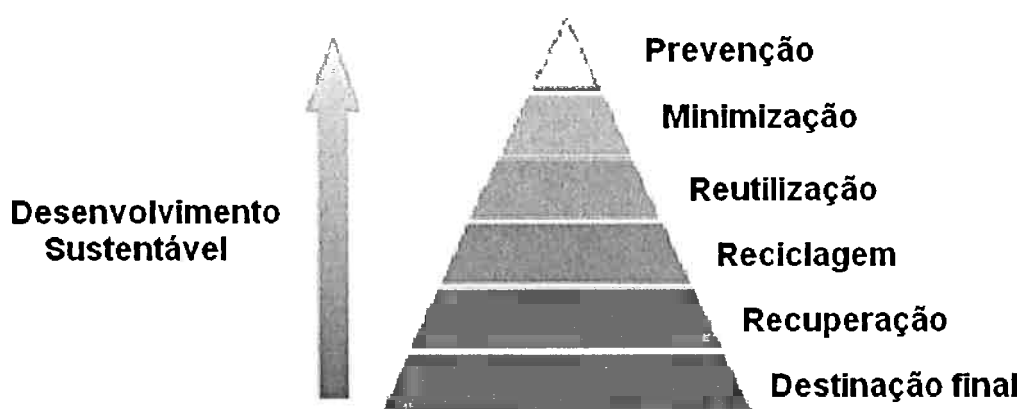


Figura 1 – Hierarquia de conceitos envolvidos na reciclagem [7]

A prevenção está ligada a usar a pilha apropriadamente e carregá-la de modo correto, quando ela for do tipo recarregável. Isto aumenta a quantidade de energia armazenada e utilizada durante os ciclos de carga e descarga. A minimização de baterias descartadas diz respeito a utilizá-las racionalmente, por exemplo, mantendo os aparelhos desligados quando não estão sendo usados. Quando as pilhas e baterias não puderem ser mais aproveitadas, deve-se então promover a reciclagem e a recuperação dos metais nelas presentes, seguidas da disposição final correta dos materiais que as compõem [7].

Como se pode observar na Figura 2, a recarga de pilhas e baterias secundárias, quando feita de modo correto, aumenta a vida útil das mesmas, podendo, dessa maneira, causar a diminuição do montante de pilhas e baterias descartadas [7].

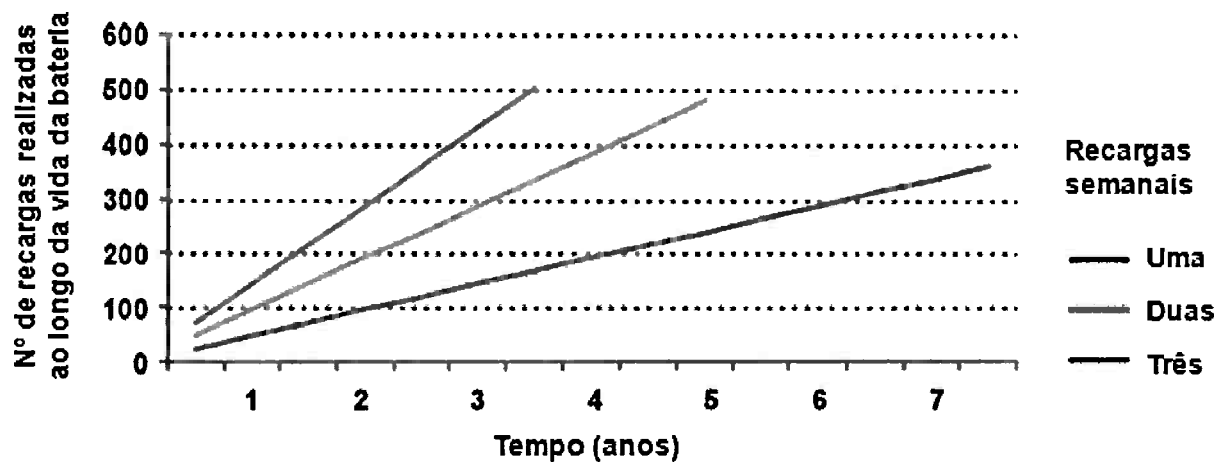


Figura 2 - Tempo de uso x número de recargas por semana para baterias de NiMH (adaptado de ^[7])

No Brasil, ainda não há um processo consolidado sobre como tratar as baterias. Há uma empresa que recicla as baterias, recebendo cerca de 200 m³ delas por mês. As baterias têm suas capas removidas e queimadas. São obtidos no processo sais e óxidos metálicos que são destinados a indústria de refratários, vidros, tintas e cerâmicas ^[7].

Silveira *et al.* ^[8] discutem em seu artigo de revisão os programas de reciclagem de telefones celulares disponíveis nos Estados Unidos, comparando-os com os disponíveis no Brasil, e sugerem possíveis alternativas de reciclagem para o Brasil, analisando o panorama atual deste país. Os pesquisadores mostram que o sistema de reciclagem nos EUA é baseado financeiramente na revenda de celulares remodelados e materiais reciclados para países em desenvolvimento. Nos EUA, não há legislação nacional sobre o gerenciamento de REEE (resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos), embora alguns estados possuam sua própria legislação. Entretanto, o sistema de coleta de celulares, pilhas e baterias descartadas é mais amplamente divulgado que no Brasil: por exemplo, a organização *Call2Recycle* ^[9] exibe em seu site cerca de 30.000 pontos de coleta no país norte-americano.

Enquanto nos EUA a Motorola está pondo em prática o programa “Corrida para Reciclar” (“*Race to Recycle*”), no qual estudantes são incentivados a coletar celulares nas regiões onde habitam e enviá-los a agências de reciclagem da Motorola em troca de benefícios às escolas, no Brasil a Motorola promove o ECOMOTO, um programa de coleta de baterias e celulares usados desconhecido

por muitos consumidores e no qual os usuários podem devolver seus celulares a centros de assistência técnica da Motorola. A participação da Nokia na reciclagem consiste apenas na disponibilização de poucos pontos de coleta em alguns estados brasileiros. Empresas como Samsung, LG e Sony Ericsson ainda não fornecem opções de reciclagem no Brasil ^[8].

Quanto às empresas de telefonia, a Vivo, a Claro e a Tim começaram há pouco seus programas de reciclagem. Os pontos de coleta fornecidos por estas empresas se encontram, entretanto, somente em alguns locais das maiores cidades do país. Em 2009, a Tim realizou uma parceria com o Banco Real, atualmente Banco Santander, e criou o programa "Papa-pilhas", no qual pontos de coleta de pilhas, baterias, celulares e equipamentos eletrônicos são disponibilizados nas unidades do banco. Infelizmente, o público acredita que tal programa é destinado apenas a pilhas e baterias ^[8].

Silveira *et al.* ^[8] sugerem para o Brasil um sistema de reciclagem no qual uma taxa é cobrada dos distribuidores e varejistas que, por sua vez, cobrarão uma quantia dos consumidores no momento da compra do celular. O dinheiro recolhido por essa tributação é destinado à coleta, transporte e processos de reciclagem. Parte da taxa retorna ao cliente quando este devolve o celular usado, consistindo, assim, em um estímulo motivacional e financeiro ao consumidor.

2.2 Legislação

2.2.1 Diretiva Europeia 2006/66

A Diretiva Europeia EC 2006/66 é a atual legislação europeia sobre pilhas e baterias. Ela engloba todos os tipos de pilhas e baterias considerando seus diversos tamanhos, massas, composições e usos ^[10].

A diretiva proíbe que sejam colocadas no mercado pilhas e baterias contendo teores acima de 0,0005% (5 ppm) de mercúrio, de 0,002% (20 ppm) de cádmio e de 0,004% (40 ppm) de chumbo, e determina as seguintes metas de coleta aos Estados-Membros: 25% até setembro de 2012 e 45% até setembro de 2016 ^[10].

Há a obrigação de haver pontos de coleta onde os consumidores podem descartar as pilhas e baterias usadas sem que haja obrigação de pagar taxa ou comprar uma nova bateria. Os fabricantes desses produtos não podem se recusar a aceitar a devolução das pilhas e baterias usadas, e os aparelhos que utilizem esses dispositivos devem conter instruções que mostrem de que modos as pilhas e baterias podem ser removidas de forma segura ^[10].

Os processos de reciclagem nos Estados-Membros devem alcançar os seguintes objetivos ^[10]:

- Reciclagem de 65% do conteúdo das baterias de chumbo ácido, visando a maior recuperação possível de chumbo;
- Reciclagem de 75% do conteúdo das baterias de níquel-cádmio, visando a maior recuperação possível de cádmio;
- Reciclagem de 50% do conteúdo das outras pilhas e baterias descartadas.

2.2.2 Resolução CONAMA n° 401 de 2008

A resolução CONAMA n° 401 de 2008 estabelece os teores máximos de chumbo, cádmio e mercúrio permitidos para pilhas e baterias comercializadas no Brasil e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado ^[11]. Assim, como a Diretiva Europeia 2006/66/EC, a resolução tem como objetivo minimizar os impactos causados pela disposição incorreta desses produtos.

A resolução institui aos fabricantes nacionais e importadores de pilhas e baterias o dever de apresentarem ao órgão ambiental competente um plano de gerenciamento que envolva a destinação correta desses produtos. Os fabricantes e os estabelecimentos que comercializam tais produtos devem receber dos consumidores as pilhas e baterias coletadas por meio da instalação de pontos de recolhimento. A resolução proíbe não só a disposição das pilhas e baterias em aterros não licenciados e em corpos d'água, como também a queima a céu aberto ou incineração em instalações não licenciadas ^[11].

Além disso, teores máximos dos metais perigosos são estabelecidos para as pilhas e baterias secas e alcalinas comercializadas, fabricadas no Brasil ou importadas ^[11]. Esses teores são:

- 0,0005% (5 ppm) em massa de mercúrio;
- 0,002% (20 ppm) em massa de cádmio;
- 0,1% em massa de chumbo.

Pode-se observar que os teores máximos de mercúrio e cádmio são os mesmos estabelecidos na Diretiva Europeia.

2.2.3 Instrução Normativa Nº 8, de 3 de setembro de 2012

A Instrução Normativa nº 8, de 3 de setembro de 2012, do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, impõe que fabricantes nacionais e importadores de pilhas e baterias devam emitir um laudo com características físicas e químicas contendo a composição química das mesmas, quando os sistemas eletroquímicos forem de zinco-manganês, alcalino-manganês e chumbo-ácido. Além disso, sempre que o produto apresentar alteração técnica, um novo laudo deve ser gerado. O laudo deve apresentar os teores de metais perigosos contidos nas pilhas e baterias: devem ser fornecidos os teores de mercúrio, cádmio e chumbo quando os sistemas eletroquímicos forem de zinco-manganês e alcalino manganês; e os teores de mercúrio e cádmio, quando forem de chumbo-ácido ^[12].

A Instrução Normativa estabelece também que os importadores têm a obrigação legal de afixar nas pilhas e baterias, antes de sua comercialização, informações como riscos à saúde humana e ao ambiente e necessidade de devolvê-las ao revendedor ou à rede de assistência técnica autorizada ^[12].

2.3 Toxicidade

2.3.1 Chumbo

O chumbo é um metal perigoso por seu efeito bioacumulativo no organismo humano. Ele pode causar, em crianças, danos no sistema nervoso, desordens comportamentais, dores de cabeça, retardação do crescimento e problemas

auditivos e, em adultos, problemas de fertilidade, hipertensão, problemas de concentração e de memória e dores musculares ^[13].

2.3.2 Cádmio

O cádmio é um elemento carcinogênico e provoca problemas nos rins, fígado, pulmão, sistema imunológico, sangue, sistema nervoso e sistema reprodutor, além de causar redução no peso do feto e má formação do esqueleto ^[13].

A concentração de referência de cádmio na água potável é 0,0005 mg por quilograma por dia ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$) e na comida é 0,001 $\text{mg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$. A concentração de referência é uma estimativa da concentração máxima a que o homem pode estar exposto diariamente sem que sofra riscos à saúde. Quando a concentração estiver acima do valor de referência, o ser humano pode vir a sofrer tais riscos ^[13].

2.3.3 Mercúrio

Embora não provoque câncer, a exposição a altos níveis de mercúrio pode causar danos ao cérebro, coração, rins, fígado e ao sistema imunológico, além de insônia. Quando é lançado no solo ou na água, o mercúrio se transforma no composto metilmercúrio e é através deste composto que este metal perigoso se bioacumula em peixes e percorre a cadeia alimentar até chegar nos humanos ^[13].

2.3.4 Níquel

Os efeitos à saúde humana causados pelo níquel são reações alérgicas (coceira, dermatites, asma), infartos em crianças, câncer de pulmão e dores estomacais. A ocorrência de câncer de pulmão foi verificada em trabalhadores que estavam expostos a concentrações do metal maiores que 1 mg por metro cúbico de ar quando o níquel se apresentou na forma de compostos facilmente dissolvidos em

água ou 10 mg por metro cúbico de ar quando o níquel estava na forma de compostos considerados difíceis de serem dissolvidos ^[14].

2.3.5 Zinco

A ingestão de zinco durante vários meses pode provocar anemia, danos ao pâncreas e redução nos níveis do chamado colesterol bom. Para causar danos à saúde, a quantidade ingerida de zinco deve ser superior à quantidade permitida: 15 mg por dia para homens e 12 mg por dia para mulheres ^[14].

2.3.6 Cobre

A exposição ao cobre por longos períodos de tempo pode causar irritações no nariz, boca e olhos, dores de cabeça, náuseas, diarreia, problemas nos rins e no fígado e pode levar até a morte. Entretanto, o cobre não é um agente carcinogênico ^[14].

2.4 Tipos de Pilhas e Baterias

Os tipos de pilhas e baterias utilizados atualmente são: pilhas e baterias alcalinas, secas, baterias de níquel-metal-hidreto (NiMH), de níquel-cádmio (NiCd), de íons de lítio, baterias seladas de chumbo ácido e pilhas botão.

As pilhas e baterias alcalinas, juntamente com as secas, são baterias primárias, ou seja, são não-recarregáveis. As pilhas alcalinas são menos agressivas do ponto de vista ambiental do que as pilhas secas, porque apresentam um tempo de vida útil maior e são praticamente livres de mercúrio, cádmio e chumbo ^[15]. Por esses motivos, as pilhas e baterias alcalinas vêm substituindo as pilhas e baterias secas, como pode ser visto na Figura 3 ^[2]. A partir de 1999, o volume vendido das alcalinas cresceu enquanto que o volume vendido das pilhas secas diminuiu.

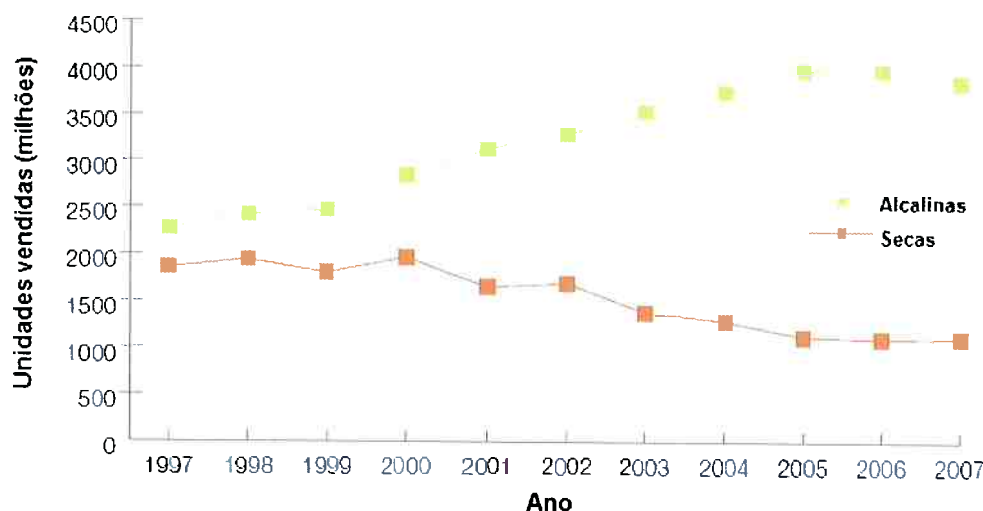


Figura 3 – Volume de vendas de baterias primárias no mercado europeu ao longo dos anos ^[2]

Dados fornecidos pela EBRA (*European Battery Recycling Association*) à EPBA mostram que a quantidade de pilhas e baterias primárias recicladas, na Europa, é crescente ao longo dos anos. Esse crescimento pode ser verificado na Figura 4 ^[2].

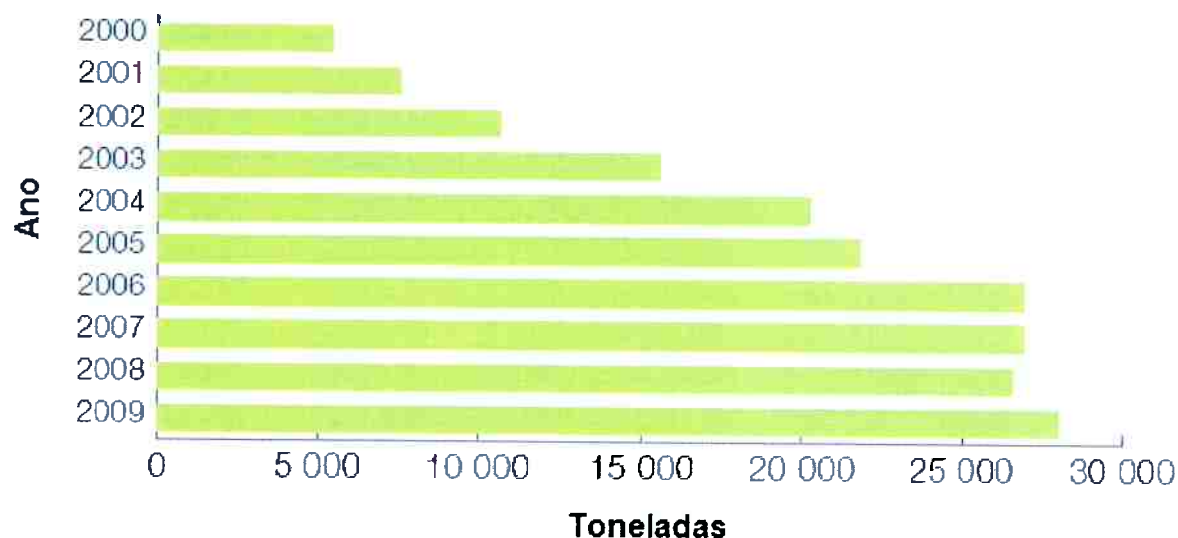


Figura 4 – Quantidade de baterias primárias recicladas na Europa em cada ano ^[2]

As baterias de NiCd, de NiMH e as de íons de lítio consistem em baterias secundárias, ou seja, recarregáveis. Por causa da presença do metal perigoso cádmio, as baterias de NiCd, presentes em quase todos os celulares produzidos até a década de 1990, foram substituídas por baterias ecologicamente mais corretas, como as de NiMH e as de íons de lítio. Como pode ser observado na Figura 5 ^[2], a

partir de 2001, a quantidade crescente de baterias de NiMH ultrapassou a quantidade correspondente às baterias de NiCd, cuja venda no mercado europeu diminuiu consideravelmente em relação a imposições ditadas pela Diretiva Europeia 2006/66/EC relativas ao cádmio. Não foram encontrados dados referentes à realidade brasileira, entretanto acredita-se que, no Brasil, a substituição das baterias de NiCd possa demorar mais para acontecer.

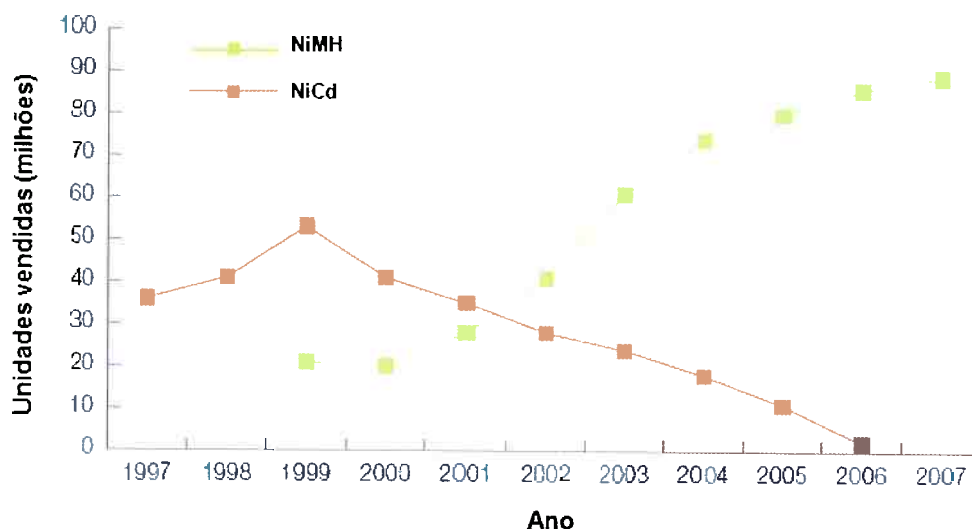


Figura 5 – Volume de vendas de baterias de NiCd e NiMH no mercado europeu ao longo dos anos ^[2]

Houve também um crescimento na quantidade de baterias secundárias recicladas nos últimos anos ^[2]. Como pode ser observado na Figura 6 ^[2], a quantidade das baterias recicladas dobrou de 2003 para 2004, manteve-se praticamente constante até 2007 e, a partir deste ano, volta a crescer.

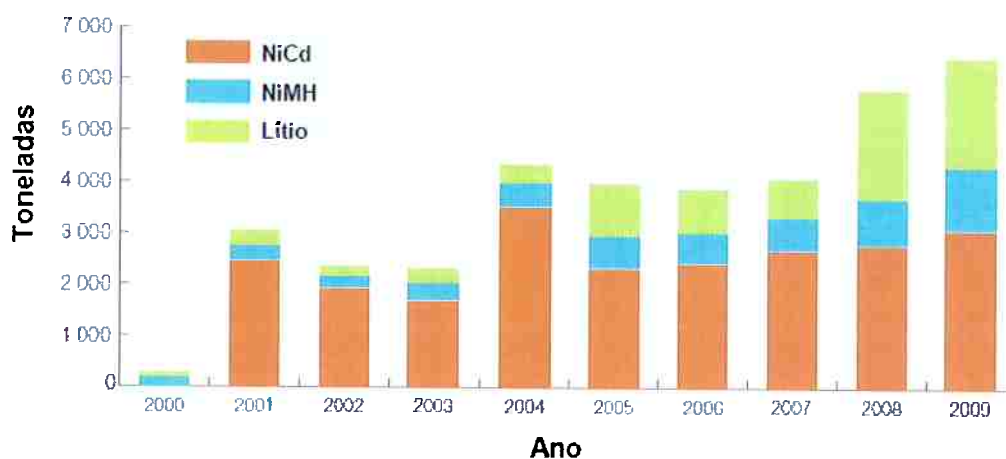


Figura 6 – Quantidade de baterias secundárias recicladas na Europa em cada ano ^[2]

2.4.1 Pilhas alcalinas

As pilhas alcalinas são compostas por um anodo de zinco em pó, um catodo de dióxido de manganês com grafite e uma solução de hidróxido de potássio (eletrólito). O grafite é adicionado para melhorar a condutividade elétrica. Os eletrodos são envolvidos por uma carcaça de aço e as extremidades da pilha são cobertas por aço galvanizado. Para separar o catodo e o anodo da solução de eletrólito, é usado um separador feito de papel ^[16]. O interior de uma pilha alcalina pode ser visto na Figura 7 ^[17].

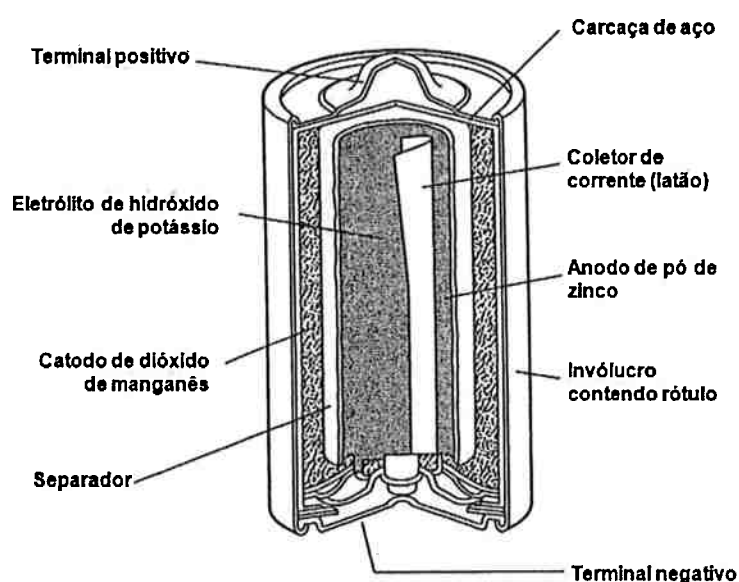


Figura 7 – Esquema de corte transversal de pilha alcalina ^[17]

Desde que foram criadas no início dos anos 1960, as pilhas alcalinas vêm sendo modificadas para melhorar seu desempenho. A mudança mais significativa foi a redução gradual do teor de mercúrio no anodo ^[4]. Essa redução pode ser vista na Figura 8 ^[2].

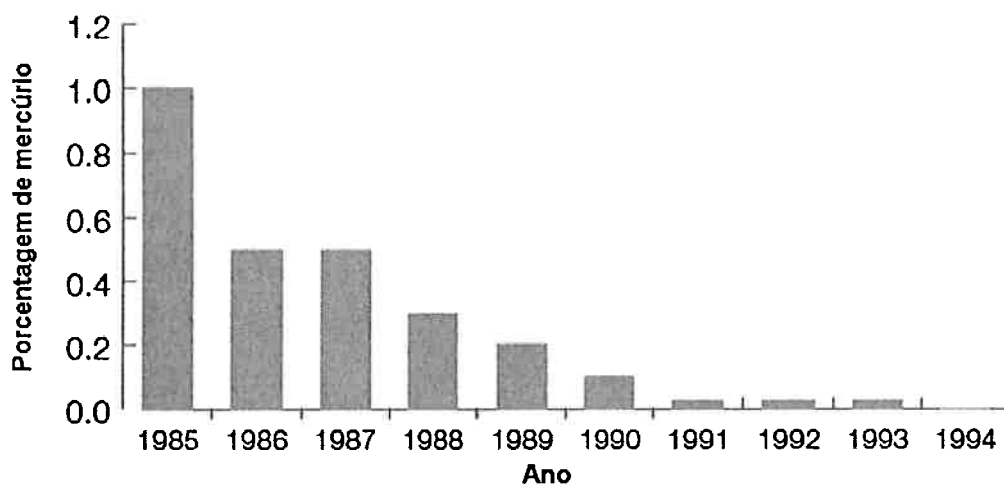
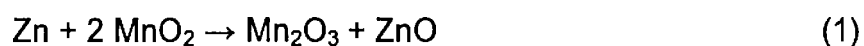


Figura 8 – Redução dos teores de mercúrio em pilhas e baterias alcalinas ^[2]

Além dos metais perigosos mercúrio e chumbo, usados respectivamente para inibir a corrosão e melhorar a conformabilidade do material, o eletrólito tóxico também pode causar danos ao meio ambiente. O efeito do hidróxido de potássio no ambiente é agravado pelo tempo conforme sua liberação por meio da corrosão gradual da carcaça da pilha ^[4].

O zinco do anodo é utilizado na pilha em forma de pó para que haja uma distribuição de fases sólida e líquida mais homogênea e uma maior área de superfície para a ocorrência da reação. O dióxido de manganês do catodo não é oriundo de minério e é produzido eletroliticamente, pois desse modo possui maior teor de manganês, maior reatividade e maior pureza. Os teores de zinco e de manganês no pó estão, respectivamente, entre 12 – 28% e 26 – 45% ^[16].

A reação química de descarga pode ser representada pela Equação 1 ^[16].



2.4.2 Pilhas secas

As pilhas secas, também denominadas "pilhas de zinco-carbono (Zn-C)", são constituídas por um anodo de zinco, um catodo de dióxido de manganês e uma solução de cloreto de amônio e/ou cloreto de zinco dissolvido em água como eletrólito. Com a finalidade de se melhorar a condutividade da pilha e reter umidade,

o dióxido de manganês é misturado com carbono ^[16]. A Figura 9 ^[18] mostra um diagrama esquemático do interior deste tipo de bateria.

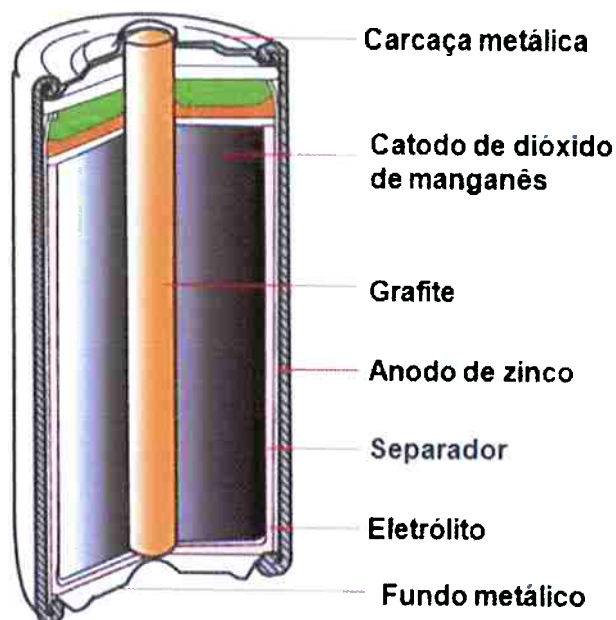


Figura 9 – Esquema de seção transversal de uma pilha seca ^[18]

As pilhas secas são compostas de aproximadamente 20% Mn, 20% Zn, materiais magnéticos e menores porcentagens de carbono, plástico e eletrólito. As pilhas secas usadas contêm não só Zn, MnO_2 como também ZnO e Mn_2O_3 , produzidos pela reação de descarga ^[18]. Esta reação é igual à reação de descarga das pilhas alcalinas e pode ser, então, representada pela Equação 1 ^[16].

2.4.3 Baterias de níquel-cádmio

As baterias de níquel-cádmio (NiCd) são um tipo de bateria recarregável (bateria secundária) que utiliza oxi-hidróxido de níquel e cádmio metálico como catodo e anodo, respectivamente ^[5]. A composição destas baterias encontrada por Vassura *et al.* ^[19] foi: 40% Fe, 22% Ni, 15% Cd, 5% plástico, 2% KOH e 16% de outras substâncias.

Um esquema do corte transversal da bateria de NiCd está mostrado na Figura 10 ^[17].

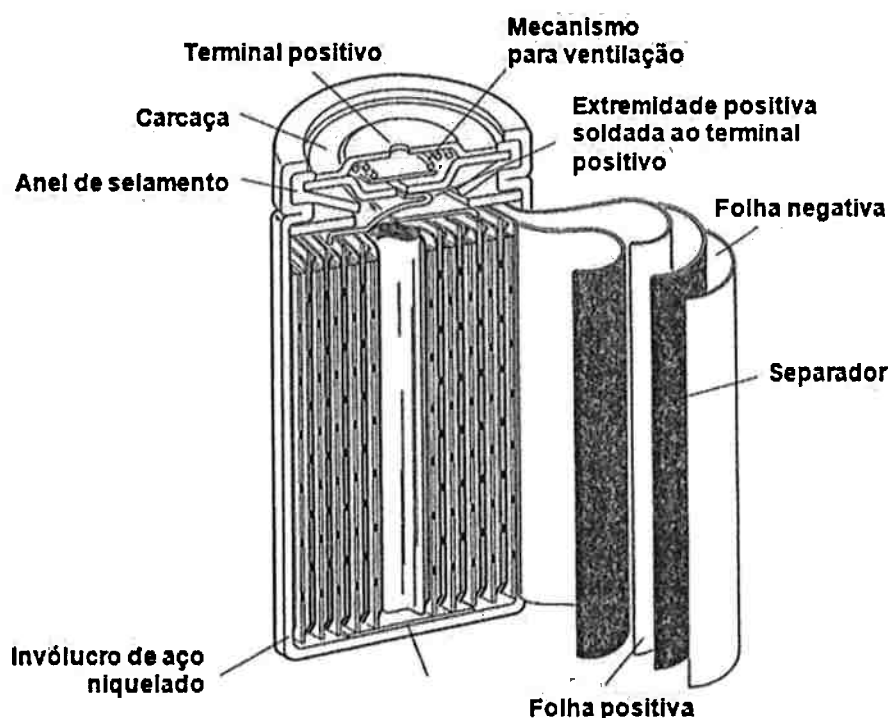
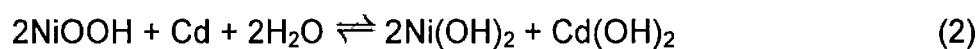


Figura 10 – Corte transversal de uma bateria de NiCd ^[17]

Como pode ser observado, a bateria de NiCd apresenta maior complexidade do que as pilhas alcalinas (Figura 7 ^[17]) e as pilhas secas (Figura 9 ^[18]).

Na reação de descarga desta bateria (Equação 2 ^[17]), o NiOOH é reduzido a Ni(OH)₂ e o cádmio é oxidado a Cd(OH)₂.



2.4.4 Baterias de níquel-metal hidreto

As baterias de níquel-metal hidreto (NiMH) são baterias recarregáveis que possuem um catodo de oxi-hidróxido de níquel (como as pilhas de NiCd) e um anodo de uma liga que tem tendência a absorver hidrogênio. A composição das baterias de NiMH é 33% de Ni, 30% de Fe, 10% de lantanídeos, 8% de água, 3% de Co, 5% de plástico, 2% de KOH, 1% de Mn, 1% de Zn e 7% de outros ^[19].

Por não conterem cádmio em sua composição, as baterias de NiMH, juntamente com as de íons de lítio, estão substituindo as baterias de NiCd.

A descarga da bateria de NiMH pode ser descrita pela Equação 3 ^[17].



na qual (M) é a liga de metal utilizada. As ligas mais comuns são formadas por níquel-lantânio (LaNi_5) e por titânio-zircônio ^[20].

O corte transversal da bateria de NiMH é semelhante ao da bateria de NiCd e pode ser representado pela Figura 10 ^[17].

2.4.5 Baterias de íons de lítio

As baterias de íons de lítio podem usar diferentes sistemas de catodos e eletrólitos. Alguns sistemas são formados por catodos de LiCoO_2 , LiNiO_2 , CuCl_2 ou por LiMn_2O_4 e os eletrólitos, tóxicos e inflamáveis, são formados por sais de lítio como LiClO_4 e LiPF_6 (Xu *et al.*, 2008 *apud* ^[21]). Essas baterias possuem dois filmes de eletrodos: o anodo é formado por cobre metálico e o catodo por alumínio metálico. Na maioria das baterias de íons de lítio, o filme de catodo é coberto por um material contendo lítio e cobalto na forma de um pó fino de LiCoO_2 agregado com um polímero ligante. Já o filme de anodo é coberto por grafite em pó. As baterias de íons de lítio são compostas por 5 a 20% de cobalto, 5 a 10% de níquel, 5 a 7% de lítio, 15% de componentes orgânicos e 7% de plásticos ^[22].

A descarga das baterias de íons de lítio consiste na oxidação do Li a Li^+ e na redução do material do catodo. Não há apenas uma reação de descarga, visto que há diversos catodos que podem ser utilizados. Se o catodo for feito, por exemplo, de CuCl_2 , a reação de descarga pode ser escrita de acordo com a Equação 4 ^[20].



O corte transversal da bateria de íons de lítio pode ser representado também pela Figura 10 ^[17], já que a estrutura dessa bateria é semelhante à bateria de NiCd.

Essas baterias não só possuem maior densidade de energia que as baterias de NiCd e de NiMH, como também são menores, mais leves e levam mais tempo para descarregar. Por conta desses fatores, suas principais aplicações são atualmente em telefones celulares e notebooks ^[22]. O consumo mundial de baterias de íons de lítio em 2000 e 2004 foi cerca de 500 e 700 milhões de unidades, respectivamente, e a sua produção está estimada para ser 7 bilhões de unidades em 2015 ^[23].

2.4.6 Baterias de chumbo ácido

As baterias de chumbo ácido são principalmente utilizadas na indústria automotiva. O descarte inadequado dessas baterias gera contaminações por chumbo, e a cada ano entre 500 mil e 1 milhão de baterias de chumbo são descartadas no mundo, quando, na verdade, todas deveriam ser coletadas ^[24].

Quando há inatividade ou descarga da bateria formam-se sulfatos de chumbo nas chapas da bateria. Esses sulfatos, após um curto período de tempo, vão se acumulando e cristalizam, entupindo os poros dos eletrodos (chapas) de modo que a bateria não consegue receber carga adicional ou oferecer energia na situação em que está sendo solicitada. Esse processo é denominado “sulfatação” e é o principal responsável por inutilizar a bateria. Uma bateria de chumbo ácido sulfatada tem sua capacidade energética reduzida a menos que 10% da sua capacidade inicial ^[24].

O sulfato de chumbo é formado pela reação química entre as chapas de chumbo da bateria e o ácido sulfúrico, que atua como eletrólito. Se a bateria é recarregada, o sulfato de chumbo dissolve-se novamente no eletrólito, entretanto uma parcela do sulfato adere à chapa e se deposita nela na forma de sólido. Portanto, durante a descarga da bateria, observa-se perda gradual tanto do eletrólito quanto do material da chapa ^[24]. A Figura 11 ^[17] exibe um esquema de uma bateria de chumbo ácido.

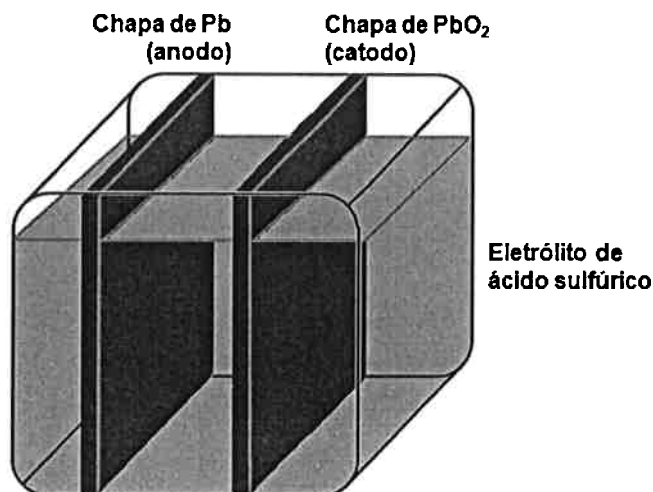
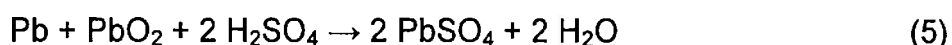


Figura 11 – Esquema representativo de uma bateria de chumbo ácido ^[17]

Na descarga da bateria de chumbo ácido, o Pb é oxidado a PbSO₄ e o PbO₂ é reduzido a PbSO₄. A reação correspondente é dada pela Equação 5 ^[20].



Karami *et al.* ^[24] propuseram a recuperação da energia fornecida por baterias de chumbo ácido por meio da aplicação de carga inversa (*inverse charge*). Nesse processo, a bateria é primeiramente descarregada e substitui-se o seu eletrólito por uma nova solução de ácido sulfúrico. A bateria é, então, inversamente carregada com corrente constante durante 24 h e, em seguida, é diretamente carregada por 48 h. Por meio dessas etapas, concluiu-se que uma bateria descartada pode recuperar mais de 80% da capacidade de uma bateria nova e pode, assim, ser reutilizada durante um longo período de tempo. Este método de reaproveitamento de baterias de chumbo ácido pode ser comercial e economicamente interessante porque é um método simples e cada empresa produtora de baterias e local de reparo das mesmas possui a capacidade de executá-lo.

2.4.7 Pilhas botão

As pilhas botão são comumente encontradas em calculadoras e relógios de pulso. Elas não são recarregáveis, entretanto possuem como principais vantagens o

tempo de vida útil oferecido e o bom funcionamento em temperaturas abaixo da ambiente ^[25].

O catodo consiste em uma mistura de óxidos de prata com traços de dióxido de manganês e o anodo consiste em um gel contendo zinco. O eletrólito utilizado é hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio ^[17]. A Figura 12 ^[17] mostra o corte transversal de uma pilha botão.

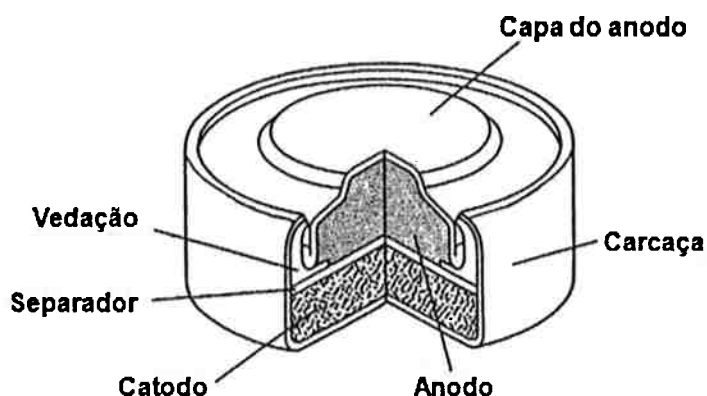
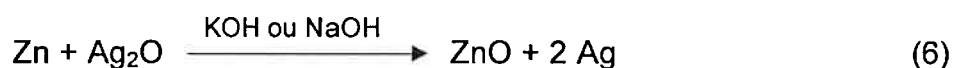


Figura 12 – Esquema de corte transversal de uma pilha botão ^[17]

Na reação de descarga da pilha botão, ocorre a oxidação do zinco a ZnO e a redução do Ag₂O a Ag, por meio da Equação 6 ^[17].



2.5 Rotas de Reciclagem

São utilizadas basicamente três rotas para a reciclagem de pilhas e baterias: as operações unitárias de tratamento de minérios, a rota pirometalúrgica e a rota hidrometalúrgica.

2.5.1 Operações unitárias de tratamento de minérios

As operações unitárias de tratamento de minérios são utilizadas geralmente na primeira parte do processo de reciclagem para preparar a sucata para os processos

subseqüentes ^[15]. Elas são úteis para separar e classificar os componentes do material analisado e, na reciclagem de pilhas e baterias, consistem em operações de cominuição, separação granulométrica, separação magnética, homogeneização e quarteamento das amostras.

Huang *et al.* ^[26] mostraram que a redução mecânica de pilhas e baterias por moagem é efetiva para retirar as partes metálicas dos outros constituintes das pilhas, como pastas e separadores, e que separação por gravidade pode ser empregada de modo a aumentar a concentração de metais entre 75 e 90%.

No processo de cominuição, Ruffino *et al.* ^[27] verificaram que diferentes tipos e tamanhos de baterias possuem diferentes resistências à moagem, sendo as pilhas alcalinas e de níquel-cádmio mais resistentes que as de zinco-carbono (secas).

Ruffino *et al.* ^[27] sugeriram uma sequência de etapas com pré-processamento envolvendo operações de tratamento de minérios e a instalação de uma planta de reciclagem com a finalidade de se obter e se separar frações úteis de variados tipos de pilhas e baterias como metais magnéticos e não magnéticos, papel, plástico e um material fino composto de uma mistura metal-carbono. Essa sequência se baseia na separação prévia dos tipos e tamanhos das baterias por peneiramento, na liberação dos componentes via moagem e a posterior separação entre o material fino e o grosseiro através de outro peneiramento; enquanto o grosseiro é mandado para incineradores, o fino é submetido a processos de recuperação por piro e hidrometalurgia.

Por utilizarem somente mecanismos físicos, as operações unitárias de tratamento de minérios apresentam custo menor do que outros métodos. Desse modo, mesmo sendo limitadas quanto aos resultados, permitem tornar o processamento posterior significativamente mais barato, viabilizando-o ^[15].

2.5.2 Rota pirometalúrgica

A pirometalurgia é o processo no qual se utiliza alta temperatura para a recuperação dos materiais de interesse. Por esse processo, por exemplo, pode-se eliminar o mercúrio contido nas pilhas secas e também recuperar zinco e cádmio ^[15].

A rota pirometalúrgica gera resíduos perigosos que precisam de tratamento posterior para serem dispostos, e consomem maiores quantidades de energia,

comparativamente à rota hidrometalúrgica, já que utiliza em seus processos temperaturas por volta de 800 e 1000 °C ^[15].

Uma rota para reciclagem de cádmio a partir de baterias de NiCd foi proposta por Huang *et al.* ^[28]. É feita uma separação metalúrgica a vácuo em “scale-up”. Esse processo de separação metalúrgica é um tipo de pirometalurgia altamente eficiente e com melhores propriedades do ponto de vista ambiental. Determinou-se que os parâmetros que afetam a reciclagem por esse método são a temperatura, o tempo de aquecimento, a altura da carga no forno e a quantidade de carvão pulverizado adicionado. No sistema a vácuo, observou-se que a redução do CdO por carbono em pó é termodinamicamente viável a temperaturas baixas (inferiores a 400 °C).

2.5.3 Rota hidrometalúrgica

A rota hidrometalúrgica permite a obtenção de maior economia de energia do que a rota pirometalúrgica, e envolve basicamente uma lixiviação ácida ou básica da sucata para que os metais sejam colocados em solução. Em seguida, os metais podem ser separados e recuperados por precipitação seletiva, variando-se o pH da solução ou acrescentando-se algum reagente; por extração por solventes, método no qual um solvente orgânico liga-se com determinado íon metálico separando-o da solução; e por eletrólise, através da qual o metal é depositado em superfícies por meio da aplicação de corrente elétrica ^[15].

2.5.3.1 Lixiviação

Os ácidos mais utilizados na lixiviação de pilhas e baterias são o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico e o ácido nítrico. Embora ácido sulfúrico não seja tão efetivo como ácido nítrico e ácido clorídrico (ácidos mais fortes), ele é preferido sobre os outros reagentes de lixiviação em termos de custo, menores impactos ambientais, menores problemas de corrosão e facilidade na sua recuperação durante a eletrodeposição ^[21].

Ferella *et al.* ^[29] estudaram a recuperação de zinco e manganês de pilhas alcalinas e de Zn-C por meio da lixiviação seletiva com ácido sulfúrico. O manganês

foi recuperado como uma mistura de óxidos provenientes da redução do MnO_2 pelo carbono. O ferro foi recuperado por precipitação seletiva com KOH , e impurezas metálicas, como Cu , Ni e Cd , foram retiradas através de cementação com pó de zinco ^[29]. A cementação é um método que consiste no uso de um metal sólido para recuperar outra espécie metálica em solução por meio de uma reação redox ^[30]. O grafite foi completamente removido do resíduo sólido da lixiviação a fim de se obter uma mistura de Mn_2O_3 e Mn_3O_4 . Foi observado também que o resíduo sólido não pode conter ferro, porque os óxidos de manganês recuperados ficariam contaminados. O ferro deve ser previamente separado do zinco para facilitar o processo de eletrodeposição do zinco. Os autores também verificaram que cádmio, a partir da concentração de 24 mg.L^{-1} , pode ser codepositado com o zinco metálico ^[29].

A natureza anfótera do zinco representa uma vantagem à medida que sua lixiviação e separação podem ser feitas em meio alcalino ou ácido, o que fornece diferentes métodos hidrometalúrgicos e reagentes para reciclar baterias de zinco-manganês, recuperando produtos como Zn , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 e ferritas Zn-Mn . Senanayake *et al.* ^[31] fazem uma revisão dos métodos e reagentes possíveis de serem usados na lixiviação dessas baterias.

Shin *et al.* ^[18] realizaram a lixiviação alcalina de pilhas e baterias de zinco sob presença de hidróxido de sódio. Os autores observaram que a concentração de zinco no licor de lixiviação depende da concentração de NaOH e que essa lixiviação permitiu uma recuperação de zinco de aproximadamente 88,5% ^[18]. A lixiviação realizada com carbonato de amônio possibilitou a obtenção de 80% de zinco ^[32].

Está sendo pesquisado o uso de ácidos menos agressivos do ponto de vista ambiental na lixiviação de pilhas e baterias. Li L. *et al.* ^[22] fizeram a lixiviação de cobalto e lítio oriundos de baterias de íons de lítio com uma solução contendo ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) com peróxido de hidrogênio. O lítio e o cobalto conseguiram ser efetivamente recuperados na forma de seus citratos. Entretanto, o ácido obtido após a lixiviação causa danos ao ambiente, e substâncias perigosas como Cl_2 , SO_3 e NO_x são liberadas durante a lixiviação.

Sayilgan *et al.* ^[33] realizaram a lixiviação de pilhas alcalinas e secas utilizando como redutores ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), ácido cítrico e ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) e como agentes precipitantes o hidróxido de sódio e de potássio, para promover a precipitação e posterior recuperação de manganês e zinco. As lixiviações foram

feitas com H_2SO_4 ou com HCl . Os agentes redutores são necessários para reduzir o Mn^{4+} , insolúvel em ácido sulfúrico, para Mn^{2+} , solúvel nesse ácido, e para possibilitar, assim, que maior concentração de manganês seja lixiviada pelo ácido [34]. A utilização de ácido oxálico com H_2SO_4 ou com HCl não se mostrou efetiva na lixiviação de zinco, pois formaram-se precipitados de oxalato deste metal, o que diminuiu significativamente as porcentagens de extração de zinco. Já o uso de ácido ascórbico ou de ácido cítrico foi efetivo na lixiviação e recuperação de Zn e Mn: entre 87 e 100% de Mn e quase 100% de Zn foi lixiviado após 3 h sob a presença de H_2SO_4 ou de HCl ; além disso, os ácidos ascórbico e cítrico não formaram precipitados de zinco. Foi observado que, no que diz respeito ao preço, os ácidos sulfúrico e cítrico são mais baratos que os outros ácidos inorgânicos e agentes redutores testados [33].

Como agentes redutores alternativos podem-se citar também dois carboidratos: glicose (monossacarídeo) e lactose (dissacarídeo) [35]. A reação de redução feita pela glicose, quando se lixivia manganês de baterias alcalinas, pode ser representada pela Equação 7 [35].



A lixiviação do manganês, e também do zinco, ocorreu de forma completa sob a ação redutora de ambos os carboidratos. A lixiviação com frutose e glicose foi responsável pela extração de mais de 97% Mn e na lixiviação sem glicose extraiu-se apenas 30% Mn, juntamente com todo o zinco. Verificou-se que os parâmetros mais significativos para a extração de manganês são a concentração de ácido sulfúrico, a temperatura e a concentração de lactose [35].

▪ Lixiviação com peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio (solução de H_2O_2) tem caráter oxidante, porém quando há na solução oxidantes mais fortes, como o dióxido de manganês, o peróxido possui ação redutora [32].

Quando adicionado, o peróxido de hidrogênio impõe na solução o seu potencial de equilíbrio padrão ($-0,08 \text{ V}$ [20]), deslocando o potencial do meio para valores

inferiores ao do potencial da reação do MnO_2 (+ 1,23 V ^[20]). A solução apresentará um valor de potencial localizado no campo de estabilidade da espécie Mn^{2+} . A Figura 13 exhibe os potenciais de equilíbrio padrão das espécies envolvidas e as reações eletroquímicas que podem ocorrer para determinado potencial.

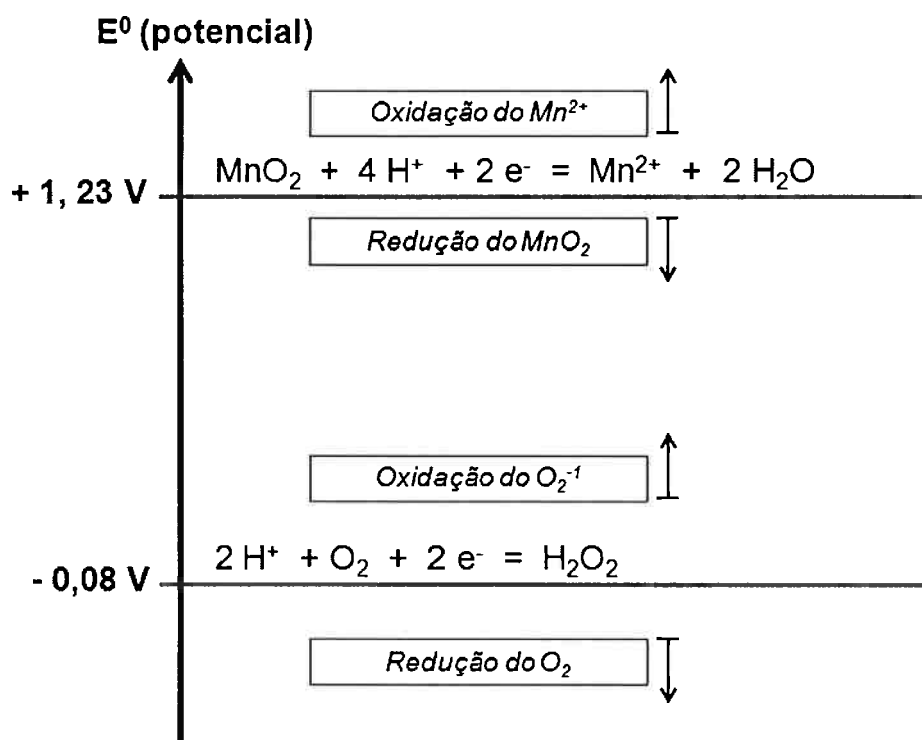
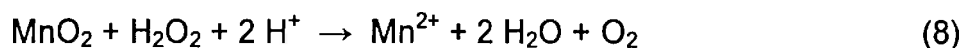


Figura 13 – Esquema representativo dos potenciais de equilíbrio padrão das reações envolvendo o MnO_2 e o H_2O_2

A presença do peróxido ocasiona, então, a redução do Mn^{4+} para Mn^{2+} , por meio da Equação 8 ^[34].



O Mn^{2+} é solúvel em ácido sulfúrico, ao contrário do Mn^{4+} , e o peróxido de hidrogênio permite, dessa forma, que a solução de lixiviação recupere mais manganês ^[32,34,36,37,38].

O efeito da adição de H_2O_2 na solução de lixiviação de pilhas e baterias de Zn-C exauridas foi analisado por Shin *et al.* ^[32]. Para a solução composta somente

por ácido sulfúrico, a porcentagem de manganês lixiviado foi inferior a 35%. Adicionando-se o peróxido de hidrogênio, a quantidade de manganês lixiviado aumentou 2,3 vezes, correspondendo a uma porcentagem de lixiviação igual a 82%. A lixiviação foi realizada utilizando-se uma solução 2 mol.L^{-1} de H_2SO_4 , relação sólido-líquido 1:10, sob temperatura ambiente e agitação constante. A quantidade adicionada de peróxido correspondeu a 6% do volume da solução de lixiviação. Em condições de ensaio semelhantes, Kim *et al.* ^[36] obtiveram a extração de 97,9% de zinco, 98% de manganês e 55,2% de ferro.

Li J. *et al.* ^[37,38] estudaram a influência da temperatura e da quantidade de peróxido de hidrogênio utilizada na lixiviação com HCl. Verificou-se que o aumento da temperatura e o aumento da quantidade de peróxido de hidrogênio utilizada favorecem a dissolução de metais como Ni, Co e Mn. As dissoluções de Ni, Co e Mn ficaram acima de 95% nas condições ótimas. As condições ótimas encontradas foram: concentração de HCl igual a 6 mol.L^{-1} , temperatura de reação igual a 60°C , relação sólido-líquido 1:8, relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MeS}$ igual 2, e um tempo de lixiviação de 2 h. Na etapa de purificação, o cobre é removido por cementação com ferro em pó e o ferro é precipitado através do aumento de pH, de modo que a remoção de cobre e ferro foi superior a 99%. Como a lixiviação não apresentou melhores resultados com concentrações de HCl superiores à concentração ótima (6 mol.L^{-1}), adicionou-se peróxido de hidrogênio, o que aumentou o rendimento do processo. No caso do Ni e Co, seus óxidos podem reagir com HCl na ausência de peróxido. Os cloretos de níquel, cobalto e manganês obtidos no processo podem ser utilizados, através de co-precipitação com bicarbonato de amônio, para a produção de $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z$, composto que consiste em matéria-prima para a fabricação de materiais para catodos.

2.5.3.2 Precipitação seletiva e extração por solvente

▪ Precipitação seletiva

A precipitação seletiva consiste na formação de um produto sólido como consequência da adição de um reagente à solução. É um método utilizado para a separação de um metal ou grupo de metais, seja para remover impurezas ou outros

constituintes menos concentrados, seja para recuperar o metal presente em maior quantidade ^[39].

As reações de precipitação geralmente envolvem a formação de sulfetos e hidróxidos. O precipitado é originado se as concentrações dos íons metálicos e do sulfeto ou da hidroxila excederem os valores permitidos pelo produto de solubilidade ^[40].

A formação de um precipitado de hidróxido metálico depende predominantemente do pH da solução. Dado o produto de solubilidade do hidróxido, por exemplo, $K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-] = 3,8 \cdot 10^{-38}$, é possível determinar o valor do pH a partir do qual ocorrerá a precipitação. Calculando-se os valores de pHs em que há formação de hidróxidos de diversos metais, obtém-se o diagrama exibido na Figura 14 ^[40]. As áreas hachuradas correspondem à faixa de valores de pH na qual há precipitação e as áreas brancas indicam as condições em que o íon está em solução ^[40].

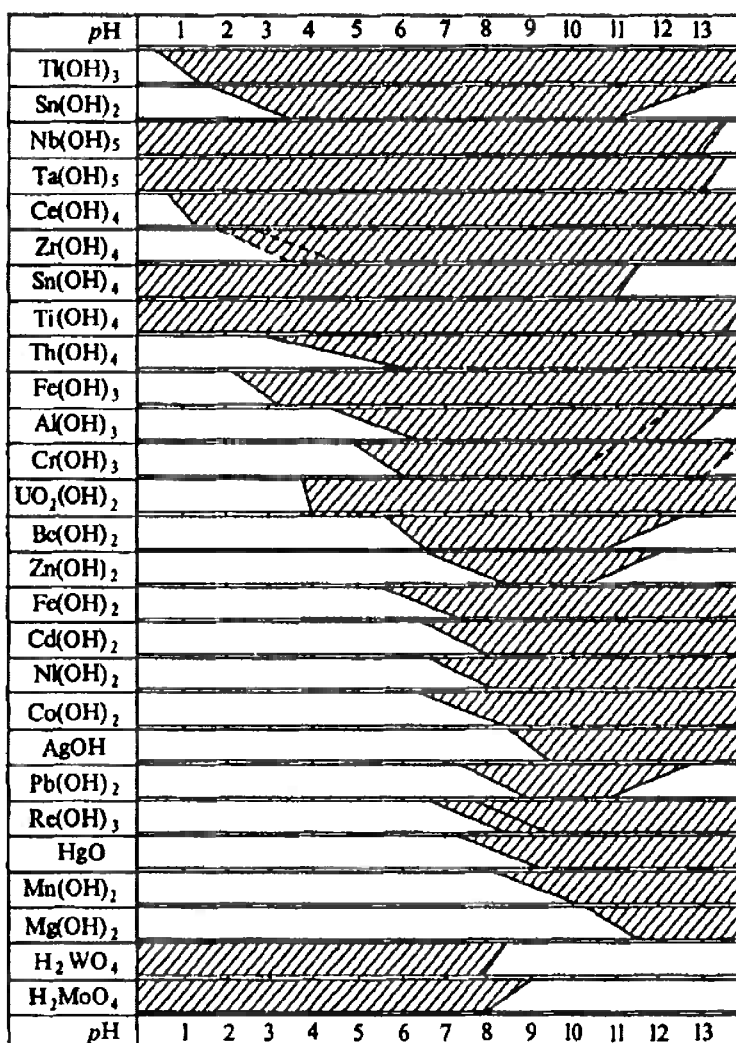


Figura 14 – Diagrama de precipitação de hidróxidos ^[40]

▪ Extração por solvente

A extração por solvente é um processo de separação de soluto em que uma solução aquosa e uma solução orgânica são colocadas em contato para que o soluto seja extraído pela fase pela qual possua mais afinidade, possibilitando a separação das espécies que o compõem. Quando se atinge o equilíbrio, o soluto encontra-se distribuído tanto na fase aquosa quanto na fase orgânica ^[40,41].

As duas fases são separadas com o auxílio de um funil de separação, por serem fases imiscíveis e apresentarem densidades diferentes ^[41].

Os solventes orgânicos (extratantes) empregados na extração por solventes podem ser classificados como quelantes ou ácidos. Os extratantes quelantes mais utilizados são os LIX, baseados nas propriedades do grupo α -hidroxioxima, e os KELEX, baseados nas propriedades do grupo β -hidroxioxima (Barbosa *et al.*, *apud* ^[41]).

Nos solventes orgânicos (extratantes) ácidos, a transferência da espécie metálica da fase aquosa para a orgânica ocorre por troca catiônica. A troca acontece entre o cátion metálico e o íon hidrogênio do reagente dissolvido na fase orgânica (Gupta, C.K., 2003 *apud* ^[41]). Os principais extratantes ácidos são o D2EHPA (baseado em ácido fosfórico), Cyanex[®] 272 (baseado em ácido fosfínico) e o PC88A (baseado em ácido fosfônico) (Ritcey, G.M., 2006 *apud* ^[41]).

A Figura 15 ^[42] exibe a faixa de pHs para a qual os metais são extraídos, pelo Cyanex[®] 272, de uma solução contendo sulfatos. É possível observar que o Fe^{3+} e o Zn^{2+} são extraídos em sua quase totalidade, respectivamente, nos pHs 2,0 e 3,0. A extração do cátion Mn^{2+} inicia-se aproximadamente em pH 3,3 ^[42].

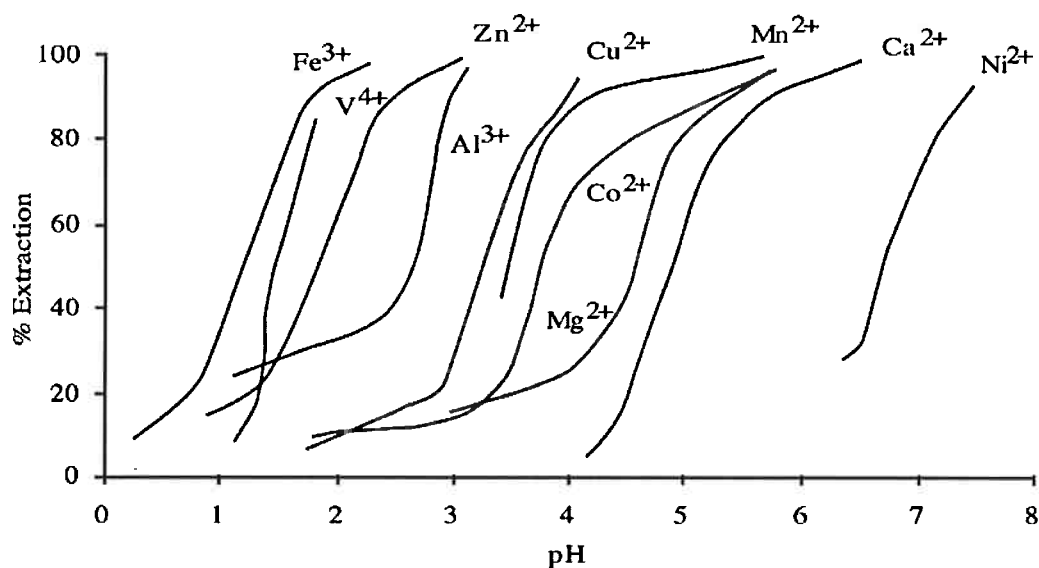


Figura 15 – Curvas de extração de metais pelo Cyanex® 272 a partir de soluções de sulfatos ^[42]

▪ Pesquisas feitas no campo de precipitação seletiva e extração por solventes

A precipitação seletiva com hidróxido de sódio e a extração por solventes com o Cyanex® 272 como extratante foram comparadas por Provazi *et al.* ^[21] com o objetivo de avaliar quais dessas técnicas separa mais seletivamente os metais presentes em uma mistura com vários tipos de pilhas e baterias descartadas após o uso. Esse material foi previamente moído, reduzido em forno elétrico, submetido à separação magnética, e a porção não magnética submetida à lixiviação em ácido sulfúrico. Nas condições estudadas, a técnica que apresentou melhores resultados foi a extração por solventes.

No campo da extração por solventes, Baba *et al.* ^[30] estudaram o potencial de extração por solvente para o Cyanex® 272 para a recuperação de zinco de pilhas secas lixiviadas com ácido clorídrico. As pilhas foram previamente moídas com um moinho de martelos. As partículas de tamanho entre 0,050 e 0,063 mm foram lixiviadas utilizando-se HCl de concentração 4 mol.L⁻¹, a 80 °C, em 2 h e com agitação a 360 rpm. Nessas condições, obteve-se uma dissolução de 90,3% da amostra constituída de pilhas cominuídas. Chumbo foi separado do zinco e do ferro por cementação; o ferro, por sua vez, foi separado por precipitação e o zinco através de extração de solvente. A extração obtida de zinco por meio do uso do

Cyanex[®] 272 em querosene foi de 94,23%. Observou-se também que o modelo cinético da lixiviação foi o modelo de diminuição de tamanho da partícula, e que a etapa controladora foi a de reação química na superfície da partícula.

No que diz respeito a um novo método de extração por solvente, Lacerda *et al.* ^[43] estudaram a separação de cádmio e níquel de baterias de NiCd por meio da utilização de um sistema aquoso de duas fases (ATPS, *aqueous two-phase system*). Para formar o ATPS, misturam-se duas soluções aquosas de dois polímeros quimicamente distintos ou soluções de um polímero e de um eletrólito, sob certas condições termodinâmicas, de modo que as duas fases permaneçam em equilíbrio. Uma das fases obtidas é rica no polímero e a outra é rica no eletrólito ou no outro polímero utilizado. Este método demonstrou-se eficiente na separação dos dois metais e se destaca por ser mais limpo e ambientalmente seguro. O processo não utiliza fases orgânicas: o sistema de extração líquido-líquido é montado com duas fases aquosas. Além disso, o sistema é composto de outros constituintes que não são tóxicos ou inflamáveis.

Para a recuperação de níquel, cobalto e terras raras de baterias descartadas de NiMH, uma rota hidrometalúrgica foi proposta por Li L. *et al.* ^[44]. Primeiramente foi feita a lixiviação das baterias com H_2SO_4 3 mol.L⁻¹, a 95 °C. A fração insolúvel da lixiviação sulfúrica foi então lixiviada com HCl, gerando um material insolúvel composto por cloretos e sulfatos de terras raras. Conseguiu-se separar cerca de 95% de terras raras dos outros metais graças à baixa solubilidade (inferior a 40 g.L⁻¹), a temperaturas acima de 40 °C, do sulfato das terras raras. O cobalto foi separado do níquel por extração por solvente usando Cyanex[®] 272. A eficiência da recuperação para terras raras, cobalto e níquel foi acima de 98%.

2.5.3.3 Eletrodeposição

Um processo para a recuperação de LiCoO_2 de baterias de íons de lítio usadas é proposto por Li L. *et al.* ^[23]. As baterias são submetidas à lixiviação com ácido nítrico e o licor da lixiviação é utilizado como eletrólito para recuperar cristais de LiCoO_2 numa chapa de níquel por meio de eletrodeposição a corrente constante. O óxido de cobalto e lítio obtido apresentou boa capacidade de carga e descarga. O

método utiliza equipamentos simples e pode ser viável para reciclagem de baterias de íons de lítio em larga escala.

2.6 Processos de Reciclagem

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

Alguns dos processos utilizados são ^[15]:

- Sumitomo – Processo japonês, pirometalúrgico, de maior custo por consumir muita energia. É utilizado na reciclagem da maioria dos tipos de pilhas, não sendo indicado para reciclagem de baterias de NiCd.
- Recytec – Processo suíço que utiliza operações unitárias de tratamento de minérios, pirometalurgia e hidrometalurgia. É usado para a reciclagem de todos os tipos de pilhas e baterias, exceto as de NiCd.
- Atech – Baseia-se no tratamento físico da sucata de pilhas e baterias e, portanto, apresenta custo inferior aos processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos.
- Snam-Savam – Processo francês, pirometalúrgico, destinado à reciclagem de baterias de NiCd.
- Sab-Nife – Processo sueco, pirometalúrgico, destinado à reciclagem de baterias de NiCd.
- Inmetco – Processo norte-americano pirometalúrgico, usado inicialmente para recuperar poeiras metálicas provenientes de fornos elétricos. Mas o processo pode ser usado para recuperar resíduos metálicos de sucatas eletrônicas, como pilhas e baterias.
- Waelz – Processo pirometalúrgico para recuperação de metais provenientes de poeiras.
- TNO – Processo holandês, hidrometalúrgico, desenvolvido seguindo duas rotas de reciclagem, uma para pilhas secas e alcalinas e outra para reciclagem de baterias de NiCd.

- Accurec – Processo pirometalúrgico alemão usado na reciclagem da maioria das pilhas e baterias, tratando separadamente das baterias de NiCd.

Dois processos pirometalúrgicos, Valdi e Batrec, e dois processos hidrometalúrgicos, Revabat e Revatech, foram comparados por Briffaerts *et al.* ^[45] segundo os riscos oferecidos por eles ao meio ambiente e segundo à percentagem de reciclagem alcançada. Foram submetidas à reciclagem pilhas secas e alcalinas coletadas na Bélgica, e os produtos finais obtidos por tais processos são: zinco metálico, sulfato de zinco, frações ferrosa e não ferrosa, dióxido de manganês e ferromanganês. Nos processos pirometalúrgicos, o manganês é reciclado na forma de ferromanganês. De forma geral, nenhum processo se mostrou melhor que o outro, cada um tem vantagens e desvantagens ^[45]. Os processos são ^[45]:

- Revabat: o objetivo deste tratamento é a reciclagem hidrometalúrgica de zinco. Possui como vantagem a flexibilidade: os produtos finais podem ser alterados de acordo com as necessidades do mercado. O consumo de energia e os impactos ambientais são menores que os dos outros processos. O manganês não é reciclado;
- Revatech: consiste numa alternativa ao Revabat, produzindo sulfato de zinco e dióxido de manganês através de uma rota hidrometalúrgica. Dos quatro processos apresentados, é o que apresenta a maior percentagem de reciclagem: 55%. A quantidade de ácido sulfúrico utilizado no Revatech ocasiona um impacto ambiental maior, relativamente a outros processos;
- Valdi: recicla zinco, ferro e manganês por pirometalurgia. Comparado aos outros processos, o consumo de energia do tratamento Valdi apresenta-se na média. Contém a restrição de aceitar somente baterias com um teor de mercúrio inferior a 500 ppm. Apesar do ferromanganês obtido não apresentar uma qualidade constante, o processo Valdi encontra mercado considerável para os produtos nele obtidos;
- Batrec: O consumo de energia e os impactos ambientais são maiores do que em outros processos. Este tratamento aceita todas as baterias descartadas, independentemente do teor de mercúrio. Desse modo, esse processo mostra-se o mais adequado para o tratamento de baterias com alto teor de mercúrio.

2.7 Dióxido de Manganês

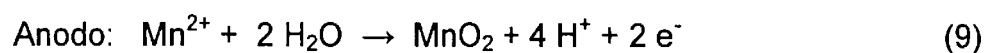
O crescimento da indústria de pilhas e baterias primárias e secundárias é responsável pelo aumento da demanda de manganês sob a forma de dióxido de manganês eletrolítico (*electrolytic manganese dioxide*, EMD) e de dióxido de manganês químico (*chemical manganese dioxide*, CMD). A expansão do mercado de EMD também poderá ser impulsionada pela produção de veículos elétricos híbridos^[34].

2.7.1 Dióxido de manganês químico

O dióxido de manganês químico (CMD) pode ser obtido por meio da decomposição de sais de manganês, como MnCO_3 ou $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, sob condições oxidantes, ou por meio da redução de compostos nos quais o manganês apresente maior valência, como os íons permanganato (MnO_4^-)^[34].

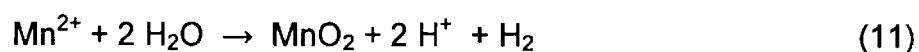
2.7.2 Dióxido de manganês eletrolítico

Para a produção de EMD, utilizado na confecção de pilhas novas, primeiramente deve ser realizada a dissolução ácida de compostos com íons manganosos. Se a amostra a ser lixiviada contém dióxido de manganês (MnO_2), insolúvel em ácido sulfúrico, o dióxido deve ser reduzido a óxido de manganês (MnO), produto solúvel nesse ácido, por meio de piro- ou hidrometalurgia. A lixiviação é realizada então com ácido sulfúrico para a obtenção de uma solução de MnSO_4 , a qual é submetida a processos de separação e purificação com a finalidade de remover impurezas. Em seguida, realiza-se a eletrodeposição anódica da solução de MnSO_4 com eletrodos inertes^[20]. As reações químicas que ocorrem na eletrodeposição são exibidas nas Equações 9 e 10^[20,34].

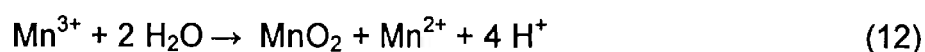




A reação global que ocorre é dada pela Equação 11.



Uma proposta de mecanismo para a deposição anódica do MnO_2 é a formação inicial de Mn^{3+} , seguida de seu desproporcionamento, conforme mostra a Equação 12 ^[34].



2.7.2.1 Impurezas

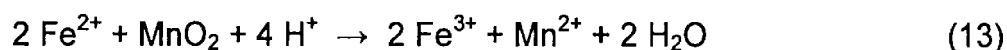
A composição do eletrólito influencia as propriedades físicas, químicas e eletroquímicas do produto final ^[46] e, portanto, as impurezas em solução que prejudicam a qualidade do dióxido de manganês eletrodepositado devem ser removidas, utilizando-se métodos de separação como precipitação seletiva e extração por solventes. Os teores de dióxido de manganês e de impurezas normalmente encontrados no EMD estão exibidos na Tabela 1 ^[20].

Tabela 1 - Concentrações esperadas no dióxido de manganês eletrolítico (adaptado de ^[20])

Componente	Valores usuais	Componente	Valores usuais
MnO ₂	91,7 %	Ni	2 ppm
Mn	60,5 %	Co	1 ppm
C	0,07 %	Cu	3 ppm
Na	2550 ppm	V	0,5 ppm
K	235 ppm	Mo	0,6 ppm
Fe	72 ppm	As	< 0,5 ppm
Ti	< 2 ppm	Sb	< 0,5 ppm
SO ₄ ²⁻	0,85 %	Cr	6 ppm

O potássio deve ser removido, porque sua presença no eletrólito leva à formação da variedade alotrópica α -MnO₂, que é inservível à produção de novas pilhas e baterias [34,47]. Kao *et al.* [47] verificaram que, para uma concentração constante de potássio no eletrólito, a concentração de K⁺ incorporado no EMD obtido é reduzida por meio do aumento da concentração de ácido sulfúrico e da densidade de corrente empregada na eletrodeposição. O aumento desses parâmetros favorecem a formação de γ -MnO₂, que é grau bateria, em detrimento da formação indesejada de α -MnO₂.

A presença dos íons Fe²⁺ e Fe³⁺ gera diminuição na eficiência de corrente no anodo, pois há a competição promovida pela reação de oxidação do Fe²⁺ para Fe³⁺ no anodo, e provoca também a diminuição do rendimento da eletrodeposição, já que a oxidação dos íons ferrosos gera a redução do MnO₂ obtido, e o manganês volta ao eletrólito [46,48], por meio da Equação 13 [48].



Pilla *et al.* [48] estudaram como a concentração de íons ferrosos e grau de agitação do eletrólito interferem na eletrodeposição de MnO₂. Os pesquisadores verificaram que a reação entre o Fe²⁺ e o MnO₂ é mais acentuada para concentrações de Fe²⁺ acima de 0,01 mol.L⁻¹ e concluíram que uma forte agitação é capaz de inibir a deposição de MnO₂, mesmo para uma baixa concentração de Fe²⁺, pois a agitação favorece a dissolução do MnO₂ causada pelos íons ferrosos.

Já os cátions sódio, amônio e cálcio, em concentrações residuais, não exercem influência na eletrodeposição de MnO₂, possibilitando sempre a obtenção da variedade alotrópica γ -MnO₂ (grau bateria) [46].

2.7.2.2 Tipos de anodos

O tipo de eletrodo utilizado na eletrodeposição também influencia na qualidade do produto depositado [49].

A liga chumbo-antimônio é o material convencional empregado na obtenção de EMD. Essa liga é resistente ao eletrólito de sulfatos, entretanto apresenta como desvantagens: contaminação do EMD depositado com chumbo, que é um metal

perigoso e prejudica a aplicação do EMD nas baterias; intolerância à contaminação com cloretos, mesmo em concentrações da faixa de ppm no eletrólito; e a densidade maior do que a dos outros materiais, dificultando o manuseio do anodo ^[49].

Outro anodo recomendado é o de grafite. Embora esse material contorne alguns problemas relacionados ao anodo de Pb-Sb, como o peso e a contaminação com metal perigoso, o dióxido de manganês pode penetrar na superfície do anodo de grafite e ficar aderido, o que provoca não só diminuição da pureza do EMD obtido, como também perda do substrato, quando da retirada do produto depositado ^[49].

O titânio pode ser considerado o melhor material para confecção do anodo. A utilização do titânio permite obter estabilidade dimensional, elevada resistência à corrosão e contribui para evitar contaminações no EMD depositado. Entretanto, a passivação que esse metal sofre é responsável por uma fraca aderência do depósito no anodo ^[49].

Os materiais geralmente utilizados no catodo, em que ocorre o desprendimento de hidrogênio, são cobre, grafite ou chumbo ^[20].

3 OBJETIVO

Este trabalho possui os objetivos de analisar a composição de um lote de sucata de pilhas e baterias e estudar sua reciclagem através da recuperação de dióxido de manganês eletrolítico a partir dessa sucata, por meio de uma rota hidrometalúrgica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia adotada para a obtenção de dióxido de manganês eletrolítico pode ser observada na Figura 16.

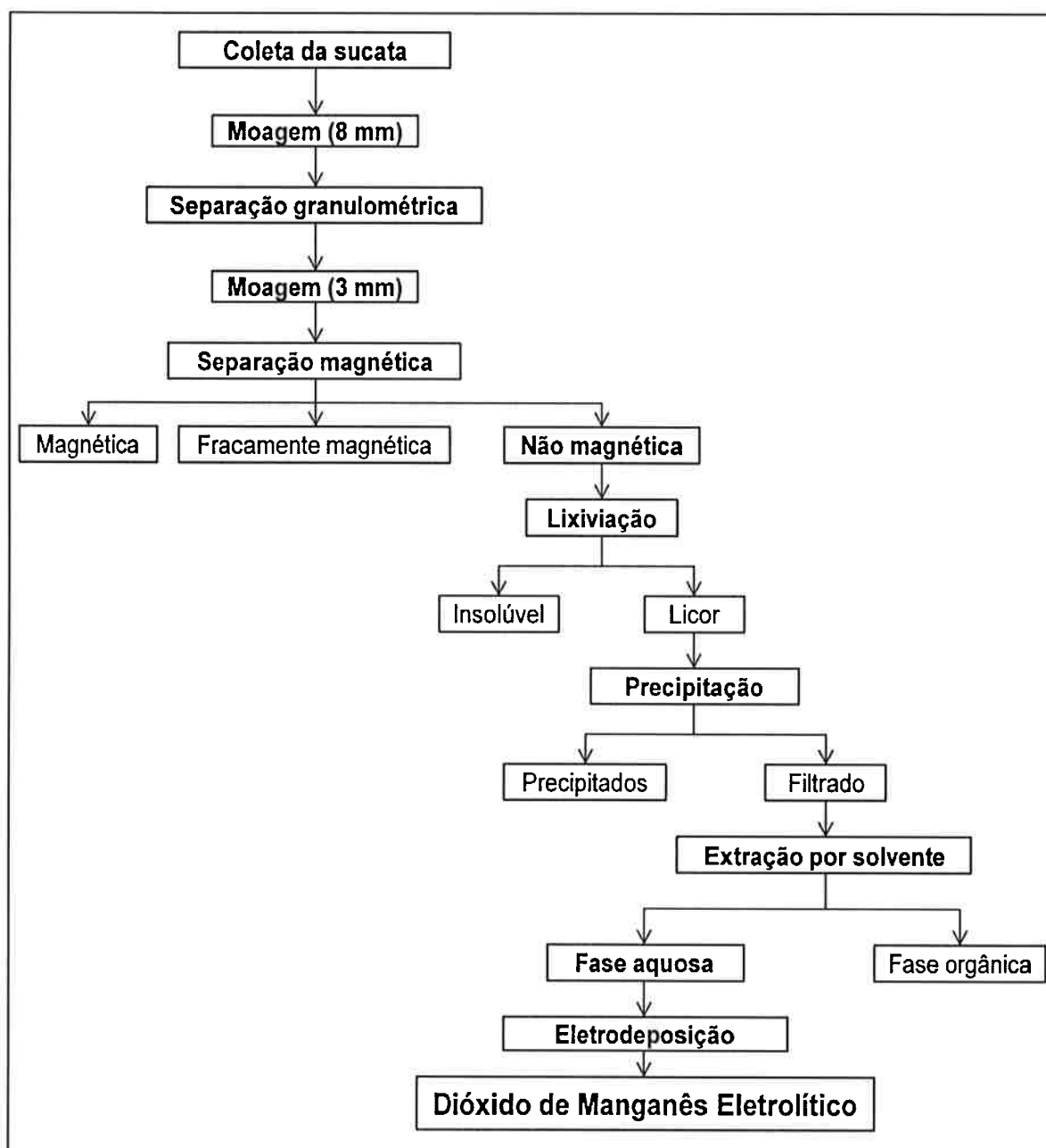


Figura 16 – Fluxograma do processo utilizado para obtenção de dióxido de manganês eletrolítico

4.1 Obtenção das amostras

O lote de pilhas e baterias descartadas após o uso, objeto do estudo, foi fornecido pelo programa Poli USP Recicla, coordenado pela COCESP e pela Escola Politécnica da USP ^[3], e se trata do material coletado no segundo semestre de 2010 na Escola Politécnica da USP.

Os diferentes tipos de pilhas e baterias foram separados manualmente e classificados. Os tipos encontrados foram: pilhas e baterias alcalinas, secas, de NiCd, NiMH, de íons de lítio, Li-polímero, pilhas botão, oxi-alcalinas e baterias seladas de chumbo ácido.

Na análise da sucata encontraram-se também pilhas falsas, placas de circuito impresso de celular, carcaças de celular, lixo comum (como papéis e copos plásticos) e pilhas e baterias cujos invólucros não continham informação alguma sobre a composição e que foram classificadas, portanto, como não identificadas. As pilhas falsas possuem rótulos muito semelhantes aos das pilhas originais a fim de passarem despercebidas pelo consumidor e são de marcas desconhecidas. Exceto as pilhas falsas, que foram estudadas separadamente, o restante desse material foi descartado.

Os diferentes tipos de baterias foram pesados para determinação da composição do lote coletado pela Poli USP Recicla. A partir deste lote foi preparada uma amostra representativa dessa composição de aproximadamente 10 kg.

A fim de simplificar a nomenclatura utilizada neste trabalho, as pilhas e baterias alcalinas, secas, de NiMH e NiCd serão denominadas “pilhas originais”.

As pilhas originais foram estudadas separadamente das pilhas falsas. Enquanto as pilhas falsas foram utilizadas apenas na etapa posterior de caracterização, as pilhas originais foram utilizadas em todos os ensaios utilizados neste trabalho.

Para cominuir as pilhas e baterias, foi feita a moagem das pilhas originais em um moinho de facas com grelha de 8 mm, seguida de classificação granulométrica. Como as partículas ainda ficaram grosseiras, as quais continham material ativo em seu interior e dificilmente conseguiriam ser lixiviadas, a amostra foi submetida novamente à moagem no moinho de facas, só que agora por meio de uma grelha de 3 mm. Após a limpeza do moinho, foi moída separadamente a fração correspondente às pilhas falsas, utilizando-se a grelha de 3 mm.

Após homogeneização e quartejamento foi realizada a separação magnética das pilhas originais num separador magnético de correia cruzada, localizado no laboratório do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP, e exibido na Figura 17. As frações obtidas foram: magnética (atraída por um ímã permanente), fracamente magnética (atraída por um eletro-ímã de alto campo) e não magnética.

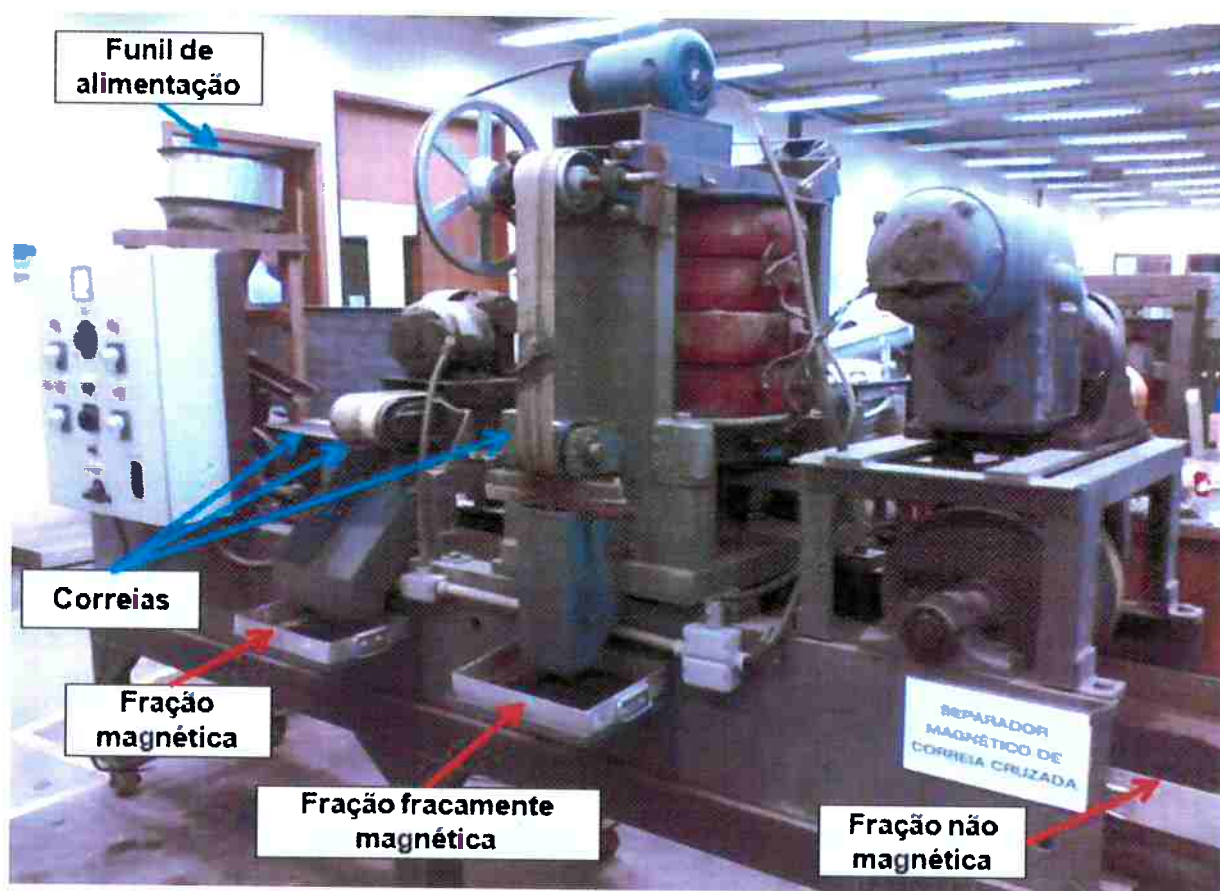


Figura 17 – Separador magnético de correia cruzada

Para os ensaios hidrometalúrgicos subseqüentes, as amostras foram classificadas como pertencentes a cinco grupos distintos que serão denominados:

- pilhas originais;
- fração não magnética;
- fração fracamente magnética;
- fração magnética;
- pilhas falsas.

Essas amostras foram novamente homogeneizadas e quarteadas a fim de se obterem alíquotas de aproximadamente 10 g.

4.2 Caracterização

Para a caracterização das amostras, uma alíquota de 10 g, correspondente a cada um dos cinco grupos, foi submetida à lixiviação com água régia durante 24 h, à temperatura ambiente, sob agitação e adotando-se relação sólido-líquido igual a 1:15. Em seguida, foi feita a diluição dos licores da lixiviação para que eles fossem enviados para análise química, realizada por espectrofotômetro de emissão óptica por indução de plasma (ICP – OES). Este equipamento está exibido na Figura 18.



Figura 18 – Espectrofotômetro de emissão óptica por indução de plasma (ICP – OES)

4.3 Lavagem

Para os ensaios seguintes, apenas a fração não magnética das pilhas e baterias originais moídas foi utilizada.

Nesta etapa, as amostras foram lavadas com água destilada para retirada do potássio. Primeiramente, foi realizado um ensaio preliminar, que consistiu em duas lavagens consecutivas de uma mesma amostra, de massa aproximadamente igual a 10 g. Em ambas as lavagens, a relação sólido-líquido adotada foi 1:30 e a mistura foi mantida sob agitação durante 3 h, à temperatura ambiente. Finalizada a primeira lavagem, realizou-se a filtração da solução e encaminhou-se o sólido que permaneceu no filtro para secagem em estufa. Em seguida, o sólido seco foi submetido à segunda lavagem. A solução foi filtrada novamente e o sólido remanescente foi secado e armazenado. Alíquotas de 75 mL de ambas as soluções foram colhidas para determinação do pH e para análise química.

Uma vez verificada a capacidade de apenas uma lavagem retirar a quase totalidade do potássio, para as etapas seguintes foi executada apenas uma lavagem, para uma amostra sólida contendo cerca de 40 g. A relação sólido-líquido, o tempo de agitação e a temperatura empregados foram os mesmos que os do ensaio preliminar. Após filtração, mediu-se o valor do pH da solução.

4.4 Lixiviação em ácido sulfúrico

Com a finalidade de obter o manganês em solução e de recuperar o dióxido de manganês eletrolítico de pilhas e baterias, a fração não magnética foi lixiviada em ácido sulfúrico.

4.4.1 *Lixiviação sem presença de peróxido*

A amostra com cerca de 40 g, resultante da lavagem e posterior secagem, foi lixiviada com uma solução de ácido sulfúrico 2 mol.L⁻¹, à temperatura ambiente e sob agitação. O ensaio teve duração de 24 h e a relação sólido-líquido utilizada foi 1:10.

A solução foi filtrada e o licor foi encaminhado para análise química. O sólido insolúvel, que permaneceu no filtro, foi levado à estufa para secagem, e sua massa foi anotada.

Uma vez seco, o sólido foi lixiviado em água régia para realizar a caracterização química. A lixiviação régia ocorreu por 24 h, sob agitação, utilizando-se relação sólido-líquido 1:15. A solução régia também foi filtrada e o licor foi enviado para análise química. A fração insolúvel foi secada em estufa e, em seguida, sua massa foi determinada.

4.4.2 Lixiviação com presença de peróxido

À solução de 2 mol.L^{-1} de ácido sulfúrico, adicionou-se 6 % de solução de peróxido de hidrogênio 130 volumes.

A lixiviação da amostra de 40 g, lavada e seca, ocorreu à temperatura ambiente, sob agitação, e a relação sólido-líquido empregada foi 1:10. A solução de peróxido foi adicionada aos poucos com o auxílio de uma seringa, já que a reação de dissolução do peróxido no meio sulfúrico é fortemente exotérmica e é responsável por forte desprendimento de bolhas. A amostra sólida foi então adicionada então à solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$. A duração do ensaio foi de apenas 1 h, tempo adotado por Shin et al ^[32] para a redução do MnO_2 e maior porcentagem de lixiviação do manganês.

Após a filtragem da solução, foram realizadas a secagem do insolúvel e posterior ataque com água régia para a determinação da composição do sólido. A relação sólido-líquido adotada foi 1:15 e a lixiviação foi realizada por 24 h, sob agitação.

4.5 Precipitação seletiva

Para promover o aumento de pH e a precipitação de hidróxidos dos metais contidos no licor da lixiviação sulfúrica, utilizou-se no ensaio de precipitação seletiva uma solução 5 mol.L^{-1} de hidróxido de sódio.

O hidróxido de sódio foi adicionado no licor de ácido sulfúrico utilizando-se uma bureta e, durante a adição, a solução resultante foi mantida sob constante agitação mecânica. A variação do pH da solução foi monitorada com pHmetro (marca HANNA, modelo 1015887). O aparato experimental para a realização do ensaio de precipitação está exibido na Figura 19.

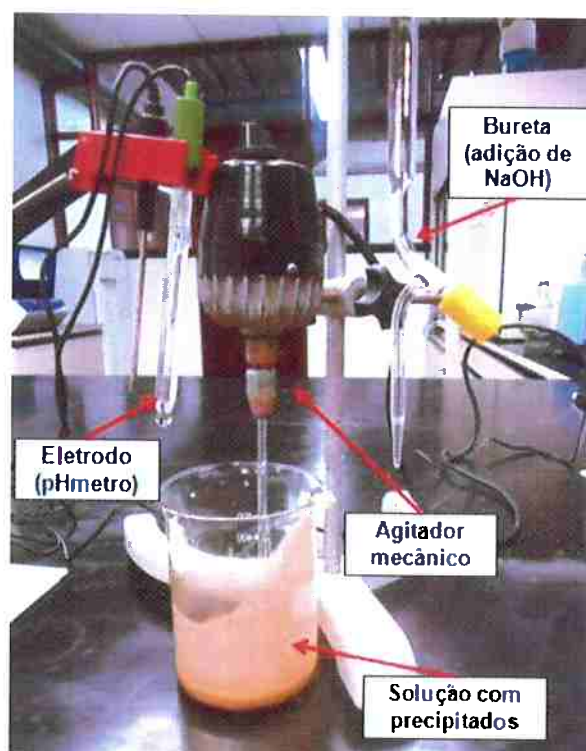


Figura 19 – Aparato experimental utilizado no ensaio de precipitação seletiva

A solução aquosa inicial, de volume igual a 327 mL, apresentava pH 0,0 e este foi elevado, em etapas, até pH 8,0. Primeiramente, o pH foi elevado do valor 0,0 para o valor 4,0 e uma alíquota de aproximadamente 30 mL, de pH 4,0, foi colhida e filtrada, para que o filtrado fosse submetido à análise química. Em seguida, a mesma solução inicial, agora com pH igual a 4,0, teve seu valor de pH aumentado até 5,0. A alíquota de 20 mL, de pH 5,0, foi retirada e, após a filtragem, o filtrado também foi encaminhado à análise química. Seguindo esse roteiro, o pH foi elevado, sucessivamente, até os valores 6,0, 7,0 e 8,0, sempre utilizando-se a mesma solução e sempre colhendo-se, para cada valor de pH, uma alíquota para ter sua composição química analisada.

Não foram retiradas as alíquotas referentes aos pHs de valores 1,0, 2,0 e 3,0, porque não se sabia se o volume de solução final seria suficiente para os ensaios subsequentes, caso as alíquotas desses três valores de pHs fossem colhidas, e porque a maioria dos metais analisados neste estudo (Mn, Fe^{2+} , Zn, Ni, Cu, Al, Co, Cd e Pb) começa a precipitar, na forma de hidróxidos, para pHs de valores acima de 4,0, como exibido na Figura 14 ^[40].

Pela diferença na composição química dos filtrados obtidos para cada valor de pH é possível obter a faixa de pH na qual ocorre a precipitação de determinado metal.

4.6 Extração por solvente

Após filtragem da solução de pH de valor 8,0, rica em precipitados e proveniente da etapa de precipitação seletiva, o filtrado foi encaminhado para a etapa de extração por solvente. A solução orgânica utilizada foi composta por 20% de Cyanex[®] 272 e 80% de querosene e a relação empregada entre as fases aquosa e orgânica (A/O) foi 1:1.

Antes de se estabelecer o contato entre as fases aquosa e orgânica, reduziu-se o pH da fase aquosa, cujo valor inicialmente era 8,0, por meio da adição de gotas (0,6 mL) de ácido sulfúrico 2 mol.L⁻¹. Alcançado o pH de valor 3,0, a fase orgânica foi adicionada. Observou-se então um decréscimo no pH, cujo valor foi reajustado para 3,0 com gotas de hidróxido de sódio 5 mol.L⁻¹. O pH da mistura foi mantido nesse valor porque acreditava-se que a solução, após a etapa de precipitação, ainda estaria rica em ferro e zinco, e porque espera-se que a fase orgânica extraia esses dois metais no pH de valor 3,0 (Figura 15 ^[42]), retirando assim as principais impurezas da solução aquosa.

Para promover um contato intenso entre as fases e, desse modo, a ocorrência da extração, a mistura das fases foi mantida sob agitação mecânica constante no interior de um béquer durante 20 minutos.

A mistura foi encaminhada para um funil de separação, no qual foi deixada em repouso por 5 minutos, para separação completa das fases, já que elas são

imiscíveis. O registro do funil foi então aberto, permitindo a obtenção da solução aquosa e, após descarte da interfase, a obtenção da solução orgânica.

Uma alíquota de 20 mL da fase aquosa foi colhida para ser enviada à análise química, realizada por ICP-OES. Pelo resultado desta análise, é possível obter a porcentagem de extração dos íons metálicos.

4.7 Eletrodeposição de dióxido de manganês

A célula de eletrodeposição foi montada em um béquer de 250 mL de capacidade, com o auxílio de uma tampa confeccionada para este ensaio. Os elementos da célula são um anodo (eletrodo de trabalho), dois catodos (contraeletrodos), um eletrodo padrão de referência de calomelano saturado, um condensador e um termômetro.

A literatura recomenda, para a eletrodeposição de dióxido de manganês, o uso de anodos feitos de grafite, titânio ou chumbo ^[20,49]. Pela indisponibilidade de se obter chumbo ou titânio, nesse ensaio foram utilizados eletrodos de grafite.

A Figura 20 exhibe a tampa confeccionada para o béquer e a Figura 21 mostra os materiais utilizados no ensaio. A célula de eletrodeposição finalmente montada está exposta na Figura 22.

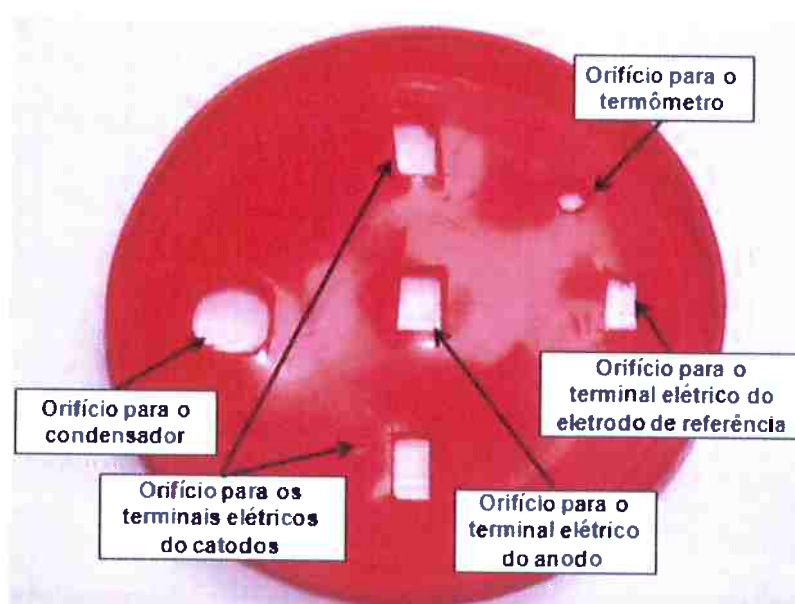
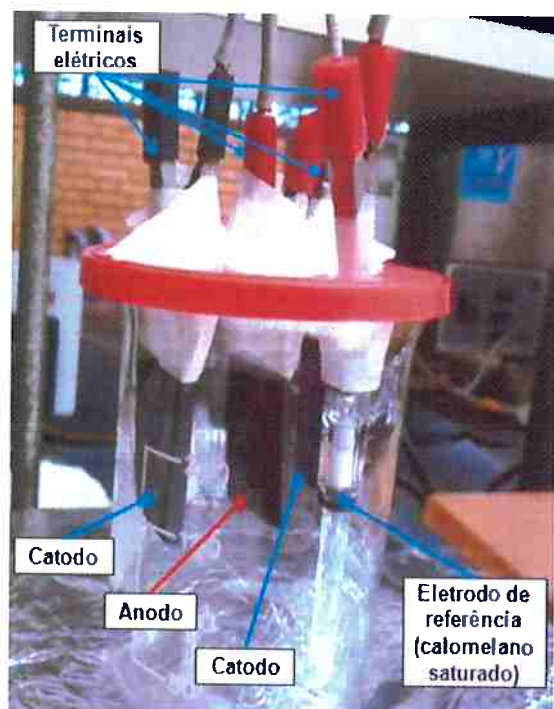


Figura 20 – Tampa para béquer utilizada no ensaio de eletrodeposição



a)



b)

Figura 21 – Materiais utilizados na eletrodeposição

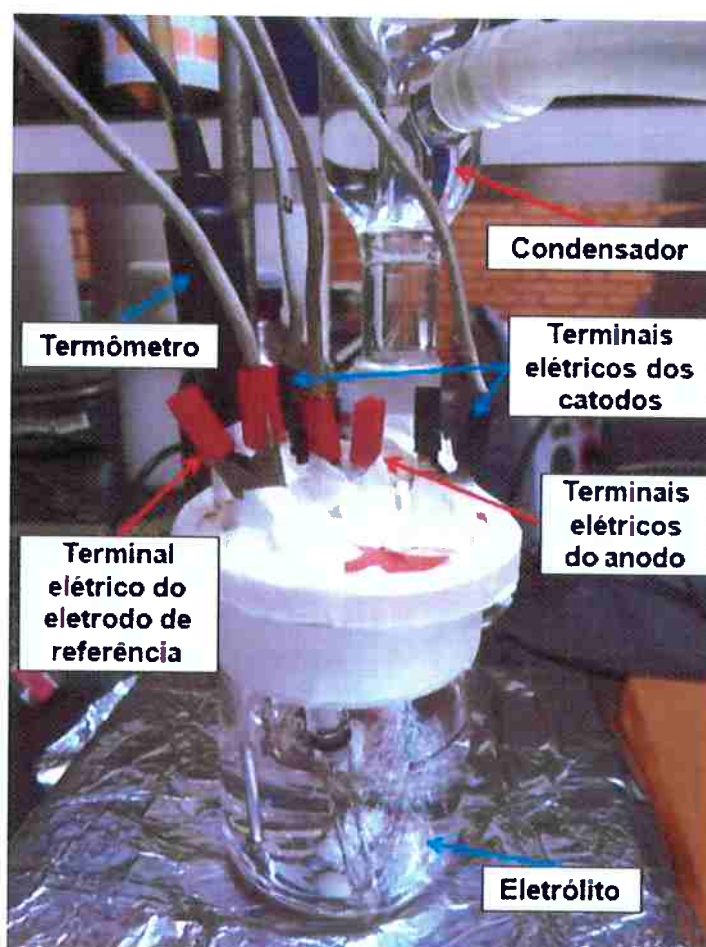


Figura 22 – Célula montada para a eletrodeposição de dióxido de manganês

Como pode se observar na Figura 21a, o anodo foi colocado no centro da célula e os catodos nas extremidades, de modo que as distâncias anodo-catodo fossem as mesmas. Foram utilizados dois contraeletrodos em vez de apenas um para que o fluxo gerado pela reação eletroquímica fosse maior, garantindo, assim, maior rendimento na eletrodeposição.

As chapas de grafite foram previamente lixadas e apresentaram 2,5 cm de largura, 5 cm de comprimento e 0,2 cm de espessura.

Antes do início do ensaio, o pH do eletrólito (fase aquosa) teve seu valor ajustado de 3,0 para 0,5, via adição de gotas de ácido sulfúrico. O valor 0,5 foi escolhido pois utilizando-o é possível obter um depósito de MnO_2 com 97,64% de pureza, como foi obtido por Roriz ^[50].

O ensaio de eletrodeposição teve duração de 1 hora e 10 minutos e foi realizado sob agitação magnética e à temperatura de 95 ± 4 °C.

A eletrodeposição ocorreu galvanostaticamente. A densidade de corrente foi mantida constante, igual a $1,69 \text{ A.dm}^{-2}$, por meio da cronopotenciometria realizada pelo potenciostato BioLogic SP-50, com o programa EC-Lab® V 10.18.

Como o volume da solução aquosa proveniente da extração por solvente, que será denominada “solução real”, não era suficiente caso fosse necessário repetir o ensaio de eletrodeposição, foi preparada uma solução sintética com composição semelhante à da solução real.

Primeiramente realizou-se a eletrodeposição com o eletrólito sintético, utilizando 170 mL de solução. Uma vez obtido um depósito no anodo imerso na solução sintética, a eletrodeposição foi realizada novamente, só que desta vez empregando como eletrólito a solução real. O volume de eletrólito real utilizado foi de 145 mL.

As áreas imersas de cada chapa de grafite nos eletrólitos sintético e real foram, respectivamente, aproximadamente igual a $8,4 \text{ cm}^2$ e $4,6 \text{ cm}^2$.

Após o ensaio, as chapas foram lavadas com água para remoção do eletrólito ácido da superfície e em seguida foram secadas em estufa por 4 h. O anodo obtido após a eletrodeposição com solução sintética e o obtido após a eletrodeposição com solução real foram encaminhados ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Philips, modelo XL30, para ser feita a análise elementar semi-quantitativa por dispersão de energia de raios-X (EDS) do material depositado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição do lote de pilhas e baterias

A composição do lote de pilhas e baterias coletado na Escola Politécnica referente ao segundo semestre de 2010 é mostrada na Tabela 2 e ilustrada na Figura 23.

Tabela 2 – Composição da sucata coletada (em porcentagem em massa)

	Porcentagem
Pilhas Alcalinas	51,7
Pilhas Secas	22,0
Baterias de NiCd	1,8
Baterias de NiMH	4,9
Baterias de íons de lítio	1,8
Pilhas botão	0,3
Baterias de Pb-ácido	12,8
Pilhas Falsas	2,1
Não identificadas	1,5
Pilhas Oxialcalinas	< 0,1
Carcaças de celular	0,9
Circuitos de celular	0,1
TOTAL	100,0

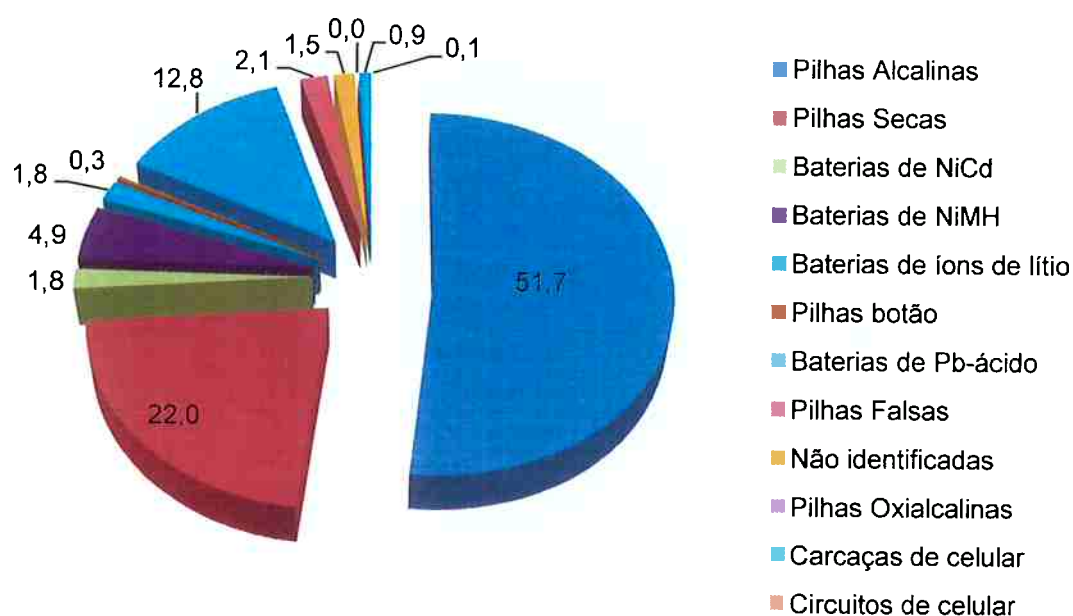


Figura 23 – Composição do lote de sucata (em porcentagem em massa)

As pilhas e baterias alcalinas correspondem a 52% e as pilhas e baterias secas a 22 % do lote estudado. Esses dois tipos de pilhas são os mais comuns e respondem juntos a quase três quartos (74%) da sucata analisada.

A massa total pesada foi de aproximadamente 275 kg. Embora as baterias de chumbo-ácido representem 13% em massa do lote estudado, a quantidade encontrada delas foi inferior à de outras pilhas e baterias. Essa porcentagem é explicada pelo fato de uma bateria selada de chumbo ser muito mais pesada (sua massa varia entre 1,5 kg e 2 kg) que uma bateria, por exemplo, alcalina, cuja massa é de aproximadamente 25 g.

Espinosa ^[51] determinou a composição de um lote de pilhas e baterias exauridas fornecidas pela Organização Não-Governamental (ONG) Antena-Verde, sediada na cidade de São Paulo. Esse lote corresponde às pilhas e baterias coletadas no período de um mês em um ponto de coleta localizado na Zona Oeste da cidade de São Paulo. A fim de se realizar a comparação com o lote de Espinosa ^[51], serão desconsideradas as baterias de chumbo-ácido presentes na sucata coletada na Escola Politécnica, já que na amostra analisada por Espinosa ^[51] não havia esse tipo de bateria. A Tabela 3 exibe, em sua primeira coluna de valores, denominada "POLI-USP", a composição da sucata coletada na Escola Politécnica da USP (Tabela 2), e na segunda coluna de valores, denominada "Espinosa", a composição do lote estudado por Espinosa ^[51].

Tabela 3 – Composição da sucata coletada na Escola Politécnica e do lote estudado por Espinosa

	Porcentagem	
	POLI-USP	Espinosa ^[51]
Pilhas Alcalinas	59,3	60,0
Pilhas Secas	25,2	34,8
Baterias de NiCd	2,0	1,8
Baterias de NiMH	5,6	1,4
Baterias de íons de lítio	2,1	0,7
Pilhas botão	0,4	-
Pilhas Falsas	2,4	-
Não identificadas	1,7	0,5
Pilhas Oxialcalinas	0,04	0,1
Carcasas de celular	1,1	-
Circuitos de celular	0,1	-

É possível observar que as porcentagens correspondentes às pilhas alcalinas, às baterias de NiCd e às pilhas oxi-alcalinas, em ambos os estudos, são semelhantes. A sucata coletada na Escola Politécnica da USP, em comparação com o lote analisado por Espinosa ^[51], apresentou quantidades superiores de baterias de NiMH e baterias de íons de lítio e quantidades inferiores de pilhas secas.

A Figura 24 mostra a composição em massa das pilhas vendidas no mercado europeu. Pode-se observar que a quantidade de pilhas e baterias alcalinas vendidas corresponde a 74% do total e a quantidade correspondente de pilhas secas (de Zn-C), corresponde a 20% ^[2].

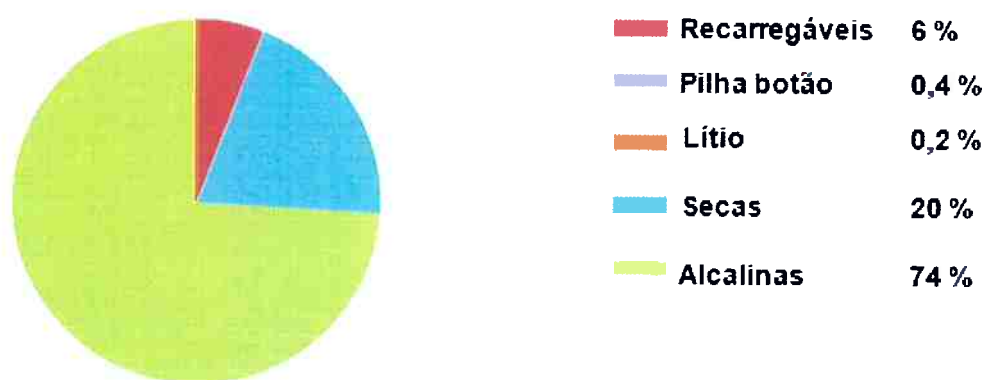


Figura 24 – Composição do montante de pilhas e baterias vendidas no mercado europeu em 2009 (em porcentagem em massa) ^[2]

Considerando que a maior parte dessas pilhas e baterias virará sucata em poucos meses, será feita a comparação da composição da sucata coletada no presente estudo com a composição das pilhas e baterias vendidas na Europa. Como a composição do lote europeu não apresenta baterias de chumbo-ácido, que são mais pesadas, como explicado anteriormente, a comparação será feita com os dados da Tabela 3. As porcentagens correspondentes às pilhas secas relativas ao total delas vendido na Europa e o total encontrado na sucata coletada nos domínios da Escola Politécnica se mostraram próximas, sendo, respectivamente, 20% e 22%. Enquanto no mercado europeu a porcentagem vendida de pilhas alcalinas responde por aproximadamente três quartos do total vendido ^[2], a quantidade encontrada dessas pilhas representa 60% de toda a sucata recolhida na Escola Politécnica e de todo o lote estudado por Espinosa ^[51].

Uma amostra representativa (de cerca de 10 kg) da população de pilhas e baterias foi montada e sua composição é mostrada na Tabela 4 e ilustrada na

Figura 25. Procurou-se manter as composições da amostra representativa e do lote estudado semelhantes, fato que pode ser verificado pela comparação entre a Figura 23 e a Figura 25.

Por representarem uma porcentagem desprezível no lote (0,03%, Tabela 2), as pilhas oxialcalinas não foram contabilizadas na montagem da amostra.

Tabela 4 – Composição da amostra montada

	Massa (g)	Porcentagem
Pilhas Alcalinas	5.095	49,6
Pilhas Secas	2.209	21,5
Baterias de NiCd	179	1,7
Baterias de NiMH	495	4,8
Baterias de íons de lítio	194	1,9
Pilhas botão	35	0,3
Baterias de Pb-ácido	1.562	15,2
Pilhas Falsas	208	2,0
Não identificadas	152	1,5
Pilhas Oxialcalinas	0	0
Carcaças de celular	118	1,1
Circuitos de celular	19	0,2
TOTAL	10.266	100

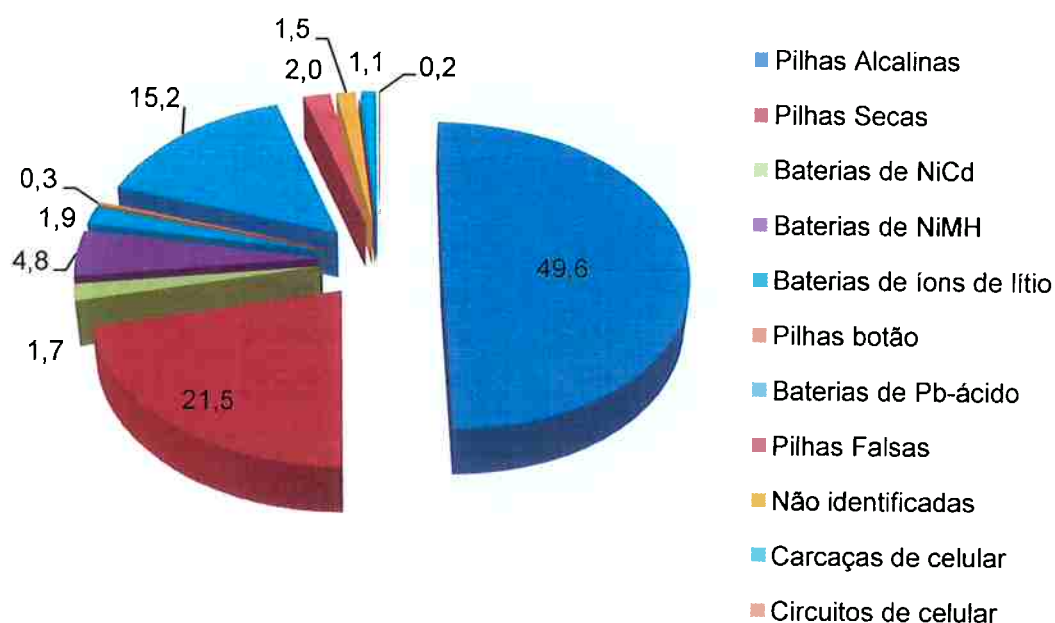


Figura 25 – Composição da amostra representativa do lote de sucata (porcentagem em massa)

5.2 Moagem

5.2.1 Moagem em grelha de 8 mm

Foram submetidas à moagem somente as pilhas e baterias alcalinas, secas, as de NiMH e as de NiCd (as quais formam o conjunto das chamadas "pilhas originais"). A massa inicial moída foi de 8,3 kg. Para a moagem foram utilizados o moinho de facas com grelha de aberturas de 8 mm de diâmetro.

A Tabela 5 mostra o balanço de massa da operação unitária de moagem. A coluna nomeada "grelha" corresponde à quantidade de material que sobrou na grelha ao fim da operação (material não passante).

Tabela 5 – Balanço de massa da moagem das pilhas originais em grelha de 8 mm

Antes (g)	Depois (g)			Perda (g)	
	Moído	Grelha	Soma		%
8.294	7.393	239	7.632	662	8,0

Obteve-se 7,6 kg de material moído e uma perda de 8%. Ocorre perda no processo devido ao fato de o exaustor sugar partículas leves e finas e de partículas caírem fora do recipiente que recebe o material moído.

5.2.2 Separação granulométrica

A separação granulométrica foi feita por meio de cinco peneiras, com o tamanho da abertura da primeira peneira sendo aproximadamente o dobro da abertura da segunda e assim sucessivamente. As peneiras foram agitadas durante 15 minutos e a massa inicial utilizada foi de 147,6 g. O resultado da separação está mostrado no histograma da Figura 26. Foi utilizada a notação "-7,93 +4,76" para representar a fração cujas partículas apresentam tamanho menor que 7,93 mm, passando pela primeira peneira, e tamanho maior que 4,76 mm, ficando retida na segunda peneira. As outras frações são representadas de modo análogo.

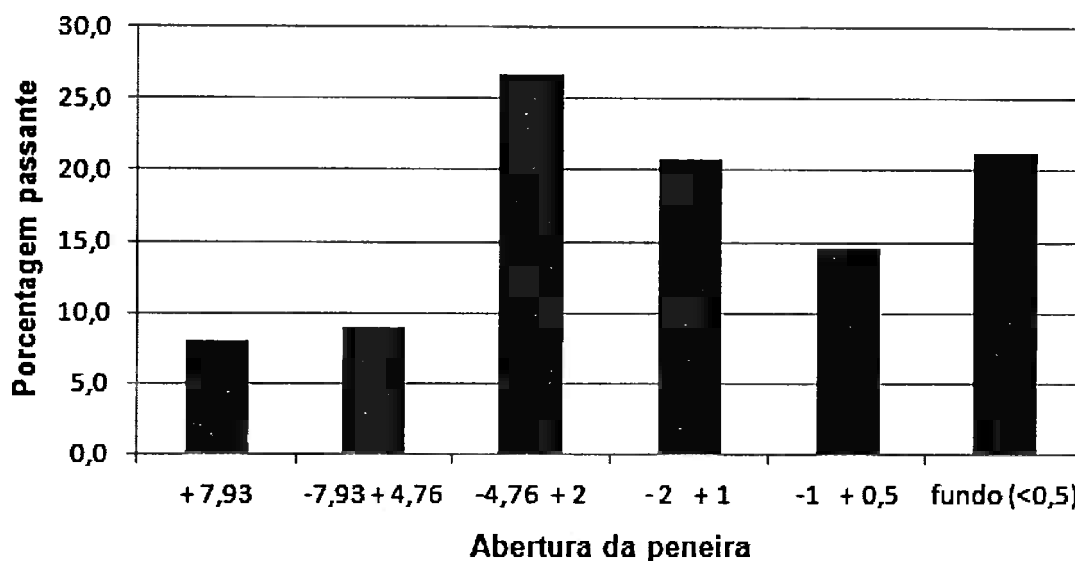


Figura 26 – Resultado da separação granulométrica

Pela observação a olho nu, constatou-se que haveria material ativo preso nas carcaças de aço dobradas pela moagem e nas partículas maiores, e, devido a tais fatores, o material encapsulado não conseguiria ser lixiviado, prejudicando a recuperação desejada dos componentes das pilhas e baterias. Pelos dados da Figura 26, é possível inferir que o tamanho de 44% das partículas da massa inicial é maior que 2 mm, o que evidencia o fato de que quase metade do material ensaiado não pode ser considerado fino e tem, portanto, dimensões maiores do que as necessárias para a etapa subsequente de lixiviação.

5.2.3 Moagem em grelha de 3 mm

Devido ao fato de que houve material ativo, passível de ser lixiviado, aprisionado nas carcaças metálicas dobradas e nas partículas mais grosseiras, realizou-se outra moagem das pilhas originais previamente moídas, na qual foi utilizada uma grelha de abertura de 3 mm ao invés da grelha de 8 mm. O balanço de massa da nova moagem é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Balanço de massa da moagem das pilhas originais em grelha de 3 mm

Antes (g)	Depois (g)			Perda (g)	
	Moído	Grelha	Soma	%	
6.893	6.429	125	6.554	339	4,9

O processo permitiu obter 6,5 kg de material e exibiu uma perda de aproximadamente 5%. A perda, como previamente dito, pode ser explicada pela sucção das partículas finas por parte do exaustor e pelo fato de algumas partículas não caírem dentro do recipiente de material moído.

Fez-se também a moagem em grelha de 3 mm das pilhas falsas, as quais não haviam sido previamente moídas. O balanço de massa da moagem das pilhas falsas é mostrado na Tabela 7.

Tabela 7 – Balanço de massa da moagem das pilhas falsas em grelha de 3 mm

Antes (g)	Depois (g)			Perda (g)	
	Moído	Grelha	Soma	%	
207,3	122,8	43,5	166,3	41,0	19,8

A perda correspondente à moagem das pilhas falsas (19,8%) é cerca de quatro vezes maior que a perda na moagem das pilhas e baterias originais (4,9%). Isso pode ser explicado pelo fato de que como a massa de pilhas falsas (207 g) é bastante inferior à das pilhas originais (quase 7 kg), uma perda de 41 g no processo corresponde a uma maior porcentagem de perda.

5.3 Separação magnética

Com intuito de obter a separação do ferro, foi realizada a separação magnética das pilhas originais em um separador magnético de correias cruzadas, após homogeneização e quarteamento do material moído.

A massa destinada a essa separação foi 918 g. A fração magnética foi separada por um ímã permanente (1000 G) e a fracamente magnética por um eletro-ímã de alto campo induzido (7000 G). O resultado da separação magnética é ilustrado na Figura 27.

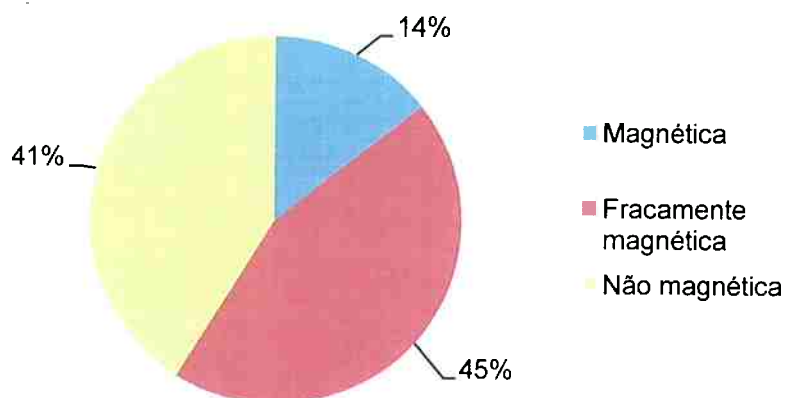


Figura 27 – Resultado da separação magnética

Comparando-se a massa inicial (918 g) com a massa obtida no final da separação (849 g), observa-se uma perda de 7,5%. Partículas podem ter ficado aderidas nos recipientes de coleta das frações ou terem sido levadas pelo ar por serem finas.

Finalizada a separação, guardou-se a amostra não magnética em um saco plástico e passou-se um ímã de mão, por cima do plástico, sobre essa amostra. Foi observado que algumas partículas foram atraídas pelo ímã, evidenciando que há material magnético na fração não magnética. Como não houve contato direto entre ímã e as partículas, por conta da barreira física do plástico, as partículas magnéticas não foram separadas e, portanto, continuaram presentes no material não magnético.

Ao passar abaixo dos ímãs do separador, partículas não magnéticas podem ter ficado acima de partículas magnéticas, impedindo-as de serem atraídas e carregando-as para o recipiente no qual foi colhida a fração não magnética. Por esse motivo, há a presença de material magnético na fração não magnética.

Por outro lado, pode haver também material não magnético na fração magnética. Partículas magnéticas são atraídas pelos ímãs e podem carregar consigo material não magnético, leve e fino, por terem-no encapsulado.

5.4 Caracterização

Para a etapa de caracterização, as amostras foram divididas em cinco grupos: pilhas originais; fração magnética, fração fracamente magnética e fração não magnética, oriundas das pilhas originais; e pilhas falsas.

5.4.1 Pilhas originais e pilhas falsas

A Tabela 8 fornece a composição química das pilhas denominadas originais e das pilhas falsas.

Tabela 8 – Composição das pilhas originais e das pilhas falsas determinada por análise química por ICP-OES (dados em porcentagem em massa)

	Originais	Falsas
Fe	19,5	5,80
Mn	26,0	27,4
Zn	21,3	41,5
Ni	2,7	0,84
Cu	1,9	0,29
K	2,6	0,75
Al	0,49	0,85
Co	0,58	0,19
Cd	0,35	0,10
Pb	0,02	0,2
Insolúveis	8,07	27,1

É importante destacar que a concentração de chumbo, que é um metal tóxico, é dez vezes maior nas pilhas falsas (0,2%) do que nas pilhas e baterias originais (0,02%). Esse resultado ajuda a confirmar que as pilhas falsas são feitas sob menor ou nenhuma preocupação com o teor de metais perigosos utilizados. A caracterização química quanto ao teor de mercúrio não foi realizada, pois não havia solução padrão disponível para o ICP – OES fazer a leitura deste elemento.

Era esperado que a concentração de cádmio nas pilhas falsas fosse superior ao das pilhas originais, pelo fato de o cádmio ser um metal perigoso. Entretanto, isso não ocorreu, provavelmente porque dentre as pilhas e baterias falsas coletadas não havia pilhas de níquel-cádmio, e dentre as pilhas originais havia, e portanto, o menor teor de cádmio das pilhas falsas (0,10%) deve-se a teores residuais contidos em pilhas e baterias que não as de NiCd.

As concentrações de manganês encontradas para as pilhas originais e falsas foram semelhantes (respectivamente, 26,0% e 27,4%).

As concentrações de níquel, cobre e cobalto foram menores nas pilhas falsas do que nas originais pelo fato de que a quantidade de pilhas e baterias falsas coletadas era composta predominantemente por pilhas alcalinas e secas, cujos constituintes principais não são o níquel, o cobre e o cobalto.

A concentração de ferro nas pilhas falsas (5,80%) é três vezes menor que nas pilhas originais (19,5 %). A diferença de concentrações pode ser explicada por uma possível substituição da carcaça de aço, componente de pilhas e baterias originais, por carcaças de plástico, frequentemente encontradas nas pilhas falsas. Isso é corroborado pelo fato de que a porcentagem de insolúveis, compostos por plástico, papel e grafite, é maior para as pilhas falsas (27,1%) do que para as pilhas originais (8,07%).

5.4.2 *Pilhas originais e suas frações*

A Tabela 9 apresenta a composição química das pilhas originais e das frações obtidas após a separação magnética dessas pilhas.

Tabela 9 – Composição das pilhas originais e de suas frações determinada por análise química por ICP-OES (dados em porcentagem em massa)

	Originais	Não magnética	Fracamente magnética	Magnética
Fe	19,5	3,35	33,3	81,9
Mn	26,0	34,4	19,8	4,89
Zn	21,3	32,5	12,1	5,11
Ni	2,7	1,1	3,1	6,7
Cu	1,9	2,7	0,67	0,27
K	2,6	2,9	3,2	1,8
Al	0,49	0,68	0,38	0,18
Co	0,58	0,67	0,51	0,46
Cd	0,35	0,42	0,29	0,23
Pb	0,02	0,03	0,01	0,002
Insolúveis	8,07	12,5	6,99	3,58

No que diz respeito às diferenças de concentração observadas entre as frações magnética e não magnética, é possível inferir que as concentrações de zinco e de cobre na fração não magnética são, respectivamente, cerca de seis e dez vezes superior à concentração correspondente na fração magnética. A concentração de níquel na fração magnética apresentou-se seis vezes maior que na fração não magnética, o que já era esperado porque o níquel apresenta certo caráter ferromagnético.

Embora a separação magnética tenha conseguido concentrar o ferro, fazendo com que sua concentração na fração magnética (81,9%) seja vinte e quatro vezes maior que na fração não magnética (3,3%), confirma-se o fato previamente observado pela utilização do ímã de mão de que há ferro na fração não magnética.

Na fração fracamente magnética, todos os elementos analisados, exceto o potássio, apresentaram concentrações intermediárias entre as concentrações encontradas nas frações magnética e não magnética, como era esperado. A diferença obtida na quantidade de potássio não é significativa, visto que a concentração encontrada na fração fracamente magnética (3,19%) é apenas 11% superior à encontrada na fração não magnética (2,87%).

Como pode ser verificado na Tabela 9, a fração não magnética é a mais rica em manganês (34,4 %) e será utilizada em todos os próximos ensaios, já que eles

objetivam tornar a solução pura em manganês para a eletrodeposição de dióxido de manganês.

A composição das pilhas originais também foi analisada por meio da comparação com a composição obtida por Espinosa ^[51]. A Tabela 12 apresenta as composições químicas obtidas em ambas as pesquisas.

Tabela 10 – Composição química das pilhas originais oriundas da sucata da Escola Politécnica em comparação com a encontrada por Espinosa

	Composição (%)	
	POLI-USP	Espinosa ^[51]
Fe	19,47	13,84
Mn	26	19,7
Zn	21,35	17,3
Ni	2,74	0,71
Cu	1,9	nd
K	2,64	nd
Al	0,49	nd
Co	0,58	0,14
Cd	0,35	0,42
Pb	0,02	0,03
Insolúveis	8,07	7,68

Considerando que as sucatas analisadas nos dois estudos são provenientes de diferentes regiões e foram coletadas em períodos diferentes, pode-se afirmar que as concentrações encontradas para a maioria dos metais (Fe, Mn, Zn, Co, Cd e Pb) e a fração de insolúveis (plásticos, tecidos e grafites) são semelhantes. O menor teor de níquel encontrado no lote de Espinosa ^[51] pode ser explicado pelo fato de que, nesse lote, há menor quantidade de baterias de NiMH (1,4%, Tabela 3) do que na sucata coletada na Escola Politécnica (5,6%, Tabela 3).

5.5 Lavagem

No ensaio preliminar, a solução resultante da primeira lavagem apresentou pH igual a 9,9, sendo, portanto, uma solução básica. Esse valor de pH evidencia uma maior concentração de OH^- na solução, provando que o hidróxido de potássio da amostra sólida foi retirado pela água destilada.

Devido à basicidade da solução, questionou-se a possibilidade de ter ocorrido a lixiviação básica da amostra. Para a verificação, uma alíquota da solução foi colhida e sua composição química foi determinada. A Tabela 11 exibe as concentrações dos metais presentes na solução de lavagem.

Tabela 11 – Resultado da análise química por ICP-OES da solução de lavagem

Concentração do metal em solução (mg.L^{-1})	
Fe	0,1
Mn	0,6
Zn	0,8
Cu	0,4
K	490,5

As concentrações encontradas, exceto a do potássio, na solução de lavagem, encontram-se abaixo de 1 mg.L^{-1} . Os metais analisados na caracterização química e não apresentados na Tabela 11, como Ni, Co, Al, Cd e Pb, apresentaram concentrações inferiores ao limite de detecção do equipamento de análise química (ICP-OES). Pode ser considerado, portanto, que apenas o potássio é solubilizado pela solução de lavagem.

Após a segunda lavagem, a solução obtida exibiu pH de valor igual a 7,3. Esse valor permite afirmar que a quase totalidade do KOH das pilhas e baterias foi retirada pela primeira lavagem, tendo em vista o fato de que o pH da água destilada utilizada para as lavagens possui valor de 6,7.

5.6 Lixiviação em ácido sulfúrico

5.6.1 Lixiviação sem presença de peróxido

A Tabela 12 apresenta as porcentagens lixiviadas pela solução sulfúrica, para cada metal da fração não magnética das pilhas e baterias.

Tabela 12 – Porcentagens de lixiviação, para cada metal, obtidas pela solução de ácido sulfúrico

	% lixiviada
Fe	76,4
Mn	7,2
Zn	96,7
Ni	100,0
Cu	8,6
K	95,2
Al	93,3
Co	58,9
Cd	100,0
Pb	nd

Pode-se observar que 76,4% do ferro e 7,2% do manganês contidos na amostra inicial foram lixiviados pela solução de ácido sulfúrico. Os metais zinco, níquel, potássio, alumínio e cádmio apresentaram porcentagens de lixiviação superiores a 90%, sendo que o níquel e o cádmio foram 100% lixiviados.

A Tabela 13 apresenta a porcentagem de amostra sólida solubilizada pelo ácido sulfúrico e a parcela correspondente de insolúveis.

Tabela 13 – Fração solubilizada e fração de insolúveis obtidas após lixiviação com ácido sulfúrico (dados em porcentagem em massa)

Meio	Fração solubilizada	Insolúveis
H ₂ SO ₄	57	43

O meio sulfúrico permitiu lixiviar 57% da amostra não magnética. Após a filtração do licor e secagem do sólido que permaneceu no filtro (fração insolúvel em ácido sulfúrico, que corresponde a 43% da amostra), este sólido foi encaminhado à lixiviação por água régia para caracterização. A Tabela 14 mostra a composição química do sólido insolúvel.

Tabela 14 – Composição da fração insolúvel em ácido sulfúrico determinada por análise química por ICP-OES (dados em porcentagem em massa)

Composição (%)	
Fe	2,02
Mn	37,7
Zn	2,70
Ni	-
Cu	6,72
K	0,29
Al	0,17
Co	1,11
Cd	-
Pb	0,10

O metal em maior concentração na fração insolúvel em ácido sulfúrico é o manganês (37,7%). Tal resultado reflete a presença do manganês predominantemente na forma de MnO_2 , o qual é insolúvel em ácido sulfúrico.

A parcela da fração insolúvel atacada pela água régia, bem como a parcela não atacada, está exibida na Tabela 15.

Tabela 15 – Fração solubilizada e fração de insolúveis obtidas após lixiviação com água régia do material insolúvel em ácido sulfúrico (dados em porcentagem em massa)

Meio	Fração solubilizada	Insolúveis
Água régia	20	80

Nessa etapa, apenas 20% da fração insolúvel em ácido sulfúrico foi solubilizado em água régia.

A amostra inicialmente destinada à lixiviação sulfúrica é composta por 34 % de material totalmente inerte (80% dos 43% insolúveis em ácido sulfúrico), não lixiviado

pelo ácido sulfúrico e tampouco pela água-régia. Este material inerte provavelmente é oriundo dos plásticos, tecidos e grafite que compõem as pilhas e baterias.

5.6.2 Lixiviação com presença de peróxido

As porcentagens lixiviadas, para cada metal, pela solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio são exibidas na Tabela 16.

Tabela 16 – Porcentagens de lixiviação, para cada metal, obtidas pela solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio

	% lixiviada
Fe	77,3
Mn	99,9
Zn	98,1
Ni	99,9
Cu	29,9
K	99,6
Al	74,4
Co	96,8
Cd	100,0
Pb	11,2

Utilizando-se a solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, foi possível lixiviar a quase totalidade de manganês, zinco, níquel, potássio e cobalto. O cádmio foi novamente 100% lixiviado.

A Tabela 17 mostra a parcela da amostra sólida solubilizada pelo ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, e a fração de insolúveis.

Tabela 17 – Fração solubilizada e fração de insolúveis obtidas após lixiviação com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (dados em porcentagem em massa)

Meio	Fração solubilizada	Insolúveis
H ₂ SO ₄ e H ₂ O ₂	81	19

A solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio permitiu obter uma porcentagem de lixiviação igual a 81 %, frente aos 57 % obtido na lixiviação sem peróxido. O sólido insolúvel na solução com peróxido foi secado após filtragem e submetido ao ataque por água régia para caracterização química. A composição química do insolúvel está exibida na Tabela 18.

Tabela 18 – Composição da fração insolúvel em ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio determinada por análise química por ICP-OES (dados em porcentagem em massa)

Composição (%)	
Fe	2,85
Mn	0,22
Zn	4,44
Ni	0,01
Cu	10,9
K	0,02
Al	1,00
Co	0,12
Cd	-
Pb	0,11

A redução do Mn^{4+} para Mn^{2+} provocada pela presença do peróxido de hidrogênio no meio sulfúrico é evidenciada na concentração de manganês presente na fração insolúvel da lixiviação. Enquanto que para a lixiviação em ausência de peróxido o teor de manganês na parcela insolúvel era 37,7% (Tabela 14), para o ensaio contendo peróxido esse teor é reduzido mais de cem vezes para 0,22% (Tabela 18).

A Tabela 19 apresenta as parcelas atacada e não atacada pela água régia.

Tabela 19 – Fração solubilizada e fração de insolúveis obtidas após lixiviação com água régia do material insolúvel em ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (dados em porcentagem em massa)

Meio	Fração solubilizada	Insolúveis
Água régia	31	69

A água régia utilizada na caracterização solubilizou 31 % da fração insolúvel em ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio.

A amostra inicialmente destinada à lixiviação com peróxido é composta por 13% de material inerte (69% dos 19% insolúveis em ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio), proveniente de plásticos, tecidos e grafite.

As porcentagens de material inerte obtidas nas etapas de lixiviação na ausência e presença de peróxido e na posterior caracterização foram, respectivamente, 13% e 34%. Independentemente da lixiviação ter ocorrido com ou sem peróxido, as porcentagens relativas à fração inerte das amostras não magnéticas deveriam ser semelhantes, já que essa fração corresponde ao material não lixiviado pelo ácido sulfúrico, nem pela água régia. A diferença entre os valores encontrados, 13% e 34%, reflete a heterogeneidade das amostras obtidas após o quarteamento de quaisquer frações provenientes das pilhas e baterias moídas.

5.6.3 Comparação das porcentagens lixiviadas por cada solução

A Tabela 20 mostra as porcentagens lixiviadas, para cada metal, pelas soluções sulfúricas na ausência e na presença de peróxido. As porcentagens foram obtidas por meio de balanço de massa, utilizando-se as massas lixiviadas, relações sólido-líquido empregadas e as concentrações de cada elemento encontradas pela análise química por ICP-OES.

Tabela 20 – Porcentagens de lixiviação, para cada metal, obtidas pelas soluções sulfúricas na ausência e na presença de peróxido de hidrogênio

	Solução de H_2SO_4	Solução de $H_2SO_4 + H_2O_2$
Fe	76,4	77,3
Mn	7,2	99,9
Zn	96,7	98,1
Ni	100,0	99,9
Cu	8,6	29,9
K	95,2	99,6
Al	93,3	74,4
Co	58,9	96,8
Cd	100,0	100,0
Pb	nd	11,2

É possível inferir que a solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio lixiviou a quase totalidade do manganês presente na amostra sólida (99,9%), enquanto que a solução de H_2SO_4 lixiviou apenas 7,2% do manganês contido no sólido. Esse resultado se deve ao fato de que o peróxido de hidrogênio atuou como redutor na presença de dióxido de manganês ^[32] e foi, deste modo, responsável pela redução do Mn^{4+} para Mn^{2+} . Como o Mn^{2+} é solúvel em ácido sulfúrico e o Mn^{4+} não o é, o peróxido de hidrogênio possibilitou, dessa maneira, uma recuperação de cerca de catorze vezes maior do metal manganês em solução.

O aumento da porcentagem extraída de manganês por soluções de ácido sulfúrico contendo peróxido também foi verificado por Shin *et al.* ^[32] e Kim *et al.* ^[36]. Nos estudos realizados por esses pesquisadores, ocorreu a lixiviação de quantidades superiores a 80% de manganês ^[32,36].

As quantidades lixiviadas de ferro, zinco, níquel, potássio e cádmio foram semelhantes para ambas as soluções. A solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio lixiviou maior porcentagem de cobalto (96,8%) e de cobre (29,9%), do que a solução contendo apenas ácido sulfúrico (respectivamente, 58,9% e 8,6%). Como explicado anteriormente, a maior quantidade lixiviada de cobre decorre da presença de substâncias oxidantes (como o peróxido de hidrogênio) na solução.

5.7 Precipitação seletiva

As concentrações dos metais presentes em maior quantidade (manganês e zinco) nos licores de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio para os pHs de valores 4,0 a 8,0 estão exibidas na Figura 28.

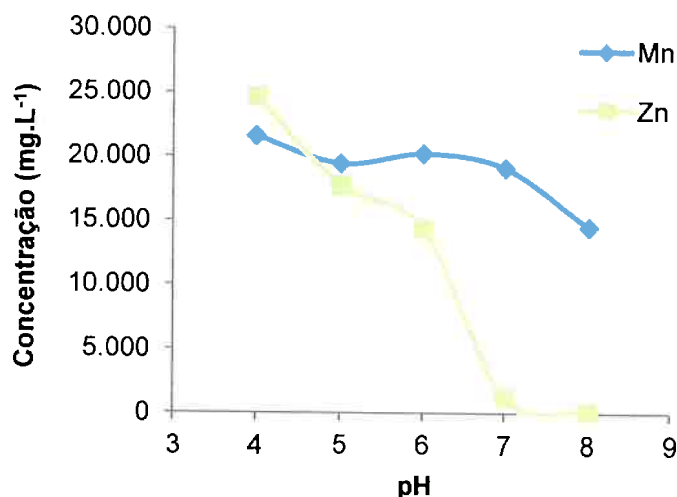


Figura 28 – Concentrações de manganês e zinco fornecidas por ICP-OES e obtidas nos licores de pH de valor 4,0 a 8,0 provenientes da precipitação seletiva

É possível inferir que a concentração de manganês mantém-se constante até o pH de valor 7,0 e sofre uma queda no pH de valor 8,0, evidenciando o começo da formação de seu hidróxido neste valor. Esse resultado está de acordo com a literatura, tendo em vista que a precipitação do hidróxido de manganês (II) inicia-se para pH de valor 8,0, conforme consta no diagrama de precipitação de hidróxidos exibido na Figura 14 ^[40].

O zinco tem sua concentração parcialmente reduzida do pH de valor 4,0 a 6,0 e bruscamente reduzida a partir do pH de valor 6,0. Entre os valores 4,0 e 6,0 a diminuição na concentração é explicada pela coprecipitação de hidróxido de zinco promovida pela precipitação de outros elementos na solução. Já a redução de 92% da concentração de zinco, entre os pHs de valores 6,0 e 7,0, é justificada pelo fato de que os cátions zinco começam a precipitar na forma de hidróxido para pH de valor 6,5. Para pH de valor 8,0 espera-se que todo o zinco em solução tenha se transformado em hidróxido, conforme exposto na Figura 14 ^[40]; isso de fato ocorreu,

já que, até se alcançar esse valor de pH, observou-se a precipitação de 99,7% do zinco presente no início do ensaio.

A Figura 29 fornece as concentrações dos metais presentes em menor quantidade (níquel, cobre, cobalto e cádmio) nos licores de H_2SO_4 e H_2O_2 para os pHs de valores 4,0 a 8,0.

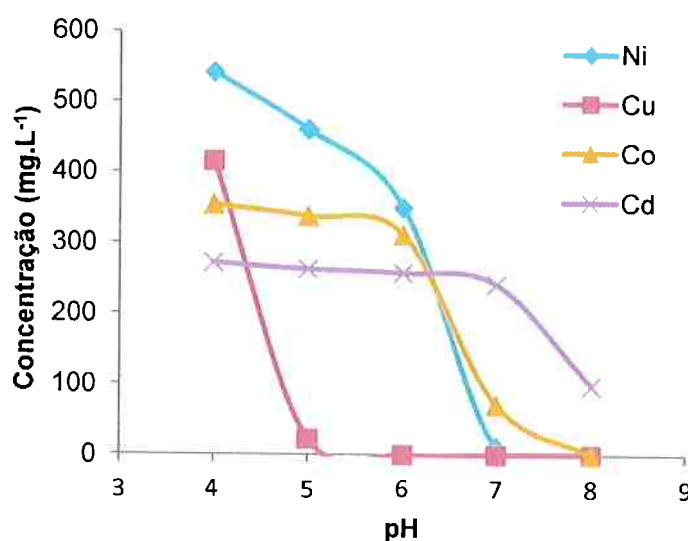


Figura 29 – Concentrações de níquel, cobre, cobalto e cádmio fornecidas por ICP-OES e obtidas nos licores de pH de valor 4,0 a 8,0 provenientes da precipitação seletiva

Pode-se observar que os metais cobre e níquel nos licores apresentaram redução em sua concentração, respectivamente, a partir de pHs de valores 4,0 e 6,0. Já o cobalto e cádmio tiveram sua concentração reduzida, respectivamente, a partir de pHs de valores 6,0 e 7,0. Esses resultados são confirmados pelo diagrama presente na Figura 14^[40], o qual mostra que a precipitação dos hidróxidos de níquel, cobalto e cádmio têm início para pH de valores entre 6,0 e 6,5^[40]. O valor do pH de precipitação do hidróxido de cobre (II) não foi encontrado, entretanto, pela Figura 29 acredita-se que este valor está localizado entre 4,0 e 5,0.

A curva de precipitação do ferro não foi levantada pois a concentração dos íons de ferro foi considerada desprezível (abaixo de 5 mg.L^{-1}) já no licor de pH de valor 4,0. O ferro pode estar presente na forma de Fe^{2+} e Fe^{3+} no licor de lixiviação a ser encaminhado para a etapa de precipitação seletiva. Como a precipitação dos hidróxidos de Fe(II) e de Fe(III) se inicia, respectivamente, em pH de valores 5,5 e

2,0, e como não se observou queda no teor de íons de ferro nos valores de pH abordados no ensaio (4,0 a 8,0), pode-se concluir que o ferro estava presente na solução na forma de Fe^{3+} . Ou seja, a formação de hidróxidos de ferro insolúveis começou em pH de valor 2,0 e, ao se alcançar o pH de valor 4,0, a quase totalidade do ferro já havia precipitado. O cátion de ferro estava presente na forma férrica pois o peróxido de hidrogênio atua como oxidante perante ao ferro e foi responsável pela oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} .

Baseando-se nos resultados obtidos neste ensaio, é possível afirmar, portanto, que a precipitação seletiva realizada por meio do aumento do valor do pH até 8,0 consegue atingir o objetivo de separar as impurezas e tornar a solução mais pura em íons manganês (II).

5.8 Extração por solvente

A extração por solvente foi feita com o licor obtido após o pH de valor 8,0 ter sido atingido na precipitação seletiva.

Quando a extração foi realizada, ainda não se tinha os dados referentes à composição química dos filtrados obtidos na precipitação seletiva e não se sabia quão eficaz seria a remoção de impurezas. Acreditava-se que uma vez terminado o ensaio de precipitação seletiva, o ferro e o zinco ainda estariam presentes na solução em concentrações que poderiam influenciar na pureza do dióxido de manganês eletrolítico depositado, já que, juntamente com o manganês, o ferro e o zinco são os metais em maior concentração no licor de lixiviação, como exibido na Tabela 21.

Tabela 21 – Resultado da análise química por ICP-OES do licor de lixiviação em meio sulfúrico contendo peróxido de hidrogênio

Concentração do metal em solução (mg.L⁻¹)	
Fe	1.507
Mn	37.018
Zn	35.927
Ni	830
Cu	718
K	736
Al	452
Co	563
Cd	435
Pb	nd

Como era esperado a presença de ferro e zinco, o objetivo da extração por solventes foi extrair esses dois metais da fase aquosa. Para isso, o valor do pH da mistura das fases aquosa e orgânica foi fixado em 3,0, já que para esse valor os cátions Fe^{3+} e o Zn^{2+} são extraídos em sua quase totalidade ^[42], como mostra a Figura 15.

Entretanto, após as análises químicas das soluções resultantes da precipitação seletiva terem sido feitas, soube-se que, na solução de pH 8,0 obtida ao término da etapa de precipitação, o ferro se apresenta em concentrações menores que 5 ppm e que 99,7 % do zinco foi precipitado na forma de hidróxidos, correspondendo a uma concentração final de zinco na solução igual a 72 mg.L⁻¹.

A Tabela 22 exhibe a composição da fase aquosa obtida ao término da extração por solventes. Na análise química dessa solução aquosa, além das concentrações dos metais considerados nas etapas anteriores, foi analisada a concentração de sódio, incorporado à solução devido às adições de hidróxido de sódio 5 mol.L⁻¹ no ensaio de precipitação.

Tabela 22 – Resultado da análise química por ICP-OES da fase aquosa obtida após extração por solvente

Concentração do metal em solução (mg.L⁻¹)	
Fe	< 5
Mn	14.436
Zn	< 5
Ni	5
Cu	< 5
K	398
Al	< 5
Co	14
Cd	104
Pb	< 5
Na	46.806

Pela análise da Tabela 22, pode-se afirmar que o ensaio de extração foi responsável por tornar desprezível a concentração de zinco na fase aquosa. A solução possui como principal metal dissolvido o sódio, devido às adições de hidróxido de sódio realizadas na etapa de precipitação.

É possível afirmar também que a extração por solventes é uma etapa opcional na rota hidrometalúrgica estudada, pois a etapa anterior de precipitação seletiva já obteve êxito na remoção de impurezas e na obtenção de uma solução rica em manganês, a ser utilizada no ensaio de eletrodeposição de dióxido de manganês eletrolítico.

5.9 Eletrodeposição de dióxido de manganês

5.9.1 Preparação da solução sintética

Os eletrólitos utilizados para a eletrodeposição de dióxido de manganês consistem numa solução sintética e na solução aquosa obtida na extração por solvente, que será denominada “solução real”.

Para o primeiro ensaio de eletrodeposição preparou-se uma solução sintética, de modo que ela apresentasse composição química semelhante à da solução real, ou seja, composição próxima à exibida na Tabela 22. A solução foi preparada dissolvendo-se as substâncias sulfato manganoso monohidratado, sulfato de sódio anidro, sulfato de níquel hexahidratado e sulfato de cobalto heptahidratado em 1L de água destilada. As concentrações calculadas para a solução sintética são exibidas na Tabela 23.

Tabela 23 – Composição calculada da solução sintética

Sais	Cátion	Concentração do cátion (mg.L ⁻¹)
MnSO ₄ . H ₂ O	Mn ²⁺	14.436
Na ₂ SO ₄	Na ⁺	46.806
NiSO ₄ . 6 H ₂ O	Ni ²⁺	5
CoSO ₄ . 7 H ₂ O	Co ²⁺	14

5.9.2 Análise do material eletrodepositado

As Figura 30 e Figura 31 mostram o aspecto do anodo após o término dos ensaios contendo como eletrólito as soluções sintética e real, respectivamente.



Figura 30 – Anodo após eletrodeposição realizada com solução sintética

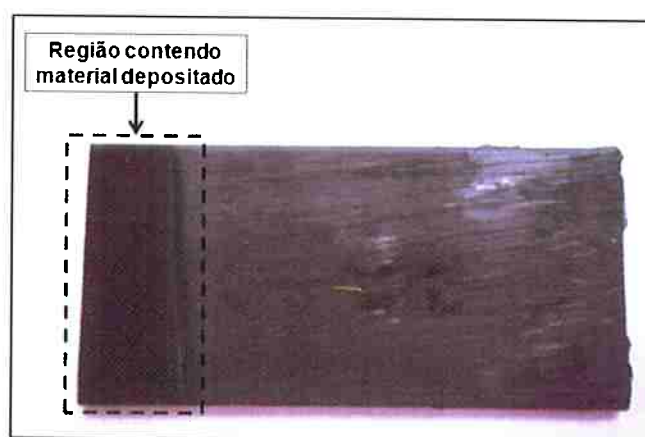


Figura 31 – Anodo após eletrodeposição realizada com solução real

Os anodos apresentaram uma região preta, que corresponde à área imersa no eletrólito, em que houve eletrodeposição de material. Essa área mostrou-se superior no ensaio com solução sintética ($8,4 \text{ cm}^2$), comparativamente ao ensaio com solução real ($4,6 \text{ cm}^2$), porque o volume de eletrólito sintético utilizado (170 mL) foi maior que o de eletrólito real (145 mL).

A Figura 32 exibe a imagem da superfície do anodo na qual ocorreu a deposição eletrolítica, partindo-se da solução sintética. O espectro de EDS correspondente à região exibida na Figura 32 está apresentado na Figura 33.



Figura 32 – Imagem de elétrons retro-espalhados da superfície do anodo contendo material eletrodepositado a partir da solução sintética. Aumento de 500X

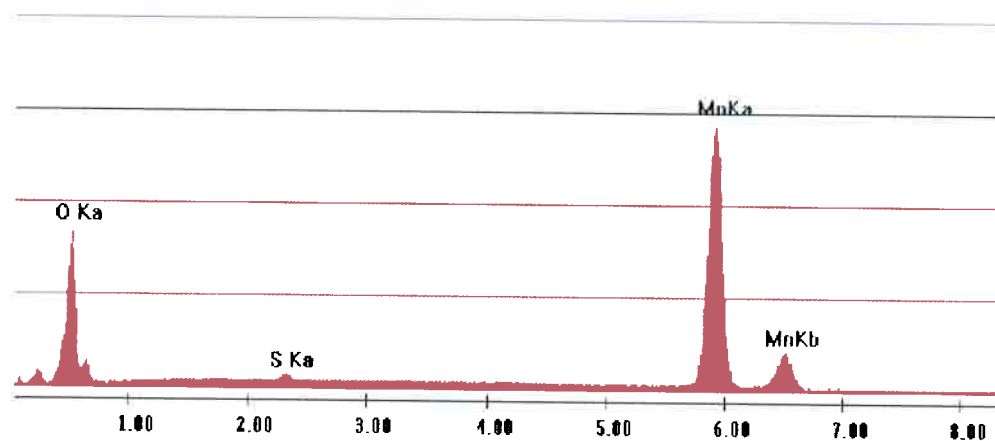


Figura 33 – Espectro de EDS da superfície do anodo contendo material eletrodepositado a partir da solução sintética

O espectro de EDS indica a presença de manganês, oxigênio e enxofre, evidenciando que houve a eletrodeposição de dióxido de manganês. O pico de enxofre deve-se a uma certa quantidade de eletrólito contendo sulfatos que

permaneceu na chapa de grafite. A porcentagem mássica dos três elementos está mostrada na Tabela 24.

Tabela 24 – Composição mássica determinada por análise semi-quantitativa por EDS do depósito obtido a partir da solução sintética

Composição (%)	
Mn	83,4
O	16,0
S	0,6
Total	100,0

A Figura 34 mostra a imagem da superfície do anodo em que ocorreu a eletrodeposição partindo-se da solução real.

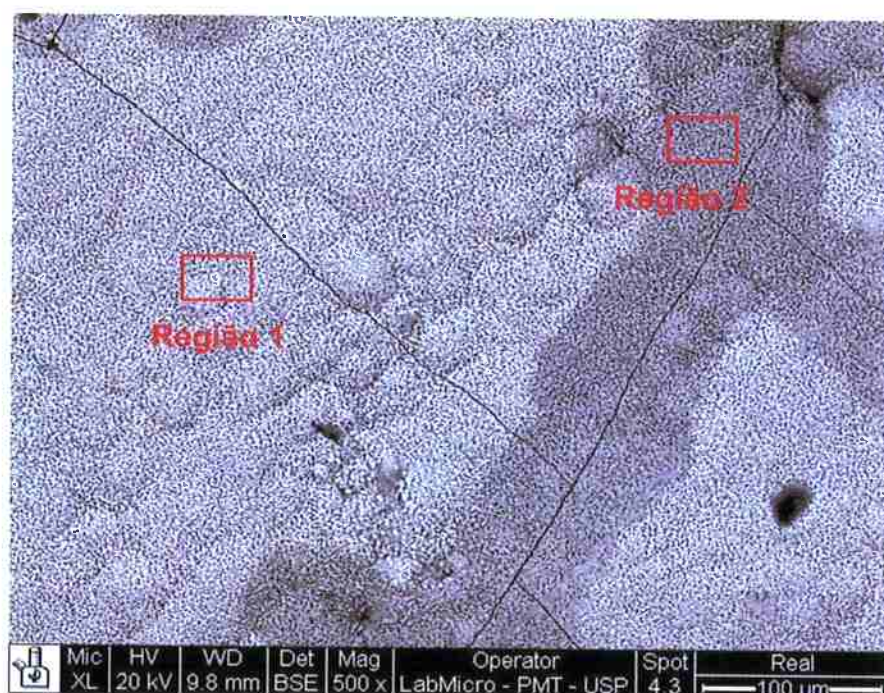


Figura 34 – Imagem de elétrons retro-espalhados da superfície do anodo contendo material eletrodepositado a partir da solução real. Aumento de 500X.

A observação da Figura 32 e da Figura 34 permite concluir, também, que o depósito obtido a partir da solução real apresentou granulometria mais fina que o depósito corresponde à solução sintética.

Foram observadas duas regiões distintas na Figura 34: uma região clara, denominada “Região 1” e uma escura, denominada “Região 2”. Os espectros de EDS correspondentes a essas duas regiões, bem como o correspondente à área total da Figura 34 estão exibidos, respectivamente, nas Figura 35 (a), (b) e (c).

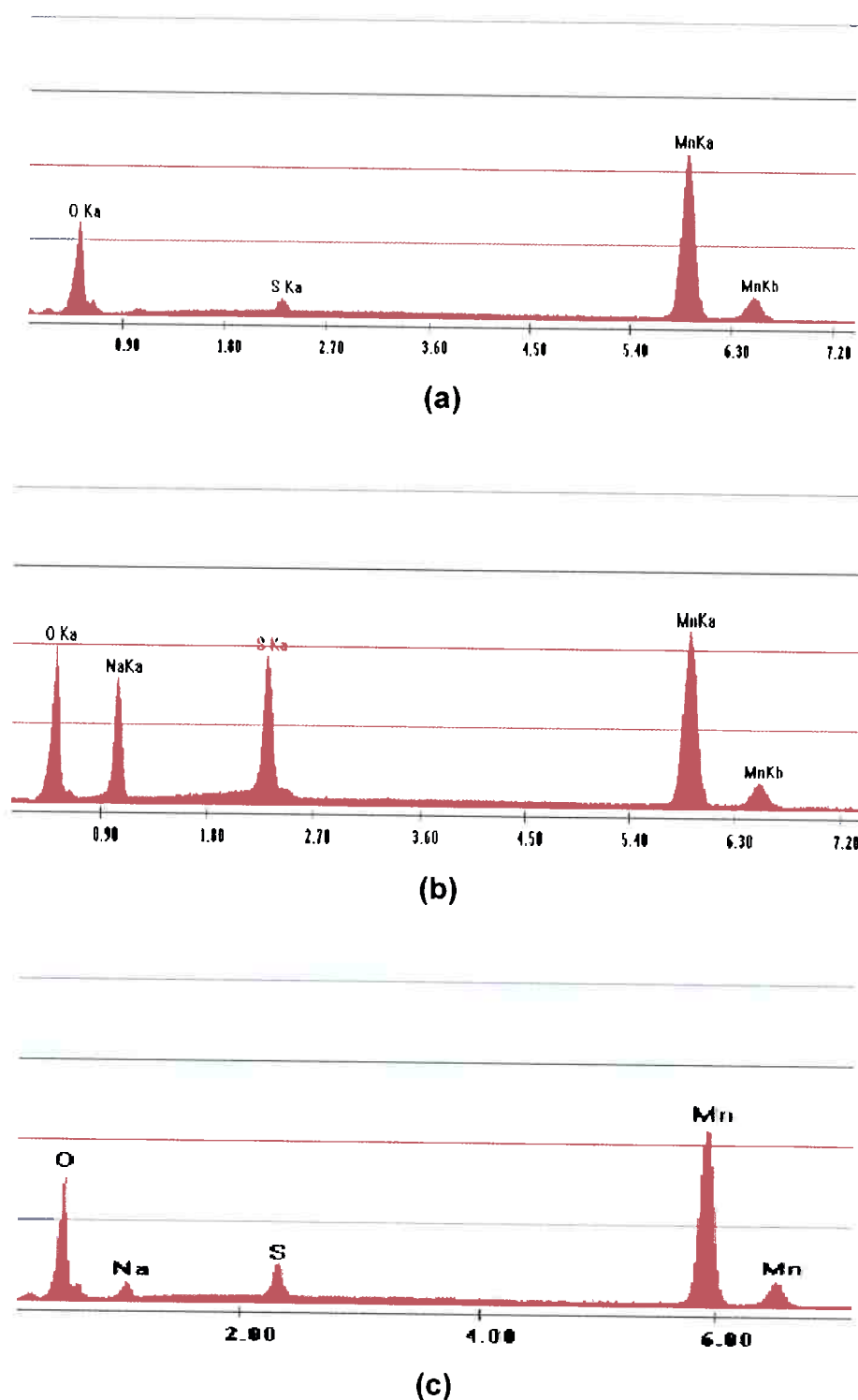


Figura 35 – Espectros de EDS da superfície do anodo contendo material depositado a partir da solução real, correspondentes a (a) Região 1, (b) Região 2 e (c) área total da Figura 34

Enquanto o espectro de EDS da Região 1 (Figura 34) mostra a presença de manganês, oxigênio e enxofre, o espectro de EDS da Região 2 apresenta picos não só de manganês e oxigênio, como também pico de sódio e um pico mais intenso de enxofre. A Tabela 25 exibe a composição química da Região 1, da Região 2 e de toda a região mostrada na Figura 34. Uma imagem, só que com menor aumento (100X), da superfície do anodo contendo material depositado a partir da solução real é apresentada na Figura 36.

Tabela 25 – Composição mássica determinada por análise semi-quantitativa por EDS do depósito obtido a partir da solução real

	Composição (%)		
	Região 1	Região 2	Área total
Mn	81,4	47,5	73,2
O	16,6	19,1	18,8
S	2,0	12,3	3,7
Na	-	21,1	4,3
Total	100,0	100,0	100,0

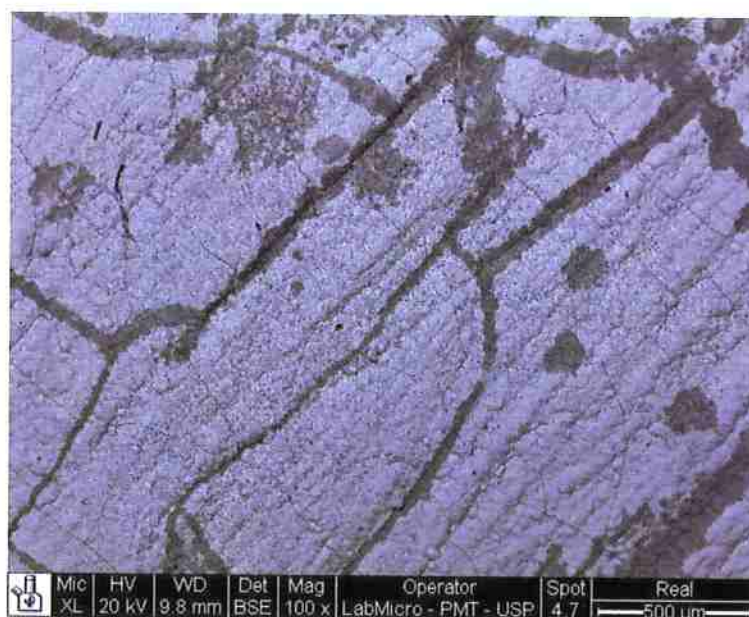


Figura 36 – Imagem de elétrons retro-espalhados da superfície do anodo contendo material eletrodepositado a partir da solução real. Aumento de 100X.

Pela Tabela 25, pode-se inferir que a Região 2 possui concentrações maiores de sódio e enxofre. É possível observar na Figura 36, que as regiões escuras, como a Região 2, ocorrem em áreas pré-definidas, que chegam a formar caminhos, em sua maioria, originados por trincas. Esse resultado reflete que o eletrólito adentrou a superfície do depósito de modo mais profundo nas regiões das trincas, de modo a deixá-las mais concentradas em sódio e enxofre, e fez com que a lavagem da chapa de grafite, após a eletrodeposição, não tenha sido suficiente para retirar o eletrólito contido no anodo.

O depósito obtido a partir de solução sintética apresentou 83,4% do elemento manganês (Tabela 24) e o depósito obtido a partir de solução real apresentou 73,2% deste elemento (Tabela 25). É possível afirmar que ambos os depósitos atendem às especificações do teor mínimo de manganês que o dióxido de manganês eletrolítico deve possuir (Tabela 1 ^[20]). Entretanto, o material obtido a partir da eletrodeposição com eletrólito real apresenta teor de sódio (4,3%, Tabela 25) e teor de sulfato, baseado no teor de enxofre (3,7%, Tabela 25), superiores ao especificado. Os valores especificados para o sódio e o sulfato são, respectivamente, 2550 ppm e 0,85% (Tabela 1 ^[20]).

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

1. Pela composição da sucata de pilhas e baterias analisada, observa-se que a coleta foi desrespeitada pelos consumidores: foram encontrados copos plásticos e papéis, que deveriam ser destinados ao lixo doméstico comum.
2. No lote de sucata foram encontradas pilhas falsas, cujos rótulos procuram imitar as marcas mais conhecidas, de modo a passarem despercebidas pelo consumidor.
3. As pilhas e baterias alcalinas e secas corresponderam a aproximadamente 74 % da sucata coletada.
4. Na obtenção do material cominuído a moagem em grelha de 8 mm não gerou o grau de liberação necessário aos ensaios hidrometalúrgicos subseqüentes. Recomenda-se a moagem das pilhas e baterias em moinho de facas em grelha de 3 mm.
5. A concentração de chumbo no lote estudado é dez vezes maior nas pilhas falsas do que nas pilhas originais.
6. A concentração de ferro nas pilhas falsas é três vezes menor que nas pilhas originais, devido à substituição da carcaça de aço, componente das pilhas e baterias originais, por carcaças de plástico, frequentemente encontradas nas pilhas falsas.
7. Apenas uma lavagem se faz necessária para retirada da quase totalidade do hidróxido de potássio contido nas amostras cominuídas.

8. O uso de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio permitiu obter uma porcentagem (mássica) de lixiviação igual a 81 %, frente aos 57 % obtido na lixiviação contendo apenas ácido sulfúrico.
9. A solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio lixiviou a quase totalidade do manganês, enquanto que a solução contendo apenas H_2SO_4 lixiviou apenas 7 % deste metal.
10. A precipitação seletiva consegue atingir o objetivo de separar as impurezas e tornar a solução mais pura em íons manganês (II).
11. A extração por solvente possibilitou uma maior remoção do zinco presente em solução e consiste em uma etapa opcional de separação química na rota abordada neste trabalho, tendo em vista que a precipitação seletiva já obteve êxito na remoção de impurezas.
12. A partir da rota hidrometalúrgica adotada neste trabalho, foi possível recuperar dióxido de manganês eletrolítico a partir de sucata de pilhas e baterias. Os teores de manganês do dióxido de manganês obtido atendem às especificações do dióxido de manganês eletrolítico comercial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABINEE - Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica. <<http://www.abinee.org.br>>. Acesso em: 8 Julho 2011.
2. EPBA (European Portable Battery Association) - EPBA 2010 Sustainability Report. Disponível em: <<http://www.epbaeurope.net>>. Acesso em: 11 Julho 2011.
3. POLI USP Recicla. Disponível em: <<http://www.poli.usp.br/recicla>>. Acesso em: 10 Dezembro 2010.
4. XARÁ, S. M. et al. **Laboratory study on the leaching potential of spent alkaline batteries**. Waste Management, v. 29, p. 212-2131, 2009.
5. KARNACHANAWONG, S.; LIMPITEEPRAKAN, P. **Evaluation of heavy metal leaching from spent household batteries disposed in municipal solid waste**. Waste Management, v. 29, p. 550-558, 2009.
6. WANG, T. et al. **Use of scalp hair as indicator of human exposure to heavy metals in an electronic waste recycling area**. Environmental Pollution, v. 157, p. 2445-2451, 2009.
7. SCHNEIDER, E. L. et al. **Assessment and reuse of secondary batteries cells**. Journal of Power Sources, v. 189, p. 1264-1269, 2009.
8. SILVEIRA, G. T. R.; CHANG, S.-Y. **Cell phone recycling experiences in the United States and potential recycling options in Brazil**. Waste Management, v. 30, p. 2278-2291, 2010.
9. CALL2RECYCLE. Disponível em: <<http://www.call2recycle.org>>. Acesso em: 12 Julho 2011.
10. Diretiva Europeia 2006/66/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 6 de Setembro de 2006. Jornal Oficial da União Europeia. Disponível em: <

lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri-OJ:L:2006:266:0001:0014:pt:PDF>.
Acesso em: 15 Julho 2011.

11. Resolução CONAMA nº 401 de 2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=589>>. Acesso em: 10 Janeiro 2011.

12. DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO – Seção 1. **Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – Instrução Normativa Nº 8, de 3 de setembro de 2012.** nº 172, p. 153. Disponível em <<http://www.in.gov.br/autenticidade.html>. Código requerido: 00012012090400153>. Acesso em: 01 out 2012.

13. EPA - Environmental Protection Agency. Disponível em: <<http://www.epa.gov.br>>. Acesso em: 14 Julho 2011.

14. ECO-USA.NET. Disponível em: <<http://www.eco-usa.net/toxics/chemicals/index.shtml>>. Acesso em: 15 Julho 2011.

15. ESPINOSA, D. C. R. **Reciclagem de baterias de níquel-cádmio.** 2002. 195 p. Dissertação (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002. p. 11 a 13, 37 a 40.

16. SAYILGAN, E. et al. **A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries.** Hydrometallurgy, v. 97, p. 158-166, 2009.

17. Radioshack's On-Line Battery Guidebook. Disponível em: <http://support.radioshack.com/support_tutorials/batteries/batgd-b.htm>. Acesso em: 12 Julho 2011.

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

19. VASSURA, I. et al. **Chemical characterisation of spent rechargeable batteries**. Waste Management, v. 29, p. 2332-2335, 2009.
20. LINDEN, D.; REDDY, T.B. **Handbook of Batteries**. In: SCARR, R.F.; HUNTER, J.C.; SLEZAK, P.J. Alkaline-Manganese Dioxide Batteries Capítulo 10, p. 10.5 – 10.7. LINDEN, D.; REDDY, T.B. Lithium Batteries – Capítulo 14, p. 14.7 e 14.9. SALKIND, A.J.; CANNONE, A.G.; TRUMBURE, F.A. Lead-Acid Batteries - Capítulo 23, p. 23.7. Apêndice B, p. B.2. 3ª Edição. Ed. McGraw-Hill, 2002.
21. PROVAZI, K. et al. **Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid-liquid extraction techniques**. Waste Management, v. 31, p. 59-64, 2011.
22. LI, L. et al. **Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant**. Journal of Hazardous Materials, v. 176, p. 288-293, 2010.
23. LI, L. et al. **Preparation of LiCoO₂ films from spent lithium-ion batteries by a combined recycling process**. Hydrometallurgy, v. 108, p. 220-225, 2011.
24. KARAMI, H.; MASOOMI, B.; ASADI, R. **Recovery of discarded sulfated lead-acid batteries by inverse charge**. Energy Corrosion and Management, v. 50, p. 893-898, 2009.
25. EARTH911. Recycling Mysteries: Batteries. Disponível em: <<http://earth911.com/news/2009/04/27/recycling-mysteries-batteries/>>. Acesso em: 25 Julho 2011.
26. HUANG, K.; LI, J.; XU, Z. **Enhancement of the recycling of waste Ni-Cd and Ni-MH batteries by mechanical treatment**. Waste Management, 2011.
27. RUFFINO, B.; ZANETTI, M. C.; MARINI, P. **A mechanical pre-treatment process for the valorization of useful fractions from spent batteries**. Resources, Conservation and Recycling, v. 55, p. 309-315, 2011.

28. HUANG, K.; LI, J.; XU, Z. **Characterization and recycling of cadmium from waste nickel-cadmium batteries.** Waste Management, v. 30, p. 2292-2298, 2010.
29. FERELLA, F.; DE MICHELIS, I.; VEGLIÒ, F. **Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries.** Journal of Power Sources, v. 183, p. 805-811, 2008.
30. BABA, A. A.; ADEKOLA, A. F.; BALE, R. B. **Development of a combined pyro- and hydro-metallurgical route to treat spent zinc-carbon batteries.** Journal of Hazardous Materials, v. 171, p. 838-844, 2009.
31. SENANAYAKE, G. et al. **Comparative leaching of spent zinc-manganese-carbon batteries using sulfur dioxide in ammoniacal and sulfuric acid solutions.** Hydrometallurgy, v. 105, p. 36-41, 2010.
32. SHIN, S.-M. et al. **Comparison of acid and alkaline leaching for recovery of valuable metals from spent zinc-carbon battery.** Geosystem Engineering, v. 10(2), p. 21-26, 2007.
33. SAYILGAN, E. et al. **Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants.** Journal of Hazardous Materials, v. 173, p. 137-143, 2010.
34. ZHANG, W.; CHENG, C. Y. **Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide.** Hydrometallurgy, v. 89, p. 137-159, 2007.
35. FURLANI, G. et al. **Recovery of manganese from zinc alkaline batteries by reductive acid leaching using carbohydrates as reductant.** Hydrometallurgy, v. 99, p. 115-118, 2009.
36. KIM, T.-H. et al. **Reductive acid leaching of spent zinc-carbon batteries and oxidative precipitation of Mn-Zn ferrite nanoparticles.** Hydrometallurgy, v. 96, p. 154-158, 2009.

37. LI, J. et al. **Study of spent battery material leaching process**. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 19, p. 751-755, 2009.
38. LI, J. et al. **Study of extraction and purification of Ni, Co and Mn from spent battery material**. Hydrometallurgy, v. 99, p. 7-12, 2009.
39. JACKSON, E. **Hydrometallurgical Extraction and Reclamation**. Ed. Ellis Horwood Limited. 1986 p. 145, 146.
40. VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 5ª Edição. ed. [S.l.]: Mestre Jou, 1981. p. 95.
41. SANTANILLA, A. J. M. **Recuperação de níquel a partir do licor de lixiviação de placas de circuito impresso de telefones celulares**. 2012. 115 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. p. 22, 23, 35 e 36.
42. CYTEC, CYANEX 272 Extractant. Disponível em: <<https://www.cyttec.com/specialty-chemicals/PDFs/TransformationalSynthetic/CYANEX%20272%20Extractant.pdf>>. Acesso em: 10 Outubro 2012.
43. LACERDA, V. G. et al. **Separation of Cd and Ni from Ni-Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phases systems**. Journal of Power Sources, v. 193, p. 908-913, 2009.
44. LI, L. et al. **Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni-metal hydride batteries and preparation of spherical Ni(OH)₂**. Hydrometallurgy, v. 100, p. 41-46, 2009.
45. BRIFFAERTS, K. et al. **Waste battery treatment options: Comparing their environmental performance**. Waste Management, v. 29, p. 2321-2331, 2009.
46. RETHINARAJ, J. P.; VISVANATHAN, S. **Preparation and properties of electrolytic manganese dioxide**. Journal of Power Sources, v. 42, p. 335-343, 1993.

47. KAO, W.-H.; WEIBEL, V. J.; ROOT, M. J. **The influence of potassium ion on the electrodeposition and electrochemistry of electrolytic manganese dioxide.** Journal of the Electrochemical Society, v. 139, p. 1223-1226, 1992.
48. PILLA, A. S.; DUARTE, M. M. E.; MAYER, C. E. **Manganese dioxide electrodeposition in sulphate electrolytes: the influence of ferrous ions.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 569, p. 7-14, 2004.
49. RETHINARAJ, J. P.; VISVANATHAN, S. **Anodes for the preparation of EMD and application of manganese dioxide coated anodes for electrochemicals.** Materials Chemistry and Physics, v. 27, p. 337-349, 1991.
50. RORIZ, E. R. R. **Reciclagem de pilhas: recuperação do manganês na forma de dióxido de manganês eletrolítico.** 2010.82 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. p. 33 a 38, 73.
51. ESPINOSA, D. C. R. **Reciclagem de pilhas e baterias.** 2008. 144 p. Dissertação (Livre-Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. p. 53, 54, 72, 73 e 75.