

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Escola de Engenharia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,**  
**Metalúrgica e de Materiais – PPGEM**

**RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL, COBALTO E TERRAS RARAS**  
**DE BATERIAS NÍQUEL METAL HIDRETO - NIMH.**

**TESE DE DOUTORADO**

**MSc. Eng. Daniel Assumpção Bertuol**

**Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Andréa Moura Bernardes**

**Porto Alegre**

**2007**

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**Escola de Engenharia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,**  
**Metalúrgica e de Materiais-PPGEM**

**Recuperação de Metais valiosos Presentes em Baterias**  
**Esgotadas de Níquel Metal Hidreto – NiMH**

**MSc. Eng. Daniel Assumpção Bertuol**

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Andréa Moura Bernardes

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Maurício Torem – PUC-RJ.

Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório – Escola Politécnica da USP

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Iduvirges Lourdes Muller – PPGEM / UFRGS

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre, 2008

Dedico à memória de meu pai.  
E a minha mãe que sempre esteve comigo.

## AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

A Capes e ao CNPq pelo auxílio financeiro e estímulo à pesquisa.

À Professora Andréa Moura Bernardes pela orientação, auxílio e dedicação.

A Professora Jane Zoppas Ferreira e ao Professor Jorge Alberto Soares Tenório pelas valiosas contribuições prestadas.

Aos demais professores do PPGEM, que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento durante esta caminhada.

A Martin Bischoff, Ivone Ana Dadalt, Elis Regina Escouto Beltrame e Virgínia Rodrigues Dihl, meu agradecimento pela amizade e pelos auxílios prestados e aos funcionários do PPGEM, Ana Paula Pires Freitas e Beatriz Maria Ferraz, pela boa vontade e competência nos serviços prestados. Aos bolsistas Priscila Moura, Felipe Severo e Anderson Lucchese.

Aos colegas Marco Antônio Siqueira Rodrigues, Franco Amado e Wagner Bertuol Casagrande pela amizade e dicas para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas e amigos do LACOR e Feevale pela amizade e estímulo.

A toda minha família e amigos, que me apoiaram em todos os momentos.



## SUMÁRIO

Lista de figuras	X
Lista de tabelas	XVI
Resumo	XVII
Abstract	XVIII
<b>1 Introdução:</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Objetivos</b> .....	<b>5</b>
2.1 Objetivo geral .....	5
2.2 Objetivos específicos .....	5
<b>3 Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>6</b>
3.1 Legislação Ambiental .....	6
3.2 Níquel .....	10
3.2.1 Processos de Produção de Níquel .....	12
3.2.1.1 Minérios na forma de óxidos: .....	13
3.2.1.2 Minérios na forma de sulfetos: .....	14
3.2.1.3 Processos de refinação do mate .....	16
3.3 Cobalto .....	19
3.4 Emissões geradas na produção primária de Ni/Co .....	20
3.4.1 Consumo de energia .....	20
3.4.2 Emissões gasosas .....	20
3.4.2.1 Dióxido de enxofre (SO <sub>2</sub> ) e outros gases ácidos .....	21
3.4.2.2 Compostos orgânicos voláteis .....	22

3.4.2.3	Particulados e metais .....	23
3.4.2.4	Cloro.....	23
3.4.2.5	Hidrogênio, monóxido de carbono e carbonila .....	23
3.4.2.6	Óxidos de nitrogênio.....	24
3.4.3	Fontes de contaminação dos recursos hídricos .....	24
3.4.4	Resíduos gerados no processo de produção de Ni/Co .....	25
3.4.4.1	Precipitados gerados nos processos de purificação.....	25
3.4.4.2	Escórias e resíduos do processamento pirometalúrgico .....	26
3.5	Terras Raras.....	26
3.5.1	Classificação dos Elementos.....	26
3.5.2	Ocorrência.....	27
3.5.3	Minerais de uso industrial.....	28
3.5.4	Reservas mundiais .....	29
3.5.5	Produção mundial.....	30
3.5.6	Processos industriais de concentração .....	30
3.6	Pilhas e baterias .....	33
3.7	Características das Baterias de Níquel Metal Hidreto - NiMH .....	33
3.7.1	Constituintes.....	33
3.7.2	Reações e Funcionamento.....	36
3.7.3	Principais características.....	37
3.8	Técnicas de reciclagem de baterias e sucatas metálicas em geral. ....	39
3.8.1	Processamento mecânico .....	41
3.8.1.1	Cominuição.....	41

3.8.1.2	Separação magnética.....	42
3.8.2	Processos Pirometalúrgicos .....	43
3.8.3	Processos Hidrometalúrgicos .....	44
3.9	Processos de Reciclagens de Baterias .....	45
<b>4</b>	<b>Materiais e Métodos .....</b>	<b>48</b>
4.1	Materiais .....	50
4.1.1	Soluções.....	51
4.1.2	Equipamentos.....	53
4.2	Métodos.....	54
4.2.1	Caracterização de Baterias de Níquel Metal Hidreto - NiMH.....	54
4.2.2	Processamento Mecânico .....	55
4.2.3	Precipitação de Terras Raras .....	56
4.2.4	Eficiência da lixiviação utilizando ácido sulfúrico.....	57
4.2.5	Precipitação de contaminantes.....	58
4.2.6	Eletroobtenção .....	59
4.2.6.1	Eletroobtenção utilizando soluções sintéticas de baterias de NiMH...	61
4.2.6.2	Eletroobtenção a partir de soluções reais.....	63
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão .....</b>	<b>65</b>
5.1	Caracterização das Baterias de Níquel Metal Hidreto - NiMH .....	65
5.1.1	Caracterização através da abertura manual das baterias .....	65
5.1.2	Caracterização quanto à composição química .....	68
5.1.3	Caracterização quanto às fases presentes .....	73
5.2	Processamento mecânico .....	75

5.2.1	Balanço de massa do processamento mecânico .....	76
5.3	Precipitação das terras raras .....	78
5.4	Lixiviação .....	83
5.4.1	Balanço de massa para a lixiviação .....	84
5.5	Caracterização dos precipitados obtidos na precipitação das terras raras com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH em diferentes pHs. ....	86
5.5.1	Balanço de massa para a precipitação das terras raras.....	90
5.6	Purificação da solução Ni-Co .....	91
5.6.1	Balanço de massa para a precipitação dos contaminantes.....	96
5.7	Definição do sistema a ser empregado nos testes de eletroobtenção.....	97
5.8	Definição das condições ideais para eletroobtenção de níquel. ....	100
5.8.1	Eficiência de corrente em função da temperatura .....	100
5.8.2	Eficiência de corrente em função do pH.....	105
5.8.3	Eficiência de corrente em função da concentração de ácido bórico..	108
5.8.4	Eficiência de corrente em função da densidade de corrente.....	111
5.9	Eletroobtenção de ligas níquel / cobalto .....	115
5.10	Eletroobtenção de soluções sintéticas contendo níquel, cobalto, manganês e zinco.....	123
5.10.1	Efeito da presença de manganês e zinco na eletroobtenção de soluções sintéticas contendo níquel e cobalto. ....	124
5.11	Eletroobtenção de uma solução sintética contendo níquel, cobalto, manganês, zinco e ferro.....	130
5.11.1	Teste de eletroobtenção com solução real purificada. ....	133
5.11.1.1	Balanço de massa para a eletroobtenção com solução real purificada	

<b>6</b>	<b>Análise dos resultados e balanço de massa global.....</b>	<b>138</b>
<b>7</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>141</b>
<b>8</b>	<b>Sugestões para trabalhos futuros .....</b>	<b>144</b>
<b>9</b>	<b>Referências:.....</b>	<b>145</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma genérico da produção de níquel a partir de minérios lateríticos [33].	13
Figura 2 - Fluxograma genérico da produção de níquel a partir de minérios na forma de sulfetos [33].	15
Figura 3 - Fluxograma genérico de refinação de mate de níquel [33].	16
Figura 4 - Fluxograma do processo de refinação de mate de níquel com cloro [33].	17
Figura 5 - Fluxograma do processo de lixiviação com sulfato [33].	18
Figura 6 – Fluxograma do processo de extração por solventes [33].	19
Figura 7 - Fluxograma de concentração do minério de Mountain Pass, EUA, usina da Molycorp Inc. [39].	32
Figura 8 - Algumas alternativas de armazenamento de hidrogênio [45]	34
Figura 9 – Estruturas de diferentes acumuladores NiMH []	35
Figura 10– Processos de reciclagem de baterias.	40
Figura 11 – Fluxograma genérico de um processo de reciclagem de baterias NiMH que utiliza extração por solventes [71].	45
Figura 12 – Fluxograma do processo proposto para a reciclagem de baterias NiMH	49
Figura 13– Fluxograma do processamento mecânico.	56
Figura 14 – Fotografia da célula utilizada nos testes.	59
Figura 15 - Esquema da montagem experimental.	60
Figura 16 - Principais componentes das baterias caracterizadas	65
Figura 17 – Principais constituintes dos invólucros externos dos acumuladores.	68

Figura 18 – Principais constituintes das placas perfuradas do eletrodo negativo dos acumuladores.....	69
Figura 19 – Micrografia da tela do eletrodo positivo.....	70
Figura 20 - Micrografia da tela do eletrodo positivo da bateria 4.....	71
Figura 21 – Caracterização química por EDS da tela do eletrodo positivo da bateria 4. ....	72
Figura 22 – Difractogramas dos eletrodos negativos das baterias NiMH.....	74
Figura 23 – Difractogramas dos eletrodos positivos das baterias NiMH. ....	74
Figura 24 – Balanço de massa da etapa de processamento mecânico das baterias. ....	77
Figura 25 – Balanço de massa do processamento mecânico dos acumuladores. ....	78
Figura 26 – Diagrama de especiação em função do pH para o lantânio [L]......	79
Figura 27 - Diagrama de especiação em função do pH para o cério [Ce]. ....	80
Figura 28 - Diagrama de especiação em função do pH para o neodímio [Nd].....	80
Figura 29 - Diagrama de especiação em função do pH para o níquel em ácido sulfúrico [Ni]......	82
Figura 30 - Diagrama de especiação em função do pH para o níquel em ácido nítrico [Ni]. ....	82
Figura 31 - Diagrama de especiação em função do pH para o níquel em ácido clorídrico [Ni]......	83
Figura 32 – Balanço de massa para a lixiviação com água régia.....	85
Figura 33 - Balanço de massa para a lixiviação com ácido sulfúrico .....	86
Figura 34 – Análise química dos precipitados .....	88
Figura 35 - Análise de difração de raios X do precipitado obtido em pH 1,6.....	89
Figura 36 – Quantidade de metais precipitados em pH 1.2 .....	90
Figura 37 – Balanço de massa para a precipitação das terras raras. ....	91

Figura 38 – Testes de precipitação de contaminantes .....	93
Figura 39 - Diagrama de especiação em função do pH para o Fe <sup>+3</sup> em ácido sulfúrico [95].....	93
Figura 40 - Diagrama de especiação em função do pH para o zinco em ácido sulfúrico [95].....	94
Figura 41 - Diagrama de especiação em função do pH para o Mn <sup>+2</sup> em ácido sulfúrico [95].....	94
Figura 42 - Diagrama de especiação em função do pH para o Mn <sup>+3</sup> em ácido sulfúrico [95].....	95
Figura 43 - Diagrama de especiação em função do pH para o Co <sup>+2</sup> em ácido sulfúrico [95].....	95
Figura 44 - Diagrama de especiação em função do pH para o Co <sup>+3</sup> em ácido sulfúrico [95].....	96
Figura 45 – Balanço de massa para a etapa de purificação.....	97
Figura 46 - Variação do pH do cátodo em função do tempo de ensaio, para uma solução com 60 g/L de níquel sem adição de ácido bórico e densidade de corrente de 250 A/m <sup>2</sup> com uso de membrana.....	99
Figura 47 - Variação do pH do cátodo em função do tempo de ensaio para uma solução com 60 g/L de níquel e 20 g/L ácido bórico e densidade de corrente de 250 A/m <sup>2</sup> .....	99
Figura 48 – Eficiência de corrente na deposição de níquel em função da temperatura, utilizando diferentes soluções.....	101
Figura 49 - Morfologia dos depósitos de níquel obtidos em diferentes temperaturas, sem controle de pH e sem adição de ácido bórico com 60g/L de Ni <sup>2+</sup> e 250 A/m <sup>2</sup> . .....	102
Figura 50 - Morfologia dos depósitos de níquel obtidos em diferentes temperaturas, sem controle de pH e com adição de 20g/L de ácido bórico e com 60g/L de Ni <sup>2+</sup> . .....	103



Figura 51 - Morfologia dos depósitos de níquel obtidos em diferentes temperaturas, pH 4.0, 250 A/m <sup>2</sup> , 20g/L de ácido bórico e 60g/L de Ni <sup>2+</sup> .....	104
Figura 52 - Eficiência de corrente na deposição de níquel em função do pH para ensaios realizados a 50°C, em soluções com 20 g/L de ácido bórico.....	106
Figura 53 - Morfologia dos depósitos de níquel obtidos em diferentes pH's, 250 A/m <sup>2</sup> , 50°C, 20g/L de ácido bórico e 60g/L de Ni <sup>2+</sup> . .....	107
Figura 54 - Eficiência de corrente em função da concentração de ácido bórico.	109
Figura 55 - Morfologia dos depósitos de níquel obtidos com diferentes concentrações de ácido bórico, pH 4, 250 A/m <sup>2</sup> , 50°C e 60g/L de Ni <sup>2+</sup> .....	110
Figura 56 - Eficiência de corrente em função da densidade de corrente para uma solução com 30 g/L de ácido bórico, pH 4 e 50°C. ....	111
Figura 57 - Consumo específico de energia em função da densidade de corrente para os depósitos de níquel. ....	112
Figura 58 - Morfologia dos depósitos de níquel obtidos em diferentes densidades de corrente, pH 4, 50°C, 30g/L de ácido bórico e 60g/L de Ni <sup>2+</sup> . ....	113
Figura 59 - Micrografia do depósito de níquel, obtido com densidade de corrente igual a 250 A/m <sup>2</sup> , 50°C, 30 g/L de ácido bórico e pH 4. ....	114
Figura 60 - Micrografia do depósito de níquel, obtido com densidade de corrente igual a 250 A/m <sup>2</sup> , 50°C, 30 g/L de ácido bórico e pH 4. ....	114
Figura 61 - Variação da composição da liga em função da densidade de corrente. (ác. bórico 30g/L, 50 °C, pH 4).....	115
Figura 62 - Eficiência de corrente obtida na deposição das ligas em função da densidade de corrente aplicada. ....	116
Figura 63 - Consumo específico de energia em função da densidade de corrente para os depósitos formados por ligas níquel-cobalto. ....	117
Figura 64 - Micrografia do depósito de Ni-Co obtido com densidade de corrente igual a 150 A/m <sup>2</sup> , 50°C, 30 g/L de ácido bórico e pH 4. ....	118

Figura 65 - Micrografia do depósito de Ni-Co obtido com densidade de corrente igual a 250 A/m <sup>2</sup> , 50°C, 30 g/L de ácido bórico e pH 4. ....	119
Figura 66 - Micrografia do depósito de Ni-Co obtido com densidade de corrente igual a 150 A/m <sup>2</sup> , 50°C, 30 g/L de ácido bórico e pH 4. ....	119
Figura 67 - Micrografia do depósito de Ni-Co obtido com densidade de corrente igual a 250 A/m <sup>2</sup> , 50°C, 30 g/L de ácido bórico e pH 4. ....	120
Figura 68 - Morfologia dos depósitos de Ni-Co obtido em densidades de corrente entre 13 e 150 A/m <sup>2</sup> . ....	121
Figura 69 - Morfologia dos depósitos de Ni-Co obtido em densidades de corrente entre 200 e 400 A/m <sup>2</sup> . ....	122
Figura 70 – Morfologia dos depósitos obtidos a partir de uma solução contendo Ni, Co e Mn em densidade de corrente entre 14 e 152 A/m <sup>2</sup> . ....	125
Figura 71 - Morfologia dos depósitos obtidos a partir de um a solução contendo Ni, Co e Mn em densidade de corrente entre 200 e 400 A/m <sup>2</sup> ....	126
Figura 72 – Morfologia de um depósito obtido a partir de uma solução contendo Ni, Co, Mn e Zn. ....	127
Figura 73 - Teste utilizando solução sintética contendo níquel, cobalto e manganês. ....	128
Figura 74 - Eficiência de corrente para os depósitos obtidos com uma solução sintética contendo níquel, cobalto e manganês. ....	129
Figura 75 - Consumo específico de energia em função da densidade de corrente para os depósitos formados. ....	130
Figura 76 – Micrografia de um depósito obtido utilizando-se um eletrólito contendo Ni, Co, Mn, Zn e Fe. ....	132
Figura 77 – Espectro de EDS do depósito obtido a partir de uma solução sintética contendo níquel, cobalto, manganês, zinco e ferro. ....	132
Figura 78 – Espectro de EDS do depósito oriundo da solução real purificada em pH 6. ....	135

Figura 79 – Micrografia do depósito oriundo da solução real purificada em pH 6, a área demarcada corresponde a região onde foi realizada o EDS. ....	136
Figura 80 – Balanço de massa para a etapa de eletroobtenção utilizando 250 A/m <sup>2</sup> , 50°C, pH 4, 30 g de ácido bórico, 2 horas de ensaio. ....	137
Figura 81 – Balanço de massa global do processo de reciclagem de baterias NiMH. ....	140

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química dos principais resíduos sólidos gerados no processo de produção de Ni/Co [33].	25
Tabela 2 - Composição percentual de terras-raras e tório dos principais minerais [39].	29
Tabela 3 - Produção de óxidos de terras-raras (OTR)	30
Tabela 4 – Principais componentes presentes nas baterias	67
Tabela 5 - Análise química realizada por Fluorescência de Raios-X do eletrodo negativo e do eletrodo positivo.	69
Tabela 6– Caracterização dos precipitados	81
Tabela 7 – Eficiência obtida na lixiviação para uma solução 2M de ácido sulfúrico, a 90°C durante 4 horas.	84
Tabela 8 - Composição química do depósito obtido por EDS.	131
Tabela 9 - Composição química do depósito obtido na eletroobtenção da solução purificada em pH 6, determinada por absorção atômica.	134
Tabela 10 - Composição química do depósito obtido na eletroobtenção da solução purificada em pH 6, determinada por EDS.	135

## Resumo

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um processo de reciclagem para as baterias de NiMH, visando a recuperação de níquel, cobalto e terras raras que estão presentes nas baterias, através do emprego de processamento mecânico seguido de técnicas hidrometalúrgicas. Na primeira etapa deste trabalho foi realizada a caracterização de diferentes modelos de baterias de telefone celular esgotadas tipo NiMH, visando quantificar os diferentes materiais presentes. Nesta etapa observou-se a elevada concentração de níquel, cobalto e terras raras, bem como a existência de baterias que, apesar de conter um rótulo indicando composição do tipo NiMH, a caracterização demonstrou que na realidade eram baterias do tipo NiCd. Na segunda etapa foi realizado o processamento mecânico através de moagem seguido de separação magnética. Nesta etapa foi possível realizar a separação dos diferentes materiais presentes nas baterias, isto é, separação de polímeros de materiais fortemente magnéticos e materiais fracamente magnéticos. Os materiais fortemente magnéticos são constituídos por ligas de Fe-Ni e podem ser enviados diretamente para um processo secundário de produção de metais. Os fracamente magnéticos foram enviados para uma etapa posterior, quando onde foi realizada sua lixiviação em ácido sulfúrico e posterior separação das terras raras por precipitação seletiva em pH 1,2. Neste processo mais de 98% das terras raras foram recuperadas. Na última etapa realizou-se a eletroobtenção de ligas Ni-Co a partir de soluções oriundas da lixiviação dos eletrodos, quando foi possível obter um depósito com alta concentração de Ni-Co (91,92%).

## **Abstract**

This work has as objective developing a recycling process for the NiMH batteries, seeking the recovery of nickel, cobalt and rare earths, through the employment of mechanical processing followed by hydrometallurgical techniques. In the first stage of this work the characterization of different models of NiMH batteries from cell phones was accomplished, seeking to quantify the different materials present. In this stage it was observed the high concentration of nickel, cobalt and rare earths, as well as the existence of batteries that in spite of containing a label indicating its composition as NiMH, the characterization demonstrated that these batteries were the NiCd type. The second stage the mechanical processing was accomplished through grinding followed by magnetic separation. In this stage it was possible to accomplish the separation of the different materials present in the batteries. In this stage the following step were done, separation of the polymers, strongly magnetic materials and weak magnetic materials. The strongly magnetic materials are constituted by Ni-Fe alloys and they can be directly sent for a secondary process of production of metals. The weak magnetic materials were sent for a subsequent stage, where it was accomplished its dissolution in sulfuric acid and subsequent separation of the rare earths by selective precipitation in pH 1,2. In this process more than 98 wt.% of the rare earths were recovered. In the last stage of this work the electrowinning of Ni-Co from real solutions alloys took place, where was possible to obtain a deposit with high concentration of Ni-Co (91,92%).

## 1 Introdução:

A importância da tecnologia da informação para a economia mundial tem aumentado de forma drástica a demanda por equipamentos eletrônicos como computadores, telefones celulares e conseqüentemente de baterias. O rápido avanço tecnológico diminui a vida útil dos equipamentos eletrônicos a cada nova geração, por exemplo, em 1997, o tempo médio de utilização de um computador era de quatro a seis anos; em 2005 a expectativa era de apenas dois anos. Estima-se que em 1998 existiam mais de 364 milhões de computadores pessoais em uso ao redor do mundo, contra 222 milhões em 1995 e 98 milhões em 1990 [1].

Por sua vez no Brasil, segundo a ABINEE “Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica”, a Lei do Bem, que reduziu a carga tributária de computadores pessoais (*PCs*) e *notebooks*, e criou condições favoráveis para o financiamento de computadores para a população de baixa renda, foi responsável pelo aquecimento das vendas destes produtos. Na comparação com 2005, as vendas de *desktops* cresceram 42% e as de *notebooks* 110%. O mercado de *PCs*, em 2006, atingiu 8,3 milhões de unidades, 46% acima do ano anterior. A participação do mercado formal, que no final de 2004 era da ordem de 27% passou para 56% no final de 2006. Quanto aos negócios da telefonia celular estes se direcionaram mais para o mercado de reposição e substituição por produtos com novos recursos. Mesmo assim a base instalada de terminais celulares passou de 86 milhões, no final de 2005, para 100 milhões em 2006 [2].

Quanto ao consumo de baterias estima-se que 3 bilhões de baterias são comercializadas por ano somente nos EUA o que representa um faturamento de US\$ 2,5 bilhões. Na Europa 5 bilhões de baterias foram produzidas em 2000 [3]. Em 1992 as baterias de níquel-cádmio (NiCd) eram responsáveis por quase 100% do mercado mundial de baterias portáteis, já em 1999 representavam somente 49%. Neste mesmo período as de níquel metal hidreto (NiMH), que em 1992 tinham uma participação irrisória no mercado, já representavam em torno de 43% do mercado mundial [4]. A substituição das baterias de NiCd ocorreu devido às

novas baterias apresentarem melhor performance isto é, maior densidade de energia e ausência de efeito de memória.

Outro fator muito importante para a substituição das baterias de NiCd é devido à toxicidade do cádmio [5]. As baterias de NiMH são consideradas ambientalmente aceitáveis e podem substituir as de NiCd em muitas aplicações. No entanto apresentam um custo de produção mais alto que as de NiCd [3].

Além do grande volume de baterias que são geradas atualmente a tendência é que a cada ano o volume gerado continue crescendo. Um exemplo desta tendência são os veículos movidos à eletricidade, os quais não gerariam emissões atmosféricas. O sucesso da implementação dos veículos movidos a eletricidade irá depender da escolha correta da fonte de energia e as baterias de NiMH são consideradas uma ótima alternativa [6-11]. Como exemplo desta tendência, em novembro de 2005 a empresa Britânica *Amberjac Projects* lançou uma nova classe de baterias NiMH de alta capacidade no mercado Europeu. Estas baterias foram especialmente desenhadas para atender o mercado de veículos elétricos e híbridos [12].

Nos últimos anos devido a este grande aumento na produção de equipamentos eletro-eletrônicos a questão da reciclagem, reutilização e disposição final de baterias têm resultado em amplo debate da sociedade a nível nacional e internacional. No Brasil, o resultado deste debate é a Resolução 257 publicada pelo CONAMA, em 22 de julho de 1999 [13]. Essa regulamentação, complementada em 22 de dezembro de 1999 pela Resolução 263 [14], estabeleceu referências que limitam a quantidade de metais potencialmente perigosos usados na composição dos produtos.

Devido ao fato que muitas baterias apresentam em sua composição química componentes tóxicos como mercúrio, cádmio e chumbo, elas representam uma ameaça potencial a saúde humana e ao meio ambiente quando descartadas de maneira imprópria. Apesar das baterias geralmente representarem somente uma pequena fração do volume total dos resíduos sólidos municipais, menos de 1 %, elas são responsáveis por grande parte da carga de metais pesados presentes



nestes resíduos. Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, EPA, em 1995 as baterias de NiCd eram responsáveis por 75% do total de cádmio encontrado nos resíduos sólidos municipais. Assim se este tipo de material for incinerado ou depositado em aterros que não sigam as normas ambientais de gerenciamento, estes metais tóxicos podem ser liberados no meio ambiente [15].

Estes metais podem ser liberados uma vez que quando materiais sólidos entram em contato com um líquido alguns compostos podem dissolver em maior ou menor extensão. O grau de dissolução de compostos individuais determina a composição do lixiviado/percolado ou extrato. Uma lixiviação/percolação de materiais pode ocorrer em campo, pela exposição de materiais à infiltração natural ou precipitação. Existe um grande número de fatores que podem influenciar a taxa na qual os compostos são dissolvidos da matriz do material.

Para o caso de baterias os metais pesados presentes em sua composição poderão ser lixiviados pelo contato com água proveniente de chuvas, quando estes resíduos estão dispostos em aterros. Além disso, o chorume gerado pela decomposição da matéria orgânica do lixo tem influência, devido à acidez do mesmo, na lixiviação dos metais presentes nos resíduos, ou seja, a co-disposição de baterias com lixo doméstico poderá acelerar as condições de lixiviação, o que aumenta a contaminação do percolado. Desta forma, o percolado gerado no aterro (chorume) irá ficar enriquecido em metais pesados e um tratamento adequado a estes metais deveria ser estabelecido, pois este percolado poderá contaminar águas subterrâneas. Os eletrólitos presentes nas baterias também poderão acarretar problemas, pois poderão, quando em contato com outros materiais presentes no lixo doméstico, acarretar uma maior dissolução de compostos químicos [16].

Considerando-se que baterias e pilhas, mesmo que dentro dos padrões de cádmio, chumbo e mercúrio estabelecidos pela Resolução CONAMA [13, 14], contém quantidades apreciáveis de outros metais pesados, existe o risco em potencial de haver poluição em função da contribuição dos metais no lixiviado de aterros de resíduos sólidos. As estações de tratamento de efluentes de aterros

sanitários deverão ser projetadas, de forma a tratar, além da carga orgânica, efluentes contendo metais pesados. Se for utilizado um processo físico-químico de tratamento de efluentes, deve-se considerar que o lodo gerado será classificado como resíduo perigoso, em função da presença de metais. O mesmo se aplica para a sucata eletrônica [16].

Devido ao grande aumento na geração de baterias, uma grande quantidade de resíduos está sendo gerada. Desta forma, a reciclagem dos metais presentes em baterias deve ser estudada, evitando-se assim a geração e conseqüente disposição de toneladas de resíduos perigosos [17]. Este fato, associado ao valor econômico de metais como níquel, cobalto e terra raras, que estão presentes na composição destes resíduos, faz com que sejam avaliados processos eficientes de reciclagem. Portanto a reciclagem deste tipo de resíduo além de trazer ganhos em termos ambientais também pode trazer benefícios em termos econômicos.

## **2 Objetivos**

### **2.1 Objetivo geral**

Este trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de uma rota de processamento de baterias esgotadas de NiMH através de processamento mecânico seguido de técnicas hidrometalúrgicas e eletrometalúrgicas de recuperação de metais. A rota proposta objetiva recuperar metais como Ni, Co e terras raras, os quais estão presentes nas referidas baterias.

### **2.2 Objetivos específicos**

Com o objetivo de definir os parâmetros processuais necessários para atingir a meta acima especificada as seguintes etapas devem ser realizadas:

- Caracterização de diferentes modelos de baterias de NiMH objetivando quantificar os diferentes materiais presentes.
- Processamento mecânico (Moagem seguido de separação magnética), visando a separação dos diferentes constituintes como polímeros, metais e pastas (eletrodos).
- Determinação das condições ideais de lixiviação dos eletrodos quanto à recuperação das terras raras, utilizando diferentes sistemas ácidos e básicos e diferentes valores de pH.
- Avaliação dos parâmetros necessários à recuperação de Ni e Co através de eletroobtenção.

### **3 Revisão Bibliográfica**

#### **3.1 Legislação Ambiental**

A crescente importância da reciclagem, associada à ideia de desenvolvimento sustentável e ao grande volume de pilhas e baterias gerado nas últimas décadas, motivou a sociedade de diferentes países a discutir o futuro de pilhas e baterias esgotadas. As taxas de reciclagem estão crescendo em muitos países industrializados, a maioria deles, como os Estados Unidos e países da comunidade europeia, criou programas oficiais de reciclagem com prósperos centros de coleta localizados em diferentes partes do país.

Nos EUA, a nível federal, o RCRA "*Resource Conservation and Recovery Act*" regulamenta os resíduos perigosos e estabelece os requisitos necessários para o manuseio e transporte destes resíduos. O RCRA classifica diferentes resíduos como perigosos, entre estes estão baterias de níquel-cádmio e chumbo. Baterias domésticas que não contenham em sua composição Cd, Pb e Hg ainda são parcialmente enviadas para os aterros sanitários, visto que os resíduos sólidos municipais não são regulamentados pela RCRA. Apesar dos aterros sanitários serem projetados para o tratamento de pequenas quantidades de resíduos perigosos [18] a EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) está estimulando o desenvolvimento de processos de reciclagem bem como sistemas de coleta e separação de baterias [19].

Em maio de 1995 a EPA promulgou resoluções que governam a coleta e o gerenciamento de resíduos, amplamente gerados, conhecidos como resíduos universais. Estas resoluções objetivam a redução da quantidade de resíduos perigosos enviados a aterros sanitários municipais, incentivando a reciclagem e a disposição adequada de certos resíduos perigosos [20]. A EPA classificou certos resíduos perigosos como alguns tipos de baterias, termômetros e pesticidas como resíduos universais.

A regulamentação dos resíduos universais tem por objetivo alcançar as seguintes metas gerais:

- Encorajar a conservação de recursos naturais assegurando a proteção da saúde humana e do meio ambiente;
- Agilizar a implementação de um programa de gerenciamento de resíduos perigosos através um conjunto simplificado de exigências que sejam facilmente compreendidos pelos manipuladores destes resíduos;
- Separar os resíduos universais dos resíduos municipais, encorajando os indivíduos e organizações a coletar estes resíduos e os gerenciar em um sistema apropriado [19].

Na Europa a resolução 91/157/CEE [21], complementada em outubro de 1993 [22] e em dezembro de 1998 [23] estabeleceu limites para a quantidade de substâncias perigosas presentes na composição de baterias. Esta resolução aproximou as legislações dos Estados-Membros nesta matéria. No entanto, os objetivos dessa resolução não foram totalmente atingidos [24]. A Decisão nº 1600/2002/CEE, que estabelece o sexto programa comunitário de ação em matéria de ambiente, e a resolução 2002/96/CEE, relativa aos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE), assinalaram a necessidade de proceder à revisão da resolução 91/157/CEE, pelo que esta deveria ser revista e substituída, por uma questão de clareza.

Desta forma em seis de Setembro de 2006 entrou em vigor a resolução 2006/66/CEE revogando a resolução 91/157/CEE [24]. De acordo com essa resolução os estados membros da Comunidade Européia devem proibir a comercialização de baterias e acumuladores contendo mais que 0,0005% de mercúrio em massa, pilhas ou acumuladores portáteis, incluindo os incorporados em aparelhos, com um teor ponderal de cádmio superior a 0,002 % em massa. Os acumuladores tipo botão e baterias compostas de acumuladores tipo botão com conteúdo de mercúrio não maior que 2% em peso foram isentas desta proibição. A presente resolução procura melhorar o desempenho ambiental das pilhas e acumuladores e das atividades de todos os operadores econômicos envolvidos no ciclo de vida de pilhas e acumuladores, como, por exemplo, os produtores, os

distribuidores e os utilizadores finais, e, em particular, os operadores diretamente envolvidos no tratamento e reciclagem dos resíduos de pilhas e acumuladores.

A associação Européia EPBA "*European Portable Battery Association*" representa os interesses dos fabricantes de baterias portáteis, indústrias que utilizam baterias portáteis em seus produtos e distribuidores de baterias que atuam na união européia. Esta associação tem um grupo de trabalho que se dedica exclusivamente em assuntos relacionados a coleta e reciclagem de baterias portáteis. A EPBA tem contribuído para o debate propondo a comissão européia legislações que exigem a coleta e reciclagem de todas baterias portáteis. O plano "Dois-Passos" da EPBA teve por objetivo a proibição imediata para todas baterias que contenham mais de 5 partes por milhão de mercúrio e a coleta e reciclagem de todas as baterias a partir de 2007 [25].

No Brasil o CONAMA publicou em julho de 1999 a Resolução 257 [13]. Esta resolução, complementada em dezembro de 1999 pela Resolução 263 [14], estabeleceu limites para o conteúdo de metais potencialmente perigosos presentes na composição de pilhas e baterias.

A partir de 2000, esta resolução entrou em vigor, e assim todos os tipos de baterias domésticas, contendo chumbo, cádmio e mercúrio em uma concentração maior que o estabelecido nas resoluções, devem ser recolhidos e enviados ao fabricante para ser reciclado, tratado ou disposto de modo ambientalmente seguro. As baterias zinco-carbono, alcalinas, bem como baterias especiais formadas por diferentes sistemas como níquel-metal-hidreto (NiMH), íons de lítio e zinco-ar, com concentração de chumbo, mercúrio e cádmio menores que os limites estipulados nas resoluções, podem ser depositados junto com os resíduos sólidos municipais [51].

Abaixo estão reproduzidos alguns trechos desta resolução:

"Art. 1º As pilhas e baterias que contenham em suas composições chumbo, cádmio, mercúrio e seus compostos, necessárias ao funcionamento de quaisquer tipos de aparelhos, veículos ou sistemas, móveis ou fixos, bem como os produtos eletro-eletrônicos que as contenham integradas em sua estrutura de forma não

substituível, após seu esgotamento energético, serão entregues pelos usuários aos estabelecimentos que as comercializam ou à rede de assistência técnica autorizada pelas respectivas indústrias, para repasse aos fabricantes ou importadores, para que estes adotem, diretamente ou por meio de terceiros, os procedimentos de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final ambientalmente adequada.”

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

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

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

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

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

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

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

II - com até 0,015% em peso de cádmio, quando forem dos tipos alcalina-manganês e zinco-manganês;

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

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

No Rio Grande do Sul, a Lei 11.187 de 1998 de julho [26] proíbe a disposição de qualquer material contendo metal pesado junto com os resíduos sólidos municipais. O conceito de não geração de resíduos, como também a idéia de um sistema de gerenciamento que busca minimização, reuso, reciclagem e tratamento de resíduos, é citado na resolução estadual 38.356 de abril de 1998, onde são estabelecidas as políticas do Estado do Rio Grande do Sul quanto à gestão dos resíduos sólidos [27]. O código ambiental estadual enfatiza a importância da segregação dos resíduos domésticos antes de serem enviados aos aterros como forma de aumentar a taxa de reciclagem dos resíduos [28].

Considerando os riscos potenciais associados à disposição de baterias em aterros, uma discussão maior deve ser encorajada visando o estabelecimento de diferentes processos de reciclagem.

### **3.2 Níquel**

O níquel é um metal tóxico que causa alergia quando em contato com a pele. A alergia foi identificada tanto em grupos ocupacionais quanto na população em geral. Casos de alergia ao níquel cresceram consideravelmente no século XX com o aumento do uso de produtos feitos de ligas de níquel. A alergia ao níquel afeta de 15 a 20% das mulheres e de 2 a 5 % dos homens. Esta diferença se dá principalmente porque as mulheres estão mais expostas ao contato com ligas de níquel que os homens, devido ao uso de bijuterias. A sensibilização ao níquel ocorre pelo contato direto e prolongado da pele com itens que liberam níquel (relógios, botões, zíperes, armações de óculos, bijuterias). O manuseio de itens que contenham níquel como moedas, ferramentas, tesouras e chaves, podem contribuir para a exposição ao metal [29, 30].



Em 1994, o *European Parliament and Council* adotou a Diretiva do Níquel, que limita a quantidade de níquel em diversos produtos de acordo com sua utilização. Além de causar alergias, o níquel é reconhecido por aumentar o risco de câncer pulmonar e gastrointestinal e de causar uma alta incidência de tumores malignos locais [31, 32]

O níquel é um elemento de ocorrência natural que é encontrado principalmente na forma de sulfetos, óxidos e silicatos [33]. Os principais depósitos são:

- Sulfetos de níquel: Muitas vezes são encontrados junto com quantidades apreciáveis de cobre, cobalto, ouro, prata, metais do grupo da platina entre outros. As mais importantes ocorrências estão na África, Austrália, Canadá e Sibéria [33].

- Minérios lateríticos: São resultado da lixiviação de rochas básicas que originalmente continham quantidades muito pequenas de níquel. Com o passar do tempo as impurezas foram sendo lixiviadas do depósito resultando em um incremento na concentração de níquel. O minério de níquel resultante se encontra na forma de um complexo de óxidos de silício, ferro e magnésio. Cobalto e ferro são usualmente associados com níquel, no entanto minérios lateríticos não contêm outros constituintes valiosos. As principais regiões de ocorrência são as áreas tropicais da Ásia, Austrália, América do Sul, Caribe e Grécia [33].

A complexa metalurgia do níquel se reflete na grande variedade de processos de extração e refino em operação. Cada planta possui um conjunto único de processos e cuidados ambientais. Os minérios de sulfeto de níquel podem ser concentrados várias vezes através de técnicas relativamente econômicas de concentração. Após a etapa de enriquecimento o minério concentrado é então enviado ao processo de fundição e refino [33].

Minérios lateríticos, em contraste, são somente passíveis de beneficiamento por métodos físicos como, por exemplo, técnicas de separação magnética ou meio denso e assim praticamente o volume total do minério deve ser diretamente enviado para as plantas metalúrgicas. Desta forma, o processamento de minérios lateríticos tende a ter um custo mais elevado, no entanto os custos de mineração

usualmente são muito reduzidos quando comparados com os sulfetos. Estas diferenças, associadas à possibilidade de retorno econômico com a venda de subprodutos, e também, se metal refinado ou ligas ferro-níquel serão produzidas, podem ter uma importante influência na viabilidade de processamento de um determinado minério [33].

O níquel possui larga utilização na produção de aços inoxidáveis, juntamente com o cromo e molibdênio, e na produção de ligas especiais, ligas resistentes a corrosão dentre outras aplicações [34]. Devido sua alta condutividade elétrica apresenta muitas aplicações, entre elas, é o metal base das baterias de níquel metal hidreto (NiMH).

### **3.2.1 Processos de Produção de Níquel**

Níquel é produzido a partir de minérios na forma de óxidos (lateríticos e saprolíticos) ou sulfetos. Aproximadamente 60% do níquel vêm de depósitos na forma de sulfetos e 40% de depósitos na forma de óxidos. Existem diversas variações nos processos de produção de níquel a partir destes minérios e estas variações são dependentes do tipo do concentrado a ser alimentado na planta e dos outros metais que estão presentes.

Cobalto normalmente está presente nos minérios de níquel e cobre, e é recuperado durante a produção dos mesmos. O processo de refino deste subproduto, o cobalto, é executado por uma combinação de processos governados pela composição do concentrado e pelas características físicas e químicas do produto final. Minérios arsenicais de cobalto também são fontes de cobalto.

Na metalurgia secundária sucatas de níquel e cobalto são recicladas através de sua fusão na produção de ligas ferro-níquel e aço inoxidável. Outras fontes secundárias como catalisadores e pós de precipitadores são recuperados nos processos primários de fundição normalmente realizados em fornos de escória [33].

### 3.2.1.1 Minérios na forma de óxidos:

Nos minérios lateríticos o níquel está associado com óxido de ferro ou silicatos, os quais não são passíveis de enriquecimento através de etapas de concentração como flotação. Estes minérios são fundidos em fornos elétricos com a adição de uma fonte de carbono. Ligas de ferro-níquel são produzidas ou um *mate* de níquel pode ser obtido depois da adição de enxofre. Antes de fundir, o minério é normalmente pré-aquecido ou calcinado em um forno rotativo [33].

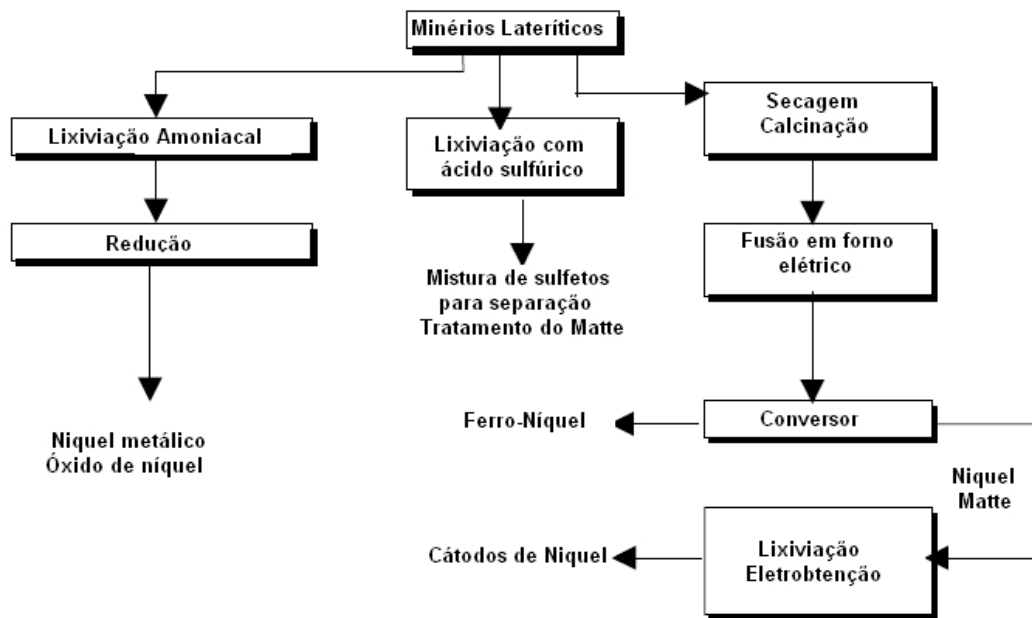


Figura 1 - Fluxograma genérico da produção de níquel a partir de minérios lateríticos [33].

Minérios saprolíticos podem ser fundidos com enxofre de forma que o óxido de níquel é convertido em um *mate* de sulfeto de níquel, o ferro é removido na escória. O *mate* é tratado da mesma maneira que o *mate* produzido a partir de sulfetos.

A conversão em ferro-níquel é responsável pela maior proporção da produção de níquel a partir de minérios lateríticos. A lixiviação de minérios lateríticos com amônia também é usada na extração de níquel. Embora a

conversão de óxido de níquel para níquel impuro e então para níquel carbonil,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ , que é volátil ser usado para produzir níquel refinado, o óxido de níquel utilizado neste processo é produzido a partir de sulfetos. Minérios lateríticos geralmente têm um conteúdo máximo de níquel igual a 3% e não são usados diretamente neste processo [33].

A lixiviação dos minérios lateríticos com ácido sulfúrico sob pressão é um processo simples e direto. A temperatura, pressão e outros parâmetros podem variar de caso a caso objetivando alcançar a melhor condição metalúrgica possível. As autoclaves normalmente operam em temperaturas entre 230 e 260°C e pressões até 43 bar. Também pode ser usado oxigênio no processo.

A solução resultante é purificada através de modernos métodos de extração por solventes ou através de métodos tradicionais de precipitação. Por exemplo, sulfeto de hidrogênio é usado na precipitação seletiva de sulfetos de níquel e cobalto que são enviados para etapas adicionais de recuperação. O níquel e cobalto precipitados são solubilizados novamente com amônia.

Extração por solvente é usada para separar cloretos ou sulfetos de níquel e cobalto. Níquel metálico pode ser produzido através de eletroobtenção e cobalto pode ser precipitado como sulfeto de cobalto. Alternativamente podem ser recuperados níquel e cobalto como pós metálicos através da redução direta com hidrogênio [33].

### **3.2.1.2 Minérios na forma de sulfetos:**

Minérios de sulfetos de níquel podem ser enriquecidos, utilizando técnicas de concentração, como por exemplo, através de flotação. Concentrados de níquel contêm geralmente entre 7–25 % Ni. O níquel concentrado normalmente é fundido sob condições oxidantes para oxidar os sulfetos de ferro que junto com outros materiais sem valor presentes no concentrado formam uma escória de silicato de ferro [33].

O níquel é recuperado de um *mate* de sulfetos contendo entre 35 – 70 % de Ni, Co e Cu. O *mate* pode ser tratado em um conversor ou alternativamente pode ser granulado ou esfriado lentamente antes de uma fase de recuperação hidrometalúrgica.

Cobalto, cobre e metais preciosos são importantes componentes do mate de níquel. A escória produzida durante a fusão também contém metais em quantidades passíveis de recuperação. Esta escória é então tratada em um forno elétrico para produzir mais mate de níquel. Este é granulado e tratado separadamente.

A Figura 2 demonstra as várias opções de processamento para os concentrados de sulfetos [33].

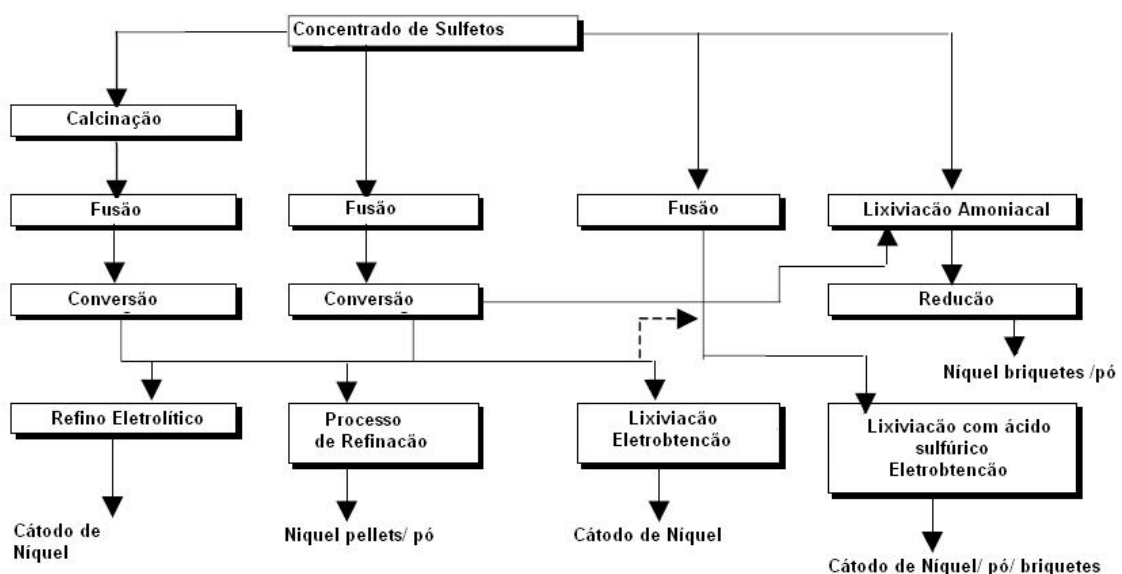


Figura 2 - Fluxograma genérico da produção de níquel a partir de minérios na forma de sulfetos [33].

### 3.2.1.3 Processos de refinação do mate

Processos convencionais de fusão são empregados na remoção de ferro e outros materiais sem valor dos concentrados de sulfetos para produzir o mate de níquel. O mate produzido pelos processos de fusão deve ser tratado posteriormente de forma a recuperar e refinar o conteúdo metálico. O mate de níquel é enviado a um processo de refinação com múltiplos estágios para promover a remoção do ferro e a recuperação de cobre, cobalto e metais preciosos. O mate pode ser tratado pirometalurgicamente, mas processos hidrometalúrgicos são empregados com maior frequência. Uma grande variedade de processos como, eletro-refino, lixiviação-redução e processos de precipitação são empregados no refino do mate. O níquel pode ser recuperado de soluções purificadas através de eletroobtenção ou através de redução direta com hidrogênio.

A Figura 3 apresenta as rotas para o processo de refinação [33].

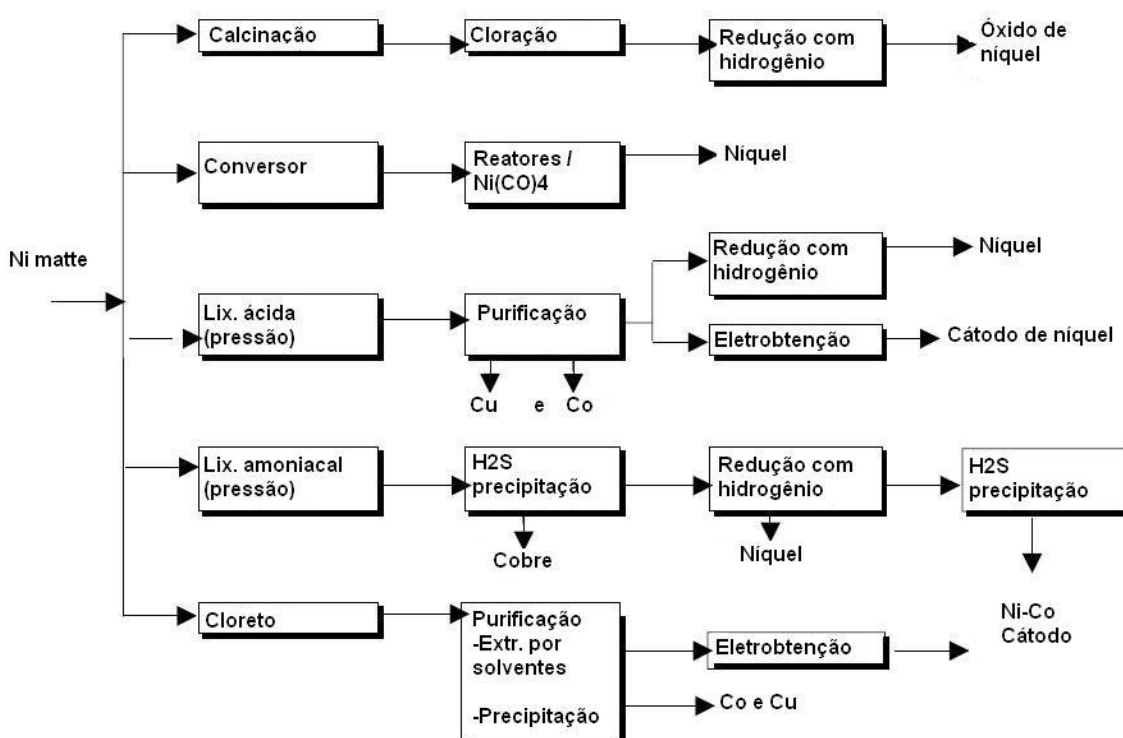


Figura 3 - Fluxograma genérico de refinação de mate de níquel [33].

### 3.2.1.3.1 Lixiviação do mate com cloro seguido de eletroobtenção

O mate é lixiviado em uma solução de cloreto em vários estágios, sob alta temperatura e pressão usando gás cloro como oxidante. O gás cloro é gerado nas células de eletroobtenção. Na etapa de purificação do lixiviado cobre é precipitado como sulfeto e então ferro e arsênio são precipitados como hidróxidos e arsenatos. Sulfeto de cobre é calcinado em um forno de leito fluidizado e o material resultante é lixiviado utilizando-se eletrólito de cobre previamente utilizado (reciclo), e o cobre é então eletrobtido.

O cobalto é separado da solução de cloreto através de extração por solvente, usando um solvente orgânico, e então é recuperado por eletroobtenção. Em seguida a solução onde o níquel está contido é purificada usando cloro para remover chumbo e manganês, então o níquel é recuperado em células de eletroobtenção com diafragma que usam ânodos de titânio. As células são seladas para recuperar o cloro que é formado no ânodo [33].

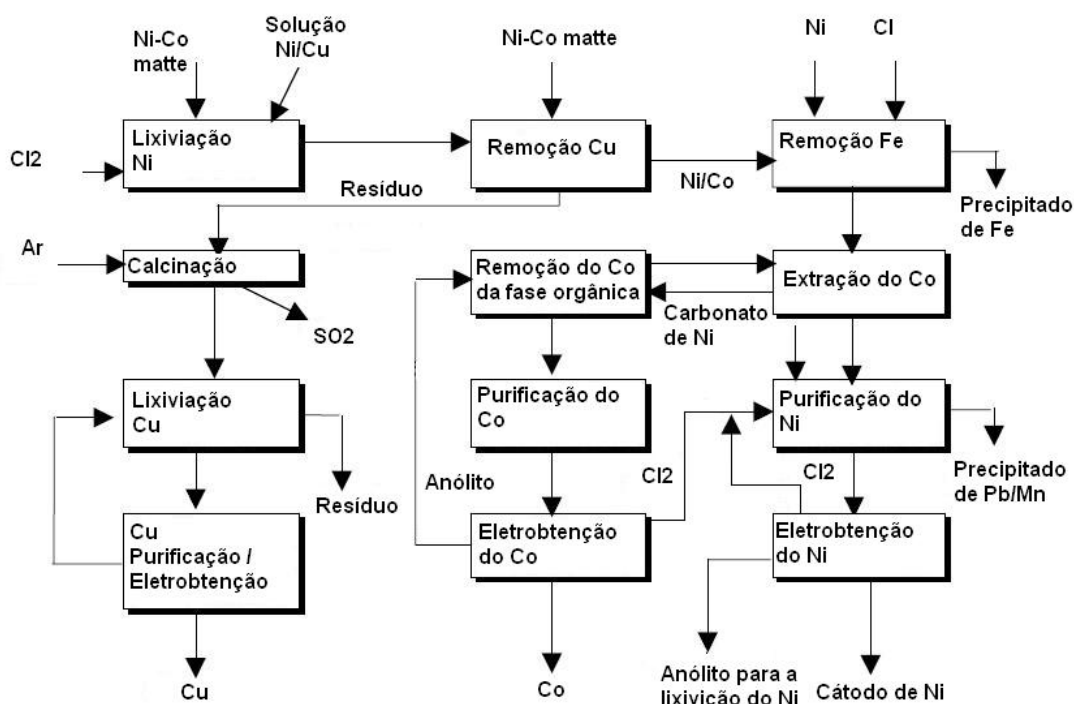


Figura 4 - Fluxograma do processo de refinação de mate de níquel com cloro [33].





### 3.2.1.3.3 Extração por solventes

A maioria dos processos de produção de níquel apresenta uma fase de extração por solvente. Nesta fase ocorre a remoção do ferro e a separação do níquel e do cobalto antes da etapa de eletroobtenção. Complexos organometálicos são formados através do emprego de agentes quelantes, de forma que os metais de interesse possam ser extraídos para dentro de uma solução orgânica. Os íons metálicos de interesse são então novamente extraídos para uma segunda fase aquosa através da alteração do pH da nova fase aquosa [33].

A escolha correta do solvente e do agente quelate (complexante) permite que íons específicos, que devem ser concentrados, sejam removidos da solução aquosa. A mistura de solvente/quelate é reciclada entre as etapas de extração e eletroobtenção. Na etapa de extração um misturador/decantador permite o contato entre o solvente e a solução aquosa e a separação de ambas as fases após a extração. São usados sistemas fechados para prevenir a emissão de solventes. A Figura 6 seguinte apresenta um fluxograma genérico do processo de extração por solventes [33].

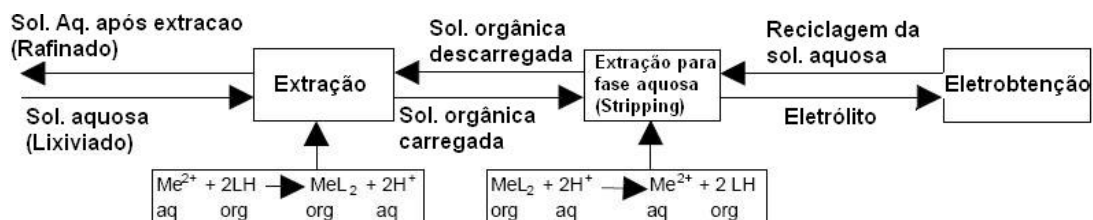


Figura 6 – Fluxograma do processo de extração por solventes [33].

### 3.3 Cobalto

Cobalto é produzido durante a recuperação de níquel, após a etapa de separação por extração por solvente como descrito anteriormente. Cobalto pode ser recuperado por eletroobtenção empregando células de eletroobtenção com compartimentos separados por um diafragma da mesma maneira que o níquel é produzido [33].

Grande parte da produção de cobalto deriva da produção de níquel produzido a partir de sulfetos. A produção a partir de sulfetos representa 60% da produção total de níquel [35]. Nos minérios de níquel a relação Ni/Co fica entre (10-20)/1 [35-36]. O cobalto é um metal bastante valorizado, seu preço é em torno de 7 vezes superior ao do níquel [35], sendo que de acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral [37], o preço médio do níquel cujos contratos são negociados na *London Metal Exchange* (LME) [38] no primeiro semestre de 2007 foi em torno de US\$ 44.000 por tonelada.

### **3.4 Emissões geradas na produção primária de Ni/Co**

A seguir são apresentados alguns dados relativos a o consumo de energia e as emissões geradas no processamento de minérios na forma de sulfetos [33].

#### **3.4.1 Consumo de energia**

Estima-se que a energia usada para a produção de mate a partir de minérios na forma de sulfetos fique na faixa de 25 a 65 GJ por tonelada de níquel, para minérios que contenham de 4 a 15% Ni. Somente nos diferentes estágios de refino a energia utilizada está entre 17 a 20 Gj por tonelada de níquel [33].

#### **3.4.2 Emissões gasosas**

As emissões gasosas prejudiciais à qualidade do ar geradas na produção de níquel e cobalto são [33]:

- Dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e outros gases ácidos;
- Óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e outros compostos nitrogenados;
- Metais e seus compostos, incluindo As;
- Particulados;
- Cloro
- Compostos orgânicos voláteis e odores;

- Monóxido de carbono e carbonil (concentração máxima permitida 80 ppb).

Estas emissões têm como fonte as seguintes etapas do processo:

- Calcinação;
- Demais tratamentos primários;
- Fusão, conversão e tratamento da escória;
- Lixiviação e purificação;
- Extração por solventes;
- Eletrólise;
- Recuperação final ou estágios de transformação;
- Planta de ácido sulfúrico.

#### **3.4.2.1 Dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e outros gases ácidos**

As principais fontes de emissão de dióxido de enxofre são emissões não capturadas oriundas da etapa de calcinação e fusão. Também são significantes as emissões não capturadas na etapa de transferência do material fundido, nos estágios de injeção de ar no conversor e as geradas na planta de ácido sulfúrico. Um bom sistema de exaustão e uma boa vedação dos fornos previnem que emissões sejam lançadas ao meio ambiente. Os gases coletados são enviados a uma planta de lavagem de gases e finalmente enviados para a planta de ácido sulfúrico [33].

Durante a eletrólise ocorrem emissões de aerossóis constituídos por soluções diluídas de ácido clorídrico e sulfúrico e sais metálicos. Estas emissões deixam o recinto industrial via ventilação (natural) ou via torres de resfriamento e são classificados como emissões fugitivas. Células de eletrólise podem ser vedadas para reduzir a produção de névoas. As emissões presentes no recinto onde ocorre a eletrólise podem ser recuperadas e enviadas novamente à fase de eletrólise.

Cloro é formado durante a eletrólise de soluções de cloreto. O cloro é coletado no compartimento anódico, previamente lacrado para evitar vazamentos, e então enviado à fase de lixiviação. São usados detectores de cloro para alertar em caso de vazamentos e lavadores de gás são usados para remover traços de cloro do ar de ventilação e de outras fontes [33].

#### **3.4.2.2 Compostos orgânicos voláteis**

Compostos orgânicos voláteis podem ser emitidos nas etapas de extração por solventes. Uma variedade de solventes é utilizada e estes contêm diferentes agentes quelantes que formam complexos com o metal desejado, os quais são solúveis na fase orgânica. Estas emissões podem ser prevenidas ou minimizadas empregando-se reatores cobertos ou selados [33].

Os solventes *in natura* podem ser alifáticos ou aromáticos, mas usualmente uma mistura é usada. Compostos orgânicos voláteis são classificados de acordo com sua toxicidade, mas normalmente os solventes aromáticos e clorados são considerados mais prejudiciais e suas emissões requerem uma etapa eficiente de remoção. As emissões destes vapores dependem da temperatura em que a fase de extração ocorre e da pressão de vapor dos componentes dos solventes naquela temperatura. A natureza dos solventes e as condições de uso necessitam ser determinadas localmente de forma que o perigo possa ser avaliado.

Compostos orgânicos voláteis podem ser removidos e o solvente recuperado utilizando-se um condensador ou através do resfriamento do ar de ventilação. Filtros de carbono ou bio-filtros podem ser usados para reduzir as emissões, mas não permitem a recuperação do solvente [33].

### **3.4.2.3 Particulados e metais**

Particulados gerados nos processos de calcinação, fusão e conversão são fontes potenciais de emissões de pós e metais. Em alguns processos os gases são coletados e tratados no processo de lavagem de gases de uma planta de ácido sulfúrico onde os particulados são recolhidos e retornam ao processo de lixiviação [33].

### **3.4.2.4 Cloro**

Cloro é empregado em algumas etapas de lixiviação e é produzido durante a etapa subsequente de eletrólise de soluções de cloreto. Os reatores onde ocorre a lixiviação são lacrados e providos de lavadores de gás que removem o cloro que eventualmente não é capturado no reator [33].

Os ânodos das células de eletrólise estão separados por uma membrana e contidos em um sistema de coleta de gases. O cloro evoluído é coletado e reutilizado na fase de lixiviação. Os sistemas são selados e emissões fugitivas só ocorrem em caso de rompimento da membrana ou da tubulação. Alarmes são extensivamente usados nos recintos onde ficam as células de eletroobtenção e onde ocorre a lixiviação visando detectar algum vazamento de cloro.

A presença de cloro em efluentes pode conduzir à formação de cloro orgânico caso solventes também estejam presentes no efluente ou venham ser adicionados [33].

### **3.4.2.5 Hidrogênio, monóxido de carbono e carbonila**

Monóxido de carbono e hidrogênio são usados no refino de níquel para produzir níquel impuro e então níquel carbonila que é volátil. Estes gases são explosivos ou muito tóxicos e assim reatores e equipamentos de controle muito sofisticados são usado para prevenir emissões. Hidrogênio também é usado como um agente redutor em processos de recuperação e transformação.

Após o processamento o monóxido de carbono não convertido é recuperado e finalmente os resíduos gasosos do processo são incinerados para destruir qualquer resíduo de monóxido de carbono ou carbonila que podem estar presentes, carbonila de níquel é convertido a óxido de níquel que é então recuperado [33].

#### **3.4.2.6 Óxidos de nitrogênio**

As etapas de calcinação e fusão são fontes potenciais de óxidos de nitrogênio (NOx). NOx podem ser formados de compostos nitrogenados presentes no concentrado de minério. A planta de ácido sulfúrico pode absorver uma grande parte do NOx no entanto isto pode afetar qualidade do ácido sulfúrico produzido. Se altos níveis de NOx estiverem presentes após as etapas de calcinação, o tratamento destes gases se faz necessário tanto por motivo de qualidade de produto como do meio ambiente [33].

#### **3.4.3 Fontes de contaminação dos recursos hídricos**

Metais e compostos metálicos juntamente com materiais em suspensão são as principais fontes de contaminação dos recursos hídricos. Os metais que causam maior preocupação são Cu, Ni, Co, As e Cr. Outras substâncias significantes são os fluoretos, cloretos e sulfatos [33].

As principais fontes de poluição são:

- Processos hidrometalúrgicos de purificação;
- Resíduos da lavagem dos precipitadores eletrostáticos;
- Resíduos da granulação de escória;
- Efluentes da lavagem dos eletrodos;
- Efluentes de operações gerais como limpeza de equipamento, lavagem de pisos, etc;
- Descarga de águas de circuitos de resfriamento;

Os efluentes gerados na lavagem de gases procedentes do forno de fusão, do conversor e da etapa de calcinação em reatores com leito fluidizado são as fontes mais importantes. As fases de lixiviação são normalmente operadas em circuito fechado e sistemas de drenagem estão isolados. No entanto existem riscos potenciais de contaminação e assim sistemas de prevenção e detecção de vazamentos devem ser usados [33].

### 3.4.4 Resíduos gerados no processo de produção de Ni/Co

Resíduos surgem como resultado do tratamento de efluentes líquidos. Os principais resíduos gerados na estação de tratamento de efluentes são a gipsita ( $\text{CaSO}_4$ ) e hidróxidos metálicos. A geração destes resíduos é o principal problema relacionado com as técnicas de tratamento utilizadas, no entanto muitos destes resíduos são recuperados no próprio processo metalúrgico onde os metais dependendo de seu valor são recuperados.

Pós ou lodos do tratamento de gases são usados como matéria-prima para a produção de outros metais como metais preciosos, cobre entre outros. Pós e lodos também podem ser enviados para a etapa de fusão ou lixiviação para posterior recuperação [33].

#### 3.4.4.1 Precipitados gerados nos processos de purificação

A geração de sólidos a base de ferro é responsável por um volume significativo de resíduos. A composição destes resíduos depende do processo utilizado. A Tabela 1 apresenta a composição dos principais resíduos [33].

Tabela 1 – Composição química dos principais resíduos sólidos gerados no processo de produção de Ni/Co [33].

Resíduo	% Fe	% Zn	% Co	% Cu	% Ni
Hidróxidos de ferro (Resíduo do processo de lixiviação com cloretos)	40		0,1	< 0,1	1 - 2
Gipsita		25	2 - 3		
Resíduos do tratamento de água	< 10	< 10	< 0,5	< 1	<0,05

A disposição destes resíduos pode representar um custo considerável pois sua disposição deve ser feita em aterros especialmente construídos para receber este tipo de material. Deve se ter um cuidado especial quanto a prevenção de vazamentos que podem vir a contaminar o lençol freático.

#### **3.4.4.2 Escórias e resíduos do processamento pirometalúrgico**

Escórias de processos de fusão normalmente contêm concentrações muito baixas de metais de lixiviáveis depois de limpeza de escória. Desta forma estas escórias apresentam características satisfatórias para sua aplicação em construção civil. A produção de escória fica entre 4 e 10 vezes o peso do metal produzido dependendo da característica do concentrado [33].

### **3.5 Terras Raras**

As terras raras representam cerca de um quinto dos elementos de ocorrência. Estes elementos são extremamente reativos especialmente quando em contato com gases atmosféricos, formando compostos muito estáveis e, portanto estes metais são difíceis de serem produzidos com alta pureza. As terras raras comerciais normalmente apresentam concentração de 98%, mas em alguns casos podem chegar a 95% de pureza [36]. As terras-raras, principalmente neodímio, samário, lantânio, cério e ítrio, são utilizadas na obtenção de produtos de alta tecnologia, que incluem a fabricação de supermagnetos, diversas aplicações no setor da eletrônica e no desenvolvimento de novos materiais e supercondutores [39].

#### **3.5.1 Classificação dos Elementos**

Os elementos de terras-raras pertencem ao grupo III-B da tabela periódica, envolvendo os elementos químicos de número atômico situado entre 57 e 71. O termo “terras-raras” é utilizado, erroneamente, somente porque as terras-raras e seus óxidos (OTR) apresentam aspecto terroso e por terem sido considerados raros na natureza. Os elementos de terras-raras, apesar do nome, encontram-se



amplamente distribuídos na crosta terrestre, porém em pequenas concentrações. As terras raras são classificadas em dois grupos: o primeiro, denominado elementos leves das terras-raras ou grupo do cério, e o segundo referindo-se aos elementos pesados das terras-raras ou grupo do ítrio. Ao primeiro grupo pertencem os elementos químicos com número atômico situado entre 57 e 63. O segundo é constituído pelos elementos com número atômico entre 64 e 71. Essa classificação foi estabelecida em razão das diferenças em suas propriedades químicas [39].

O grupo dos elementos leves é formado por lantânio **La**, cério **Ce**, praseodímio **Pr**, neodímio **Nd**, promécio **Pm**, samário **Sm** e európio-**Eu**. No grupo dos elementos pesados, encontram-se gadolínio **Gd**, térbio **Tb**, disprósio **Dy**, hólmio **Ho**, érbio **Er**, túlio **Tm**, itérbio **Yb** e lutécio **Lu**. O ítrio-**Y**, também é considerado dentro do grupo dos elementos pesados das terras-raras, dado que possui propriedades químicas semelhantes às dos outros elementos do grupo, e também por ocorrer na natureza associado às terras-raras. O escândio **Sc**, é também incluído na série em virtude de suas propriedades químicas e por encontrar-se associado às terras-raras [39].

### 3.5.2 Ocorrência

Os elementos de terras-raras podem ser encontrados como constituintes das rochas carbonatíticas, granitos, pegmatitos e em rochas silicatadas, em concentrações que variam de 10 a 300  $\mu\text{g/g}$ . Podem também ser encontrados formando mais de 250 diferentes espécies minerais. Desse total, 55 minerais são mais ou menos comuns, enquanto que a maioria das espécies é muito escassa. Entre os minerais de terras-raras que apresentam interesse econômico podem ser mencionados: monazita, bastnaesita, xenotímio, gadolinita, allanita, loparita, euxenita e apatita [39].

### **3.5.3 Minerais de uso industrial**

Aproximadamente 95% dos OTR são obtidos a partir de três minerais: *monazita*, *bastnaesita* e *xenotímio*. Os dois primeiros são os principais portadores dos elementos leves das terras-raras, e o xenotímio é a principal fonte de ítrio e de outros elementos que compõem a fração pesada das terras-raras. Na atualidade, principalmente esses três minerais são aproveitados para a produção de elementos de terras-raras. Na Tabela 2, apresenta-se a composição percentual em terras-raras e tório de cada um deles.

Tabela 2 - Composição percentual de terras-raras e tório dos principais minerais [39].

Elemento	Monazita	Bastnaesita	Xenotímio
Lantânio	23	32	-
Cério	46	50	-
Praseodímio	5	4	-
Neodímio	19	13	-
Promécio	-	-	-
Samário	3	0,5	1,2
Európio	0,1	0,1	0,01
Gadolínio	1,7	0,15	3,6
Térbio	0,16	-	1,0
Disprósio	0,5	0,12	7,5
Hólmio	0,09	-	2,0
Érbio	0,13	-	6,2
Túlio	0,01	-	1,27
Íterbio	0,06	0,015	6,0
Lutécio	0,006	-	0,63
Ítrio	2	0,1	60
Escândio	-	-	-
Tório	9	0,1	0,5

### 3.5.4 Reservas mundiais

Estima-se que as reservas totais de minérios de terras-raras (medidas e indicadas) sejam de 112,6 milhões de toneladas. Desse total, a China possui mais de 40%, sendo que a maior parte encontra-se no depósito de Baiyun Ebo (bastnaesita). A Rússia é apontada como o país que possui a segunda maior reserva (18%), composta em sua maioria por loparita e apatita. Os EUA ocupam o terceiro lugar, com 12,4%, sendo que as maiores reservas de bastnaesita encontram-se em Mountain Pass. Seguem-se depois Austrália (5,1%), Índia (1,2%), Canadá (<1%), África do Sul, Brasil, Malásia, Sri-Lanka, Tailândia, Zaire e outros países [39].

### 3.5.5 Produção mundial

Os maiores produtores de OTR são os Estados Unidos e a China, cada um com cerca de 30.000 t/ano. Seguem-se, de acordo com sua produção: Rússia, Austrália, Índia, África do Sul, Malásia, Tailândia, Sri-Lanka e Zaire [39].

Tabela 3 - Produção de óxidos de terras-raras (OTR)

Países	Produção, t	%
EUA	28.700	35,0
China	30.000	35,0
Rússia	6.000	13,9
Austrália	3.000	7,0
Índia	2.500	4,8
África do Sul	400	1,3
Malásia	250	0,8
Tailândia	150	0,6
Sri Lanka	120	0,2
Zaire	30	0,1
Outros países	5	1,3
<b>TOTAL</b>	<b>71.155</b>	<b>100,0</b>

O Brasil possui uma das dez maiores reservas mundiais conhecidas de terras raras. Sendo a produção industrial em larga escala baseada, principalmente, na exploração mineral da monazita, encontrada nas areias monazíticas do litoral. Toda a produção brasileira é proveniente da monazita industrializada na INB (Indústrias Nucleares Brasileiras) [40].

### 3.5.6 Processos industriais de concentração

Os elementos constituintes das terras raras apresentam acentuada semelhança de comportamento físico e químico, o que dificulta muito a separação de cada um deles. Os processos clássicos mais usados para a separação são: cristalização fracionada, precipitação fracionada, óxido-redução, formação de complexos e precipitação posterior. Atualmente, são utilizados métodos associados de extração com solventes e troca iônica para a obtenção de lantanídeos de alta pureza [40].

Muitos dos processos industriais utilizam concentração gravítica, separação magnética e separação eletrostática como estágios de pré-concentração dos minerais portadores de terras raras. A flotação seletiva é primariamente utilizada, sobretudo no processamento de minérios de terras-raras de mineralogia mais complexa, como aqueles de origem hidrotermal ou magmáticos. Os únicos casos relatados na literatura, onde se aplica a flotação seletiva em escala industrial para separação dos minerais de terras-raras, são o minério de ferro de *Baiyun Ebo*, China, que contém bastnaesita e monazita; e o minério de *Mountain Pass*, EUA, que contém bastnaesita [39]. O esquema de concentração empregado na usina de *Mountain Pass* é apresentado no fluxograma abaixo [39].

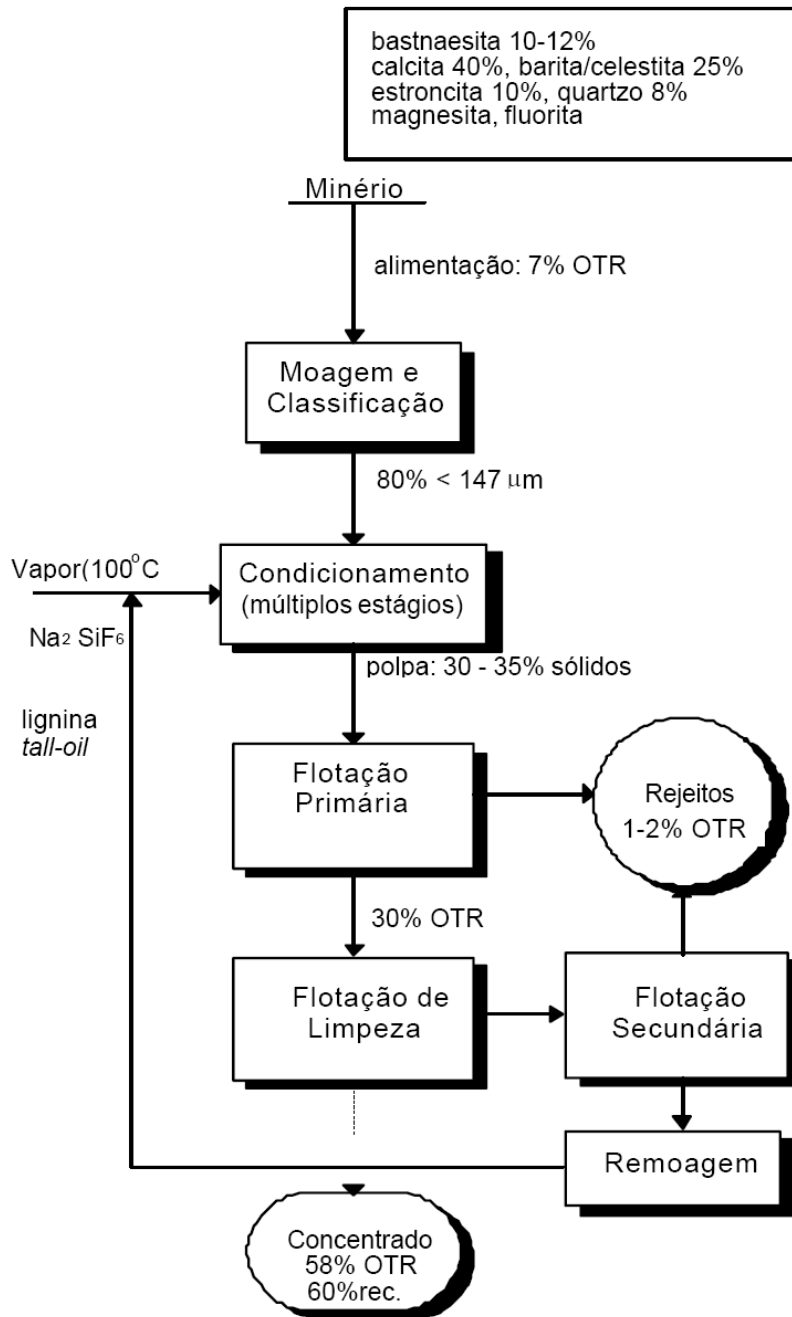


Figura 7 - Fluxograma de concentração do minério de Mountain Pass, EUA, usina da Molycorp Inc. [39].

### 3.6 Pilhas e baterias

Desde o desenvolvimento das baterias chumbo-ácido por Gaston Plante em 1860, e do desenvolvimento das baterias níquel-cádmio por Thomas Alva Edison e Waldemar Junger em 1901, nenhum novo sistema de baterias recarregáveis ganhou importância comercial até o desenvolvimento das baterias de NiMH. Apesar dos esforços realizados no desenvolvimento e aperfeiçoamento das baterias recarregáveis de NiMH, que iniciaram em 1950, foi somente em 1980 que estas baterias ganharam importância comercial devido ao aperfeiçoamento da liga inicialmente utilizada ( $\text{LaNi}_5$ ) [41, 42].

### 3.7 Características das Baterias de Níquel Metal Hidreto - NiMH

A evolução tecnológica trouxe a necessidade de que as baterias recarregáveis utilizadas em eletro-eletrônicos e em telefones celulares fossem mais leves, compactas e pudessem fornecer energia por maior tempo, ou seja, tivessem um incremento em sua autonomia. Com esta intenção, foram desenvolvidas as baterias de níquel-metal hidreto, NiMH. Estas baterias apresentam uma densidade de energia quase duas vezes maior que as de níquel-cádmio, NiCd, e similar voltagem de operação, com a vantagem de seus constituintes serem menos tóxicos ao meio ambiente [41].

#### 3.7.1 Constituintes

Com estrutura básica idêntica às de níquel-cádmio, as baterias de níquel metal hidreto são constituídas por camadas contendo hidróxido de níquel atuando como eletrodo positivo, e uma liga metálica com propriedades absorventes de hidrogênio, como eletrodo negativo [47].

As ligas absorventes de hidrogênio possuem capacidade de absorção equivalente a milhares de vezes o seu próprio volume, gerando hidretos metálicos. Estas ligas combinam um metal **A**, o qual libera calor na formação de seus hidretos, com um metal **B**, cujos hidretos absorvem calor. Dependendo de como os metais **A** e **B** são combinados, as suas ligas são classificadas nos seguintes

tipos: **AB** (TiFe, etc), **AB<sub>2</sub>** (TiNi<sub>2</sub>, ZnMn<sub>2</sub>, etc), **AB<sub>5</sub>** (LaNi<sub>5</sub>, etc) e **A<sub>2</sub>B** (Mg<sub>2</sub>Ni, etc) [43]. Por motivos econômicos o La presente nas **AB<sub>5</sub>** muitas vezes é substituído por uma liga de terras raras conhecida como *Mischmetal* [44]. *Mischmetal* é uma mistura de elementos terras-raras, normalmente composta principalmente de Ce, associado a La, Nd, Pr e outros, nas proporções em que ocorrem naturalmente nos minérios [36]. Em relação à eficiência de carga e descarga e durabilidade das diferentes ligas citadas somente as **AB<sub>5</sub>** e **AB<sub>2</sub>** têm aplicações práticas.

A tarefa de armazenar hidrogênio apresenta grandes desafios. A Figura 8 apresenta algumas alternativas de armazenamento de hidrogênio. Pensando em usá-lo como combustível automotivo, um tanque capaz de armazenar 4 Kg – uma quantidade de hidrogênio pressurizado suficiente para uma autonomia de 400 km – seria grande demais para caber em um automóvel. O hidrogênio liquefeito ocuparia menos espaço, mas ainda seria demasiadamente volumoso. Hidretos de metal como o LaNi<sub>5</sub> poderiam ser capazes de liberar hidrogênio na medida em que se fizesse necessário com posterior recarga [36]. Até o momento as opções apresentam problemas de peso como o LaNi<sub>5</sub>, ou necessitam de mais calor do que pode ser produzido pela operação dos veículos, como o MgNiH<sub>4</sub> [45].

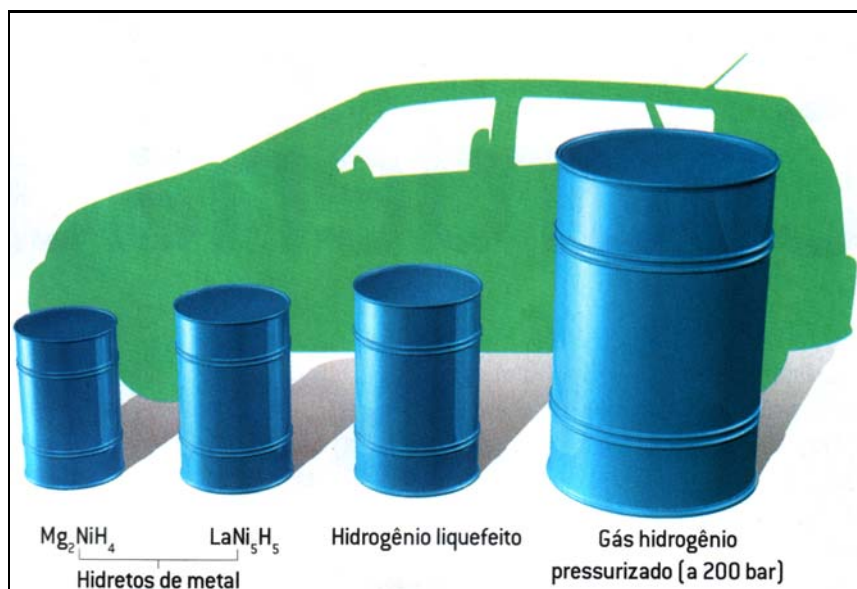


Figura 8 - Algumas alternativas de armazenamento de hidrogênio [45]



As baterias de níquel-metal hidreto são constituídas por conjuntos de acumuladores do tipo cilíndrico (Figura 9 A), tipo botão (Figura 9 C) ou prismático (Figura 9 D). No caso de baterias de celular os acumuladores cilíndricos ou prismáticos são ligados em série e dispostos internamente na embalagem de proteção em diferentes arranjos espaciais em função do fabricante. A Figura 9 B demonstra a montagem de uma bateria constituída de acumuladores cilíndricos.

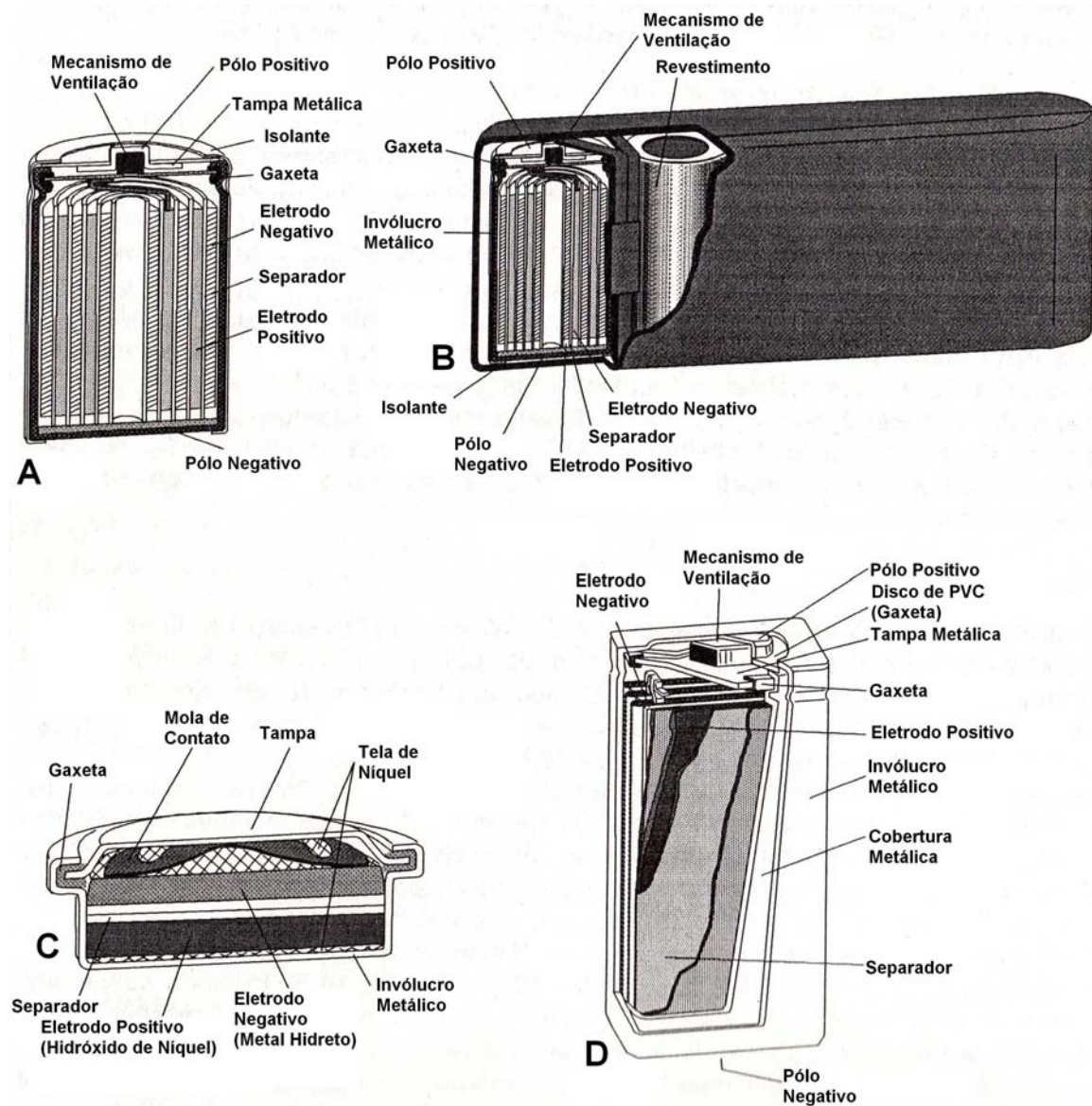


Figura 9 – Estruturas de diferentes acumuladores NiMH [46]

As diferentes camadas presentes no interior das baterias são enroladas em forma de espiral ou em placas. Os dois eletrodos são separados por uma membrana polimérica usualmente de polipropileno ou poliamida, em meio a um eletrólito alcalino, usualmente de KOH 30%, que permite a movimentação das cargas elétricas. Todo conjunto é revestido por um invólucro metálico ou plástico.

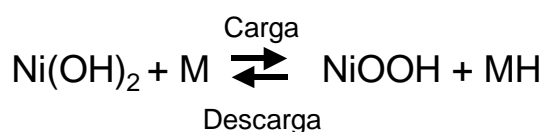
Nos acumuladores cilíndricos as placas positivas e negativas são enroladas em espiral, e nos prismáticos, são montadas em camadas. Para proteção e segurança o sistema possui um dispositivo de auto vedação acoplado a uma válvula de segurança que, em caso de elevação de pressão, entra em operação evitando a explosão [41,46].

### 3.7.2 Reações e Funcionamento

O funcionamento das baterias de celulares ocorre por processos de carga e descarga. Na carga a energia fornecida favorece a geração de hidrogênio que migra do eletrodo positivo para o negativo, carregando a bateria. Estas reações ocorrem após completar a carga da bateria [46]. ( $M = AB_5$  ou  $AB_2$ )

As reações eletroquímicas dentro das baterias recarregáveis são [41, 46, 47]:

Reação global:



Reação no eletrodo positivo:



Reação no eletrodo negativo:



### 3.7.3 Principais características.

Uma vantagem das baterias NiMH em relação às baterias NiCd é que elas não possuem efeito de memória, ou seja, não perdem a capacidade de armazenamento por receberem novas cargas sem terem sido totalmente descarregadas [42, 48]. Além disso, as baterias de níquel-metal hidreto apresentam algumas características principais:

#### a) Características da carga:

O desempenho das baterias NiMH é afetada pela temperatura, corrente e tempo de carga as quais são submetidas no momento da carga. As baterias devem ser carregadas na faixa de 0°C a 40°C, sendo a eficiência máxima atingida entre 10°C e 30°C. Temperaturas inferiores a 0°C provocam elevação da pressão interna da bateria em razão da baixa absorção do gás, podendo abrir a válvula de segurança, e causar vazamentos do eletrólito alcalino resultando na queda de desempenho. Já temperaturas superiores a 40°C impedem o carregamento total e provocam vazamentos resultando na queda da eficiência.

Diferente das baterias NiCd, as quais absorvem calor durante o processo de carga, as baterias NiMH liberam calor. Além disso, a temperatura da bateria pode ser aumentada por influência de agentes externos como a exposição a uma forte radiação solar ou calor dissipado pelo próprio sistema de carga onde a bateria é conectada. Por estas razões os sistemas de carga rápida para baterias NiMH devem conter um dispositivo de proteção térmica ou um dispositivo que controle o tempo correto de carga, para evitar uma redução da vida útil da bateria [49].

Quanto ao processo de carga de um modo geral se recomenda que ocorra através da aplicação de uma corrente constante. No entanto em alguns casos onde a bateria é alimentada de forma constante através da aplicação de uma baixa corrente (*trickle charge*) de forma que a bateria permaneça totalmente carregada, como nos casos dos computadores portáteis, recomenda-se a carga com utilização de uma alta corrente alternada ao invés de uma baixa corrente

contínua. A aplicação de uma alta corrente alternada evita o crescimento de cristais conhecidos como “*crystalline fingers*” nos eletrodos, que causam curtos circuitos parciais ou totais [49].

b) Características de descarga:

As características de descarga das baterias NiMH são afetadas por fatores como corrente, temperatura entre outros. A voltagem e a eficiência de descarga decrescem na medida em que a corrente aumenta ou a temperatura diminui. Comparadas com as baterias NiCd as baterias NiMH apresentam inferior taxa de descarga reduzindo assim sua utilização em aplicações que necessitem de uma alta corrente de descarga. Em geral as baterias devem ser utilizadas (descarregadas) na faixa de -20°C a +45°C. Temperaturas inferiores a -20°C ou superiores a +45°C provocam queda na capacidade de descarga e perda de eficiência. A corrente de descarga também afeta a eficiência. Uma corrente alta na descarga pode levar a geração de calor e conseqüente redução de eficiência.

c) Estocagem:

Quando baterias permanecem estocadas por grandes períodos sua capacidade de armazenagem geralmente se reduz. Isto ocorre, mesmo sob condições controladas, devido a uma descarga espontânea que é afetada pela temperatura, umidade e tempo na qual as baterias permaneceram estocadas. No entanto sua capacidade é restaurada facilmente através de recarga [46].

d) Características do ciclo de vida:

O ciclo de vida das baterias NiMH é diretamente influenciado pelas condições utilizadas na carga e descarga, temperatura e condições de utilização. As baterias de NiMH são projetadas para suportarem mais de 500 ciclos de carga e descarga o que, em condições adequadas de uso, representa uma vida útil de 2 anos no mínimo. Uma redução significativa no tempo de operação, apesar de seguir as recomendações do fabricante, significa que a vida útil da bateria expirou.

As baterias NiMH chegam ao fim de sua vida útil quando ocorrem fraturas dos grãos e redução do tamanho das partículas como resultado da aplicação de

vários ciclos de carga e recarga. Estas fraturas segundo *Ruetschi et al.* ocorrem devido as variações de volume dos cristais que constituem as ligas que armazenam hidrogênio devido ao movimento de entrada e saída do próton que ocorre no momento da carga e descarga. Ligas absorventes de hidrogênio do tipo AB<sub>5</sub> ou AB<sub>2</sub> também podem perder suas características devido a um processo de oxidação irreversível do metal menos nobre devido a formação dos correspondentes óxidos ou hidróxidos [41].

e) Segurança:

Quando a pressão interna das baterias NiMH aumenta devido a uma sobrecarga, curto-circuito, carga reversa (quando a polaridade é invertida) ou qualquer outro tipo de mau uso, a válvula de segurança entra em operação, prevenindo que a bateria seja danificada.

### **3.8 Técnicas de reciclagem de baterias e sucatas metálicas em geral.**

Existem basicamente três métodos para a reciclagem de baterias e sucatas metálicas: separação dos diversos componentes através de processamento mecânico, rota pirometalúrgica e hidrometalúrgica, como mostrado na Figura 10.

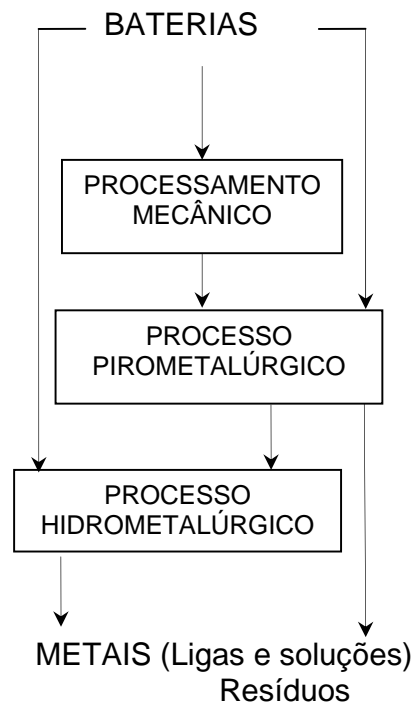


Figura 10– Processos de reciclagem de baterias

O processamento mecânico de baterias e sucatas normalmente está associado a diferentes processos aplicados nas operações de processamento mineral. Estes processos separam os materiais de acordo com diferentes propriedades como densidade, condutividade, comportamento magnético, etc [50]. Estes processos normalmente são aplicados como um pré-tratamento para a concentração da fração metálica que será enviada a um processo de reciclagem hidrometalúrgico ou pirometalúrgico [51,52,53].

Os processos pirometalúrgicos normalmente estão associados à produção de aço, ligas ferro-manganês, e outras ligas metálicas. Zinco freqüentemente é recuperado como um pó através de condensação a partir do vapor. Pirólise com atmosfera controlada também é aplicada como um pré-tratamento para remover mercúrio e matéria orgânica como papel, polímeros, etc. [54]. Os processos pirometalúrgicos operados a altas temperaturas normalmente estão associados com emissões atmosféricas, pois podem ser gerados no processo organoclorados, cloretos e mercúrio.

Os processos hidrometalúrgicos estão associados a lixiviação em meio ácido ou alcalino para dissolver a fração metálica, e a processos de concentração e purificação para recuperar as soluções que podem ser usadas na indústria química. Eles são associados à geração de efluentes que necessita de um tratamento eficiente. Abaixo estes processos serão apresentados em detalhe quanto à reciclagem de baterias.

### **3.8.1 Processamento mecânico**

Esta etapa objetiva somente a separação dos diferentes materiais presentes nas baterias. As seguintes etapas fazem parte do processamento mecânico: operações de cominuição; classificação granulométrica; separação magnética, entre outras.

#### **3.8.1.1 Cominuição**

A cominuição ou moagem nada mais é do que a ação de uma força bruta fragmentando o material pelo movimento de “martelos”, “bolas” ou “facas” dentro de um compartimento fechado. O mecanismo utilizado pode ser: pressão, impacto, abrasão ou corte. Dois tipos de moinhos são usados no processamento de resíduos sólidos: moinhos verticais e horizontais. Nos moinhos verticais, o resíduo entra pelo topo e deve ser quebrado de modo a passar o mais rápido possível pelos “martelos” ou “facas” em movimento, esvaziando os espaços entre as paredes do equipamento e os “martelos” ou “facas”. O controle do tamanho da partícula é ajustado pela distância entre os “martelos” ou “facas” e as paredes. Nos moinhos horizontais os “martelos” oscilam acima de uma grade que pode ser mudada dependendo do tamanho do produto requerido [55].

Para a cominuição de produtos eletrônicos os seguintes equipamentos são geralmente usados: [56]

- Moinho de Martelos: a redução é obtida por martelos capazes de girar sobre um eixo. O material é destruído pelos martelos e pela colisão com as

paredes do moinho. Um moinho de martelos tem uma grade na parte inferior onde o material cai após ser suficientemente reduzido.

- Moinho de Corte: a redução é obtida pelo corte do material usando facas montadas em dois eixos girando em direções opostas. Frequentemente há uma grade no fundo. Moinhos de corte são especialmente adequados para reduzir materiais elásticos (dúcteis) [57].

### **3.8.1.2 Separação magnética**

Todos os materiais são afetados de alguma maneira pela presença de um campo magnético. Para objetivos práticos os materiais tratados em processos de seleção de partículas magnéticas, que se baseiam no movimento diferencial de materiais em campo magnético, podem ser divididos em duas grandes categorias [58]:

- Materiais Diamagnéticos, que são repelidos por um campo magnético e que se movem para posições de mais baixa intensidade de campo.

- Materiais Paramagnéticos, que são atraídos por um campo magnético e que se movem para posições de mais alta intensidade de campo.

Ferro, Ferri e Antiferromagnetismo podem, para os objetivos dessa discussão, ser considerados como casos especiais de paramagnetismo.

As propriedades magnéticas de um material são dependentes tanto da estrutura eletrônica dos elementos presentes quanto do arranjo dos átomos no sólido. Essas propriedades magnéticas são conhecidas como propriedades extensivas, isto é, elas dependem diretamente de quanto cada material está presente. As propriedades de partículas compostas, entretanto, dependem do volume das várias fases nas partículas.

Em resumo, as características magnéticas do material dependem criticamente de diferentes fatores como: dos elementos presentes, seus estados de ionização e suas concentrações no sólido; da estrutura cristalina do sólido; no caso de ferro e ferrimagnéticos, da história anterior do material.



Processos de separação magnética podem ser convencionalmente dividida em alta ( $>100 \text{ A.m}^{-1}$ ) e baixa ( $<10 \text{ A.m}^{-1}$ ) intensidade de processo. Baixas intensidades de campo podem ser usadas para separar materiais que tenham alta mobilidade magnética de outro material que tenha baixa suscetibilidade (ex.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de  $\text{SiO}_2$ ). Os componentes ferromagnéticos de resíduos podem ser separados diretamente do resíduo via uma forte região magnética que remove os materiais magnéticos do fluxo. Franzreb e Habich [59] desenvolveram um separador magnético com alto gradiente para remover finas partículas ferrosas em fluxos superiores a  $100 \text{ m}^3/\text{hora}$ , que são freqüentemente encontrados nas águas de processo provenientes de fabricação e beneficiamento de aço.

Um cinturão magnético consiste de uma correia transportadora em volta de um magneto permanente. Os materiais magnéticos são atraídos pelo magneto contra a correia transportadora. A correia transporta o material para fora do campo magnético onde ele se desprende da correia [57].

Processos com alta intensidade são usados para separar materiais fracamente paramagnéticos de partículas não magnéticas. Essa técnica também pode ser usada para separar materiais paramagnéticos de materiais não magnéticos diretamente do resíduo através de um forte campo magnético com alto gradiente [57].

### **3.8.2 Processos Pirometalúrgicos**

Este tipo de processo consiste, essencialmente, no uso de alta temperatura para a recuperação dos materiais de interesse. Por via pirometalúrgica é possível a eliminação do mercúrio contido nas pilhas secas de Zn-Mn. Após a descontaminação de Hg pode-se recuperar o zinco por destilação. No caso das baterias de NiCd o cádmio pode ser destilado. Como exemplos de processos pirometalúrgicos citam-se o Snam na França, o Sab Nife na Suécia e o Inmetco nos EUA [32, 60, 61]. Os processos Snam e Inmetco que também operam utilizando baterias de NiMH apresentam a desvantagem de que as terras raras permanecem na escória e não são recuperadas [60, 62].

### 3.8.3 Processos Hidrometalúrgicos

O processamento de metais através de técnicas hidrometalúrgicas está se tornando um método bem estabelecido e eficiente para recuperar metais de sucatas [63-64]. A reciclagem de baterias por processos hidrometalúrgicos consiste basicamente numa lixiviação ácida ou básica da sucata para que os metais sejam colocados em solução. Uma vez em solução, os metais podem ser recuperados por precipitação, variando-se o pH da solução ou acrescentando algum reagente, eletroobtenção e extração por solventes. Alguns autores sugerem que os processos hidrometalúrgicos sejam precedidos por processamento mecânico, moagem seguido de separação magnética, onde os polímeros e demais matérias não magnéticas podem ser separados dos magnéticos [65, 66].

Entre os diferentes processos de reciclagem de baterias de NiMH encontrados na literatura destacam-se os processos que utilizam a técnica de extração por solventes para a recuperação dos metais. Estes processos consistem basicamente de uma lixiviação ácida seguida de duas etapas de extração por solventes. Na primeira ocorre a extração das terras raras e contaminantes como Fe, Zn e Mn. A solução resultante é então enviada a segunda etapa de extração onde ocorre a separação do Ni do Co. Finalmente ocorre a recuperação do Ni e do Co por eletroobtenção [11, 47, 67, 68,69]. Também existem processos que utilizam somente a primeira etapa de extração e em seguida recuperam Ni e Co juntamente na forma de depósitos obtidos por eletrodeposição, como apresentado na Figura 11 [65, 70, 71]. Alguns autores ainda propõem a recuperação das terras raras por precipitação seletiva seguida de extração por solventes visando a separação do Ni e Co que podem ser recuperados também por precipitação ou eletroobtenção [9, 10, 72]. Bianco et al desenvolveram um processo que além de recuperar os metais através de uma etapa de precipitação seguida por eletroobtenção, também desenvolveu um método de separar e tratar a matéria orgânica por pirólise [73].

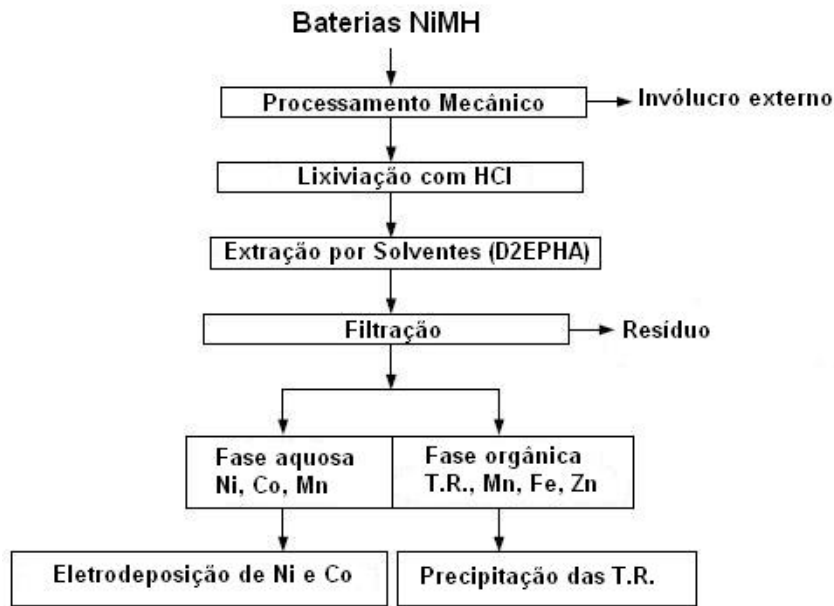


Figura 11 – Fluxograma genérico de um processo de reciclagem de baterias NiMH que utiliza extração por solventes [71].

### 3.9 Processos de Reciclagens de Baterias

Existem diversos processos para a reciclagem de pilhas e baterias no mundo. Algumas vezes os processos de reciclagem de baterias são específicos para reciclagem de baterias, outras vezes as baterias são recicladas juntamente com outros tipos de materiais. Alguns desses processos estão mencionados a seguir:

- SUMITOMO - Processo Japonês totalmente pirometalúrgico de custo bastante elevado é utilizado na reciclagem de todos os tipos de baterias, menos as do tipo NiCd [74].

- RECYTEC - Processo Suíço que combina pirometalurgia, hidrometalurgia e tratamento físico. É utilizado na reciclagem de todos os tipos de pilhas e também lâmpadas fluorescentes e tubos diversos que contenham mercúrio. O investimento deste processo é menor que o SUMITOMO, entretanto os custos de operação são maiores [74,75,76].

- ATECH - Processo baseado em tratamento físico e, portanto com custo inferior aos processos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos [52,74].

•SNAM-SAVAM - Processo Francês, totalmente pirometalúrgico para recuperação de baterias do tipo NiCd [77].

•SAB-NIFE - Processo Sueco, totalmente pirometalúrgico para recuperação de baterias do tipo NiCd [78].

•INMETCO - Processo Norte Americano, desenvolvido inicialmente com o objetivo de recuperar poeiras metálicas provenientes de fornos elétricos. Entretanto, o processo pode ser utilizado para recuperar também resíduos metálicos provenientes de outros processos e as baterias se enquadram nestes outros tipos de resíduos [79,80].

•WAELEZ - Processo pirometalúrgico para recuperação de metais provenientes de poeiras. Basicamente o processo se dá através de fornos rotativos. É possível recuperar metais como Zn, Pb, Cd [81,82].

•TNO - Processo hidrometalúrgico holandês para a reciclagem de pilhas e baterias. Este processo desenvolveu duas rotas de reciclagem, uma para pilhas de Zn-C e alcalinas e outra para a reciclagem de baterias NiCd. A rota para a reciclagem de pilhas nunca foi implementada comercialmente. [60, 63, 83].

•ACCUREC - Processo pirometalúrgico alemão para a reciclagem de pilhas e baterias. Trata baterias de NiCd separadamente [60].

•EVEREADY - Processo pirometalúrgico desenvolvido para o tratamento de baterias de NiCd, também aplicável ao tratamento de resíduos contendo Cd [60].

•BATRINTREC - Processo pirometalúrgico Chinês, aplicável na recuperação de todos os tipos de baterias, exceto baterias de lítio [84].

•BATENUS - Processo desenvolvido na Alemanha que consiste de várias etapas de tratamento mecânico e técnicas hidrometalúrgicas de processamento. Um sistema automático separa as baterias de acordo com sua composição química. Baterias contendo mercúrio são separadas e tratadas separadamente. As outras baterias são moídas e as frações são separadas através de diferenças de tamanho, densidade e características magnéticas, resultando em um pó preto que é lixiviado com ácido sulfúrico e os metais são recuperados através de eletrólise e

eletrodiálise [85, 86]. Outro processo baseado na combinação de extração por solvente, troca iônica e tecnologia de membranas esta em operação desde 1997 na Alemanha [87].

Recentemente no Brasil o Banco Real lançou um programa conhecido como “Papa-Pilhas”. Este programa se propõe a recolher pilhas e baterias usadas e se encarrega de reciclá-las e dar a disposição final adequada aos resíduos tóxicos. Todas as pilhas e baterias recolhidas são encaminhadas para empresa Suzaquim Indústrias Químicas Ltda, localizada em Suzano (SP). Através deste programa qualquer tipo de bateria portátil pode ser depositada nas agências do banco. O programa está sendo executado inicialmente em 3 cidades: Campinas (SP), João Pessoa (PB) e Porto Alegre (RS) [88].

Apesar de diversos processos para reciclagem de baterias já terem sido desenvolvidos, ainda não existe um processo específico para reciclagem de baterias de NiMH. Os processos existentes visam à recuperação de Ni de uma mistura de diferentes baterias. As baterias de NiMH também são utilizadas na indústria do aço como uma fonte barata de níquel onde o valor do cobalto presente nas baterias não é considerado e as terras raras são perdidas na escória [62]. Este fato, associado ao grande aumento na geração de baterias de NiMH esgotadas ocorrido nos últimos anos e o valor econômico de metais como níquel, cobalto e terras raras que estão presentes nestas baterias faz com que se busquem processos eficientes de reciclagem.

#### 4 Materiais e Métodos

A fim de executar um trabalho que cubra a diversidade de aspectos que podem influenciar na reciclagem de baterias, é necessária a realização de várias etapas para atingir a otimização do processo proposto.

A Figura 12 apresenta as várias etapas desenvolvidas durante a realização deste trabalho.

Na etapa [1] as baterias são cominuídas em um moinho de martelos e o material obtido é enviado para a etapa [2] onde é realizada a primeira fase de separação magnética. Esta etapa tem por objetivo separar o invólucro plástico externo dos acumuladores contidos no interior das baterias.

Na etapa [3] os acumuladores são enviados para um moinho de facas, e o material obtido é enviado para a etapa [4], onde é realizada a segunda fase de separação magnética. Esta etapa objetiva a separação do material não magnético contido dentro dos acumuladores. O material magnético obtido é então enviado para a etapa [5], onde ocorre a última fase de separação magnética. Nesta etapa o material fortemente magnético, fração metálica, é separado do fracamente magnético, eletrodos na forma de pó.

O pó consiste basicamente dos eletrodos que nas baterias se apresentam na forma de pastas. Então os eletrodos, positivos e negativos, juntamente com os separadores de nylon, que não foram totalmente separados na fase de separação magnética são lixiviados, como indicado na etapa [6], usando uma solução de  $H_2SO_4$  2M, o que resulta uma solução com pH próximo de zero. Valor muito próximo ao encontrado por outros pesquisadores [69, 89].

Na etapa [7] os constituintes sólidos e líquidos serão separados através de filtração. Na etapa [8], é realizada a separação das terras raras por precipitação seletiva que ocorre através da adição de NaOH 5M até que o pH fique em torno de 1,0.

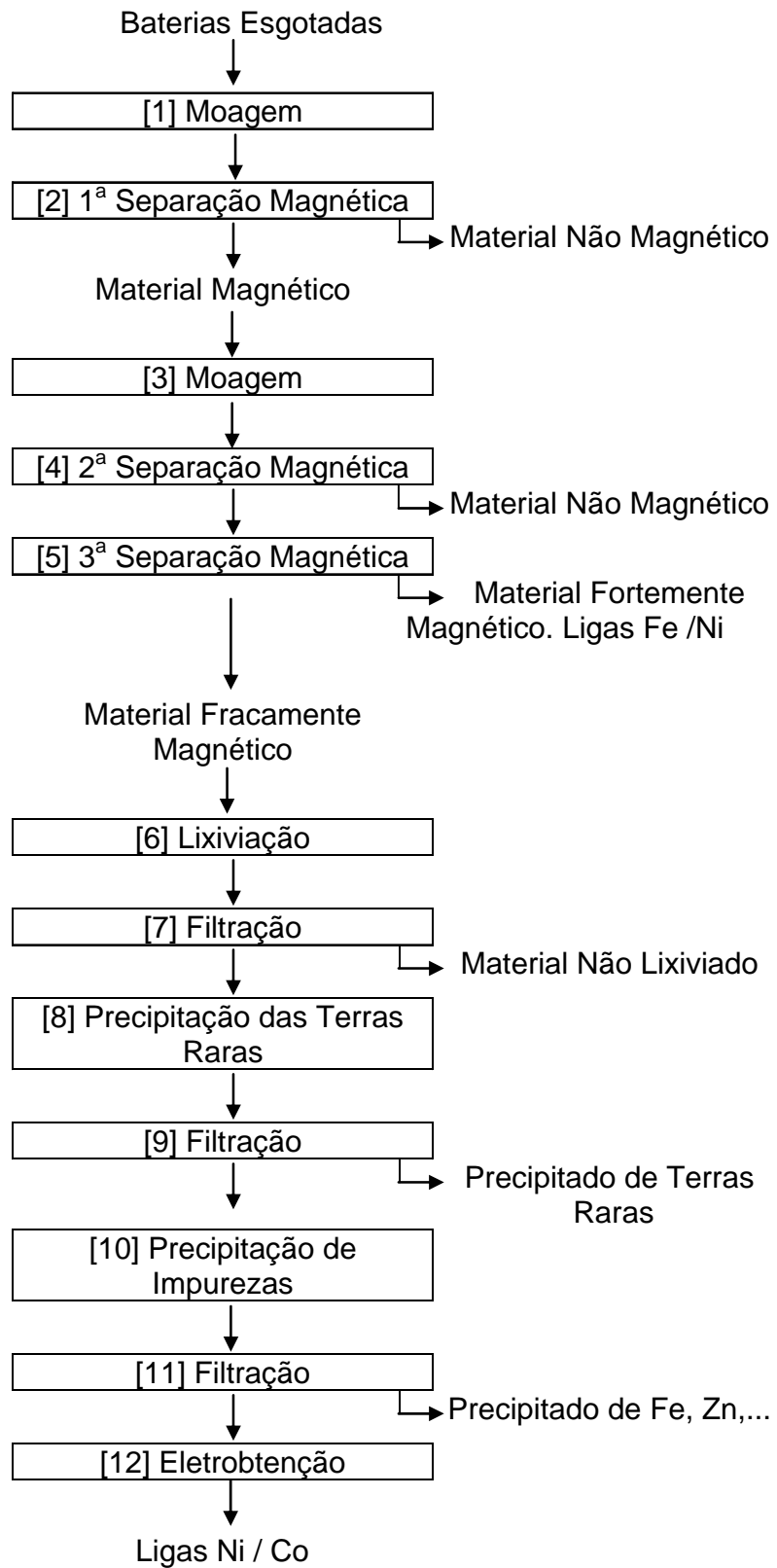


Figura 12 – Fluxograma do processo proposto para a reciclagem de baterias NiMH

Na etapa [9] as terras raras são removidas por filtração. A solução livre de terras raras é então enviada a uma nova etapa de purificação, como indicado na etapa [10], onde através da adição de NaOH até pH 6 quase a totalidade do Fe e uma quantidade apreciável de Zn são removidos por precipitação. A solução é filtrada novamente como indicado na etapa [11].

Então a solução purificada resultante é enviada para a etapa [12] de eletroobtenção. A eletrodeposição de ligas de Ni-Co é classificada como anômala, pois o metal menos nobre é preferencialmente depositado. Assim torna-se possível a obtenção de ligas ricas em cobalto. O principal problema relacionado a deposição de Ni-Co é a liberação de hidrogênio, o que pode causar redução na eficiência de corrente [70].

#### **4.1 Materiais**

As baterias esgotadas de telefone celular utilizadas neste trabalho foram recolhidas em lojas que trabalham com venda e manutenção de celulares. Entre as baterias recolhidas, apesar da grande diversidade de modelos e marcas, cinco modelos de três marcas diferentes foram selecionados para a utilização neste trabalho. O critério de escolha foi que estes modelos foram encontrados com bastante frequência nas lojas.

Desta forma na etapa de caracterização foram utilizadas as seguintes baterias:

A numeração a seguir é a mesma utilizada na etapa de caracterização.

- 1 - Nokia BTH-85M (Prismática)
- 2 – Ericsson type 30000.20 BKB R3B (Prismática)
- 3 – Motorola B8 SNN4258 (Prismática)
- 4 – Nokia BMS – 2S (Cilíndrica)
- 5 – Nokia BBH - 1H (Cilíndrica)



A bateria 3 também foi utilizada no processamento mecânico. Nas demais etapas deste trabalho as baterias utilizadas foram do modelo Nokia BMS – 2S.

#### 4.1.1 Soluções

Neste trabalho foram utilizadas diversas soluções químicas que estão especificadas abaixo dando detalhes sobre onde foram usadas.

-Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). Pureza 95-98% - Marca Nuclear

Utilizado nas etapas de lixiviação e eletroobtenção.

-Ácido Nítrico ( $HNO_3$ ). Pureza 65% - Marca Nuclear

Utilizado nas etapas de lixiviação e preparação de água-régia.

-Ácido Clorídrico (HCl). Pureza 36,5-38% - Marca Nuclear

Utilizado nas etapas de lixiviação e preparação de água-régia.

-Hidróxido de Sódio (NaOH). Pureza mínima 97% - Marca Vetec

Utilizado nas etapas de precipitação e eletroobtenção.

-Hidróxido de Potássio (KOH). Pureza mínima 85% - Marca Vetec

Utilizado nas etapas de precipitação e eletroobtenção.

-Cloreto de Cério III, heptahidratado ( $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ ). Pureza mínima 98% - Marca Vetec.

Utilizado na preparação de soluções sintéticas e na calibração do equipamento de fluorescência de raios-x.

-Cloreto de Lantânio III, heptahidratado ( $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ ). Pureza mínima 98% - Marca Vetec

Utilizado na preparação de soluções sintéticas e na calibração do equipamento de fluorescência de raios-x.

-Cloreto de Neodímio III, heptahidratado ( $\text{NdCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Pureza mínima 99,9% - Marca Aldrich

Utilizado na preparação de soluções sintéticas e na calibração do equipamento de fluorescência de raios-x.

-Cloreto de Praseodímio III heptahidratado, ( $\text{NdCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Pureza mínima 99,9% - Marca Aldrich

Utilizado na preparação de soluções sintéticas e na calibração do equipamento de fluorescência de raios-x.

-Ácido Bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Pureza mínima 99% - Marca Aldrich

Utilizado na preparação de soluções sintéticas para testes de eletroobtenção.

-Sulfato de Níquel hexahidratado ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Pureza mínima 99% - Marca Aldrich

Utilizado na preparação de soluções sintéticas para testes de eletroobtenção.

-Sulfato de Cobalto heptahidratado ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Pureza mínima 99% - Marca Aldrich

Utilizado na preparação de soluções sintéticas para testes de eletroobtenção.

-Sulfato de Zinco heptahidratado ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Pureza mínima 99% - Marca Aldrich

Utilizado na preparação de soluções sintéticas para testes de eletroobtenção.

-Sulfato de Ferro heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Pureza mínima 99% -  
Marca Aldrich

Utilizado na preparação de soluções sintéticas para testes de eletroobtenção.

-Sulfato de Manganês monohidratado ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Pureza mínima 99% - Marca Aldrich

Utilizado na preparação de soluções sintéticas para testes de eletroobtenção.

-Sulfato de Sódio ( $\text{NaSO}_4$ ). Pureza mínima 99% - Marca Aldrich

Utilizado na preparação de soluções sintéticas para testes de eletroobtenção.

- Membrana PCAcid 400 D e PCAcid 60. –Marca PCA GmbH.

Utilizadas na construção da célula para os testes de eletroobtenção.

#### **4.1.2 Equipamentos**

-Moinho de Martelos: Marca DECO – Denver and Company, existente no Laboratório de Tratamento de Minérios (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

-Moinho de facas: Marca RONE, modelo FA 2305, existente no Laboratório de Tratamento de Resíduos Perigosos do Departamento de Engenharia de Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

-Separador magnético de correias cruzadas: Marca EQUIMAG – Separadores magnéticos Ltda, existente no Laboratório de Tratamento de

Minérios (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

-Balança analítica: Marca Chyo modelo JK – 200, existente no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais do Departamento de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

-Equipamento de Fluorescência de Raios-X: Marca Shimadzu XRF 1800, existente no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais do Departamento de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- Equipamento de Difração de Raios-X: Marca Philips, existente no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- Fonte de Corrente: Marca Voltcraft, existente no Instituto Fraunhofer da Universidade de Stuttgart, Alemanha.

- Microscópio Eletrônico de Varredura: Marca Philips, existente no Instituto Fraunhofer da Universidade de Stuttgart, Alemanha.

- Agitador-Aquecedor: Marca Ika Werke, existente no Instituto Fraunhofer da Universidade de Stuttgart, Alemanha.

- Equipamento de Absorção Atômica: Marca Varian Spectra AA 110, existente no Instituto Fraunhofer da Universidade de Stuttgart, Alemanha.

- Célula de eletroobtenção PCcell EED 580 00: Marca PCA GmbH, existente no Instituto Fraunhofer da Universidade de Stuttgart, Alemanha.

## **4.2 Métodos**

### **4.2.1 Caracterização de Baterias de Níquel Metal Hidreto - NiMH**

Com objetivo de quantificar os vários materiais presentes nas baterias de NiMH, foram selecionadas cinco baterias de telefone celular, de diferentes marcas

e modelos. Estas foram abertas manualmente e seus diferentes componentes foram separados, classificados e pesados. Os acumuladores foram abertos com auxílio de ferramentas como serras e alicates e seus componentes também foram classificados e pesados.

A análise química qualitativa e semi-quantitativa dos diversos componentes metálicos e das pastas foi realizada através de um equipamento de fluorescência de raios-X (XRF). As pastas tiveram suas fases cristalinas identificadas por análise de difração de raios-X registrada no intervalo de  $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ . No caso do eletrodo positivo dos acumuladores retangulares, onde a pasta estava dentro de uma tela muito fina, não foi possível separar a tela da pasta. Neste caso a pasta foi moída junto com a tela e o pó resultante foi caracterizado. Esta tela metálica teve sua composição determinada por EDS e sua morfologia observada com auxílio de MEV.

#### **4.2.2 Processamento Mecânico**

A Figura 13 apresenta as diferentes etapas empregadas no processamento mecânico onde foram utilizadas 50 baterias de NiMH, tipo AB<sub>5</sub>. Apesar de algumas pequenas variações no modelo terem sido observadas, estas baterias eram da mesma marca e modelo da bateria número 3 da etapa de caracterização.

As seguintes etapas de operações foram executadas: moagem em moinho de martelos; uma primeira separação magnética para separar a fração metálica (acumuladores) da fração polimérica; moagem dos acumuladores em um moinho de facas para a separação da capa metálica e da tela metálica da pasta e do separador; a capa metálica como também a tela que apóia os eletrodos é constituída de uma liga de Ni [94, 65]; uma segunda separação magnética objetivando a separação das partes contendo Ni dos acumuladores; e finalmente, uma última separação magnética para separar o material magnético forte (capa metálica e tela) do material magnético fraco (pó, contendo o material do eletrodo positivo e negativo). A intensidade média do campo magnético utilizada foi de 6000 Gauss.

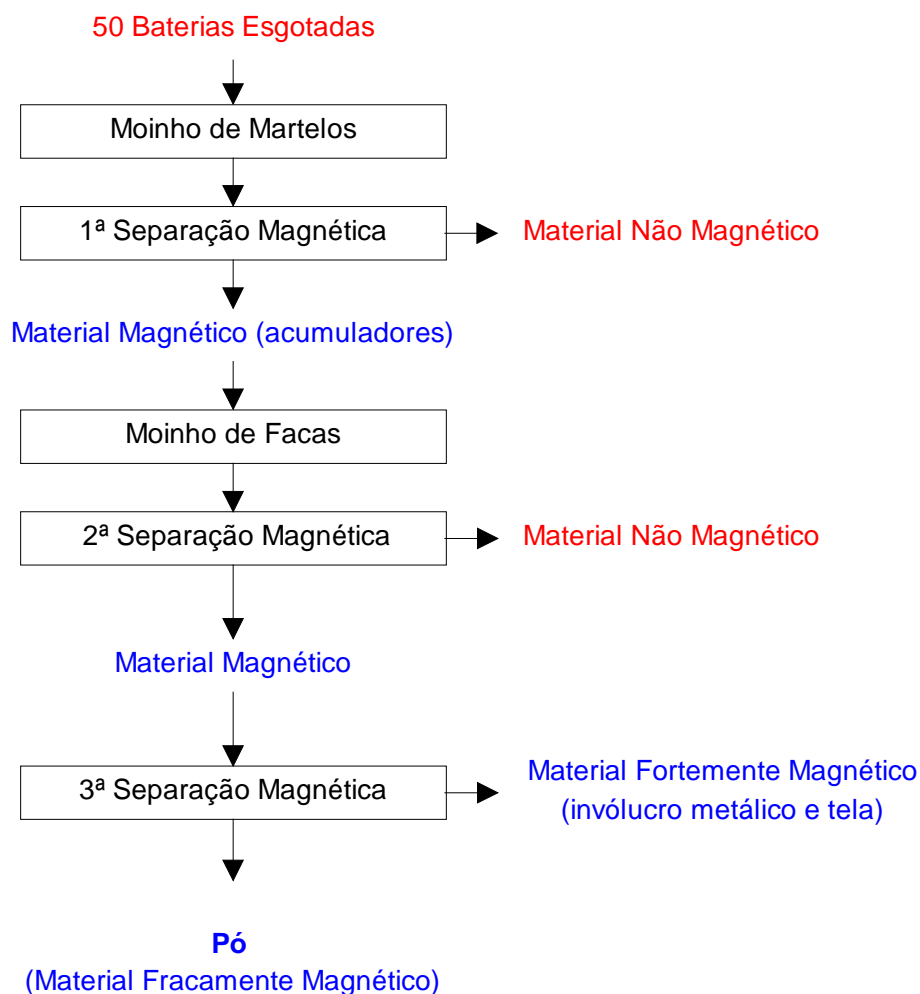


Figura 13– Fluxograma do processamento mecânico.

#### 4.2.3 Precipitação de Terras Raras

O pó obtido no processamento mecânico foi lixiviado utilizando-se diferentes soluções ácidas como: ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorídrico e água-régia. A massa de pó utilizada em cada experimento foi de 5 g. O tempo de lixiviação foi de 30 minutos a temperatura ambiente. A concentração utilizada nas diferentes soluções foi de 2,0 M. Esta concentração foi escolhida em função dos resultados obtidos por outros pesquisadores, onde a lixiviação dos eletrodos foi realizada usando uma solução de  $H_2SO_4$  2,0 M [9,10,11,47,69]. Nos testes de precipitação foram utilizadas NaOH e KOH, ambas com concentração de 5,0 M. O pH inicial para todas as soluções obtidas após a lixiviação ficou próximo de zero.

Nos testes de precipitação, foram adicionados NaOH e KOH nos diferentes sistemas ácidos até o surgimento de precipitado. Para as soluções de ácido sulfúrico o pH final foi em torno de 1. Para os outros sistemas a formação do precipitado aconteceu somente em pH em torno de 7.

Após a caracterização dos precipitados obtidos nos diferentes sistemas ácidos, foram realizados novos experimentos utilizando-se uma solução de ácido sulfúrico 2M. O ácido sulfúrico foi considerado o melhor quanto à recuperação das terras raras e assim esta nova seqüência de testes objetivou a definição da faixa de pH ideal para a precipitação.

A razão líquido / sólido utilizada na lixiviação foi aproximadamente 20/1. Esta razão foi escolhida em função dos resultados obtidos por outros pesquisadores [9,10,11,47,69]. Após 24 horas o material não solubilizado foi filtrado. Com a solução obtida, que apresentava pH em torno de zero, foi realizada a precipitação das terras raras através da adição de uma solução de NaOH 5 M. Os pH's estudados foram 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 e 1,6. Esta faixa de pH foi selecionada visando evitar a precipitação de hidróxido de ferro que usualmente começa em pH entre 2,5 - 3 [89]. A análise química qualitativa e semi-quantitativa dos precipitados obtidos nos diferentes pH's, bem como os obtidos nos diferentes sistemas ácidos, foram realizadas através de fluorescência de raios-X (XRF). O precipitado obtido em pH 1,6 teve suas fases cristalinas identificadas por análise de difração de raios-X registrada no intervalo de  $5^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$ .

#### **4.2.4 Eficiência da lixiviação utilizando ácido sulfúrico**

Após a definição do ácido sulfúrico como o mais eficiente quanto a recuperação das terras raras por precipitação, novos testes foram realizados para avaliar a eficiência de sua utilização quanto a capacidade de dissolução dos eletrodos. Nesta etapa acumuladores cilíndricos, pesando em média 18,5 g foram cortados ao meio longitudinalmente.

Após a remoção do invólucro externo da placa perfurada do eletrodo negativo e do separador, os eletrodos positivos e negativos foram manualmente

homogeneizados e lixiviados em uma solução 2M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 90°C por 4 horas sob agitação constante [69]. Uma relação sólido / líquido de 1/20 foi utilizada. Após a lixiviação o resíduo insolúvel foi filtrado e enxaguado com água. Outro fator determinante para escolha do ácido sulfúrico como agente lixiviante é que o mesmo apresenta baixa taxa de dissolução do ferro. A presença do ferro pode trazer grandes dificuldades quanto a recuperação seletiva dos metais de interesse econômico [90, 91]. A concentração total dos elementos químicos presentes nos eletrodos foi determinada através de sua completa dissolução em água régia a 90 °C. Uma relação sólido / líquido de 1/20 foi utilizada. Os dados obtidos na lixiviação com ácido sulfúrico foram comparados com os obtidos com água régia. A concentração de terras raras foi determinada pelo Instituto Max Planck de Stuttgart, Alemanha, através da técnica de ICP-AES (*inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy*). As concentrações de Ni, Co, Fe, Mn e Zn foram determinadas por absorção atômica pelo Instituto Fraunhofer de Stuttgart, Alemanha.

#### **4.2.5 Precipitação de contaminantes**

Com a solução obtida após a separação das terras raras em pH 1,2 e filtração, novos testes de precipitação foram realizados para avaliar a eficiência da remoção de contaminantes como Zn, Fe e Mn deixando Ni e Co em solução. Os pH's estudados foram 5,0; 6,0 e 7,0. Em todos os casos os precipitados foram obtidos através da adição de NaOH.

A concentração de terras raras foi determinada pelo Instituto Max Planck de Stuttgart, Alemanha, através da técnica de ICP-AES (*inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy*). As concentrações de Ni, Co, Fe e Zn foram determinadas por absorção atômica pelo Instituto Fraunhofer de Stuttgart, Alemanha.



#### 4.2.6 Eletroobtenção

A Figura 14 e a Figura 15 apresentam a célula utilizada nos diferentes ensaios de eletroobtenção. A Figura 15 demonstra o esquema de montagem desta célula de dois compartimentos. O compartimento anódico é constituído dos módulos 1 e 2 os quais são unidos por um anel de vedação permitindo assim que o anólito circule livremente em ambos os módulos. O mesmo ocorre com o compartimento catódico formado pelos módulos 3 e 4. Nos testes iniciais a alimentação do católito foi realizada pela parte inferior da célula, finalmente devido a necessidade de um aumento na agitação, a alimentação foi realizada pela parte superior do modulo 4, ambas posições estão indicadas na Figura 15.

Nesta célula, os dois compartimentos foram separados por uma membrana aniônica (PCacid 60) com dimensões iguais a 7,0 X 9,0 cm. A utilização da membrana visa um aumento da eficiência de corrente através da separação das reações catódicas e anódicas.

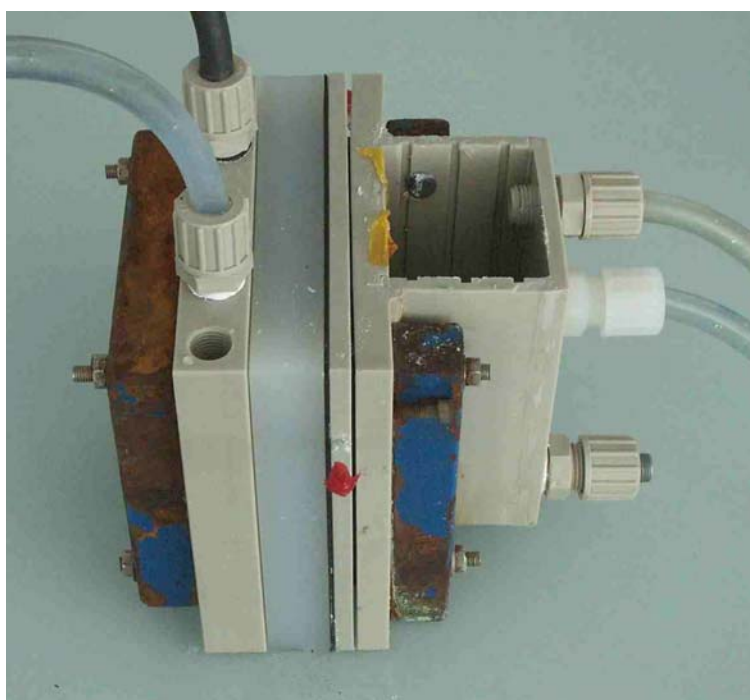


Figura 14 – Fotografia da célula utilizada nos testes.

O cátodo utilizado foi de aço inoxidável com 3,16 X 3,16 cm e ânodo de titânio platinizado com 7,0 X 7,0 cm. O cátodo foi polido utilizando diferentes lixas de diamante até apresentar aparência de um espelho e então lavado com acetona e seco por um jato de ar comprimido. As soluções foram re-circuladas com auxílio de bombas de diafragma, a vazão utilizada foi de 2 L/min em ambos os compartimentos. Em todos os ensaios foi utilizada uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 M no compartimento anódico. Todos os ensaios tiveram a duração de 2 horas.

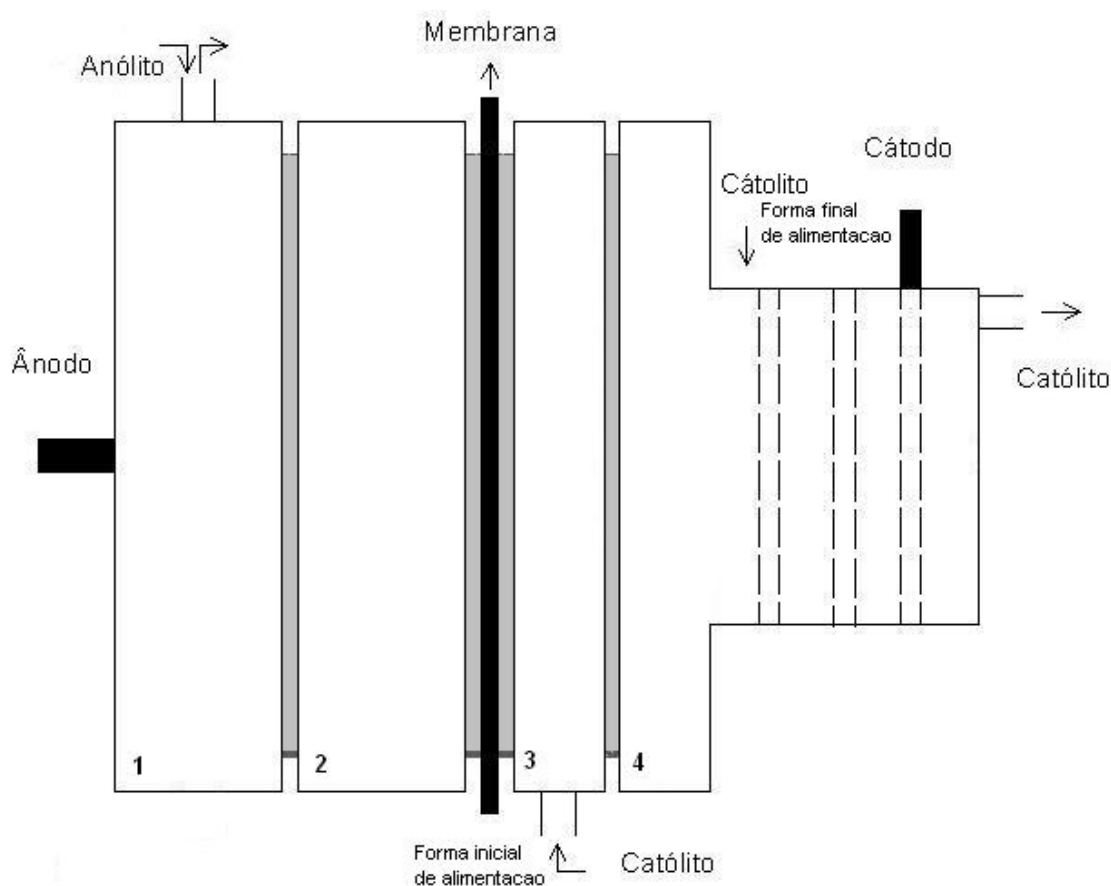


Figura 15 - Esquema da montagem experimental

Ao final de cada ensaio, o cátodo foi pesado e a eficiência de corrente calculada, comparando-se o valor obtido com o valor teórico. Também foi determinado o consumo específico de energia (kWh/Kg). Para a determinação da eficiência de corrente, o cátodo foi pesado antes e depois de cada ensaio, a

diferença de massa encontrada representa a massa do depósito. No entanto para assegurar que esta diferença de massa seja exclusivamente referente ao depósito, tanto o cátodo quanto o depósito foram enxaguados e então secados com um jato de ar para assegurar que não ficasse aderida nenhuma gota de solução. O pH foi determinado com auxílio de um pHmetro e mantido constante através da adição de soluções concentradas de soda cáustica e ácido sulfúrico. A medição do pH, bem como a adição de soda cáustica e ácido sulfúrico, foram realizadas em um béquer onde uma bomba retirava a solução para enviá-la a célula, após circular na célula a solução retornava ao béquer onde era enviada novamente ao célula num circuito fechado por 2 horas.

#### **4.2.6.1 Eletroobtenção utilizando soluções sintéticas de baterias de NiMH.**

As soluções obtidas na lixiviação de baterias de NiMH além de conter níquel, cobalto e terras raras, contém quantidades apreciáveis de outros metais sendo os principais zinco, ferro e manganês. As terras raras são facilmente removíveis através de precipitação seletiva em pH em torno de 1,0 [89]. Por esse motivo terras raras não foram adicionados as soluções sintéticas descritas abaixo.

Nesta etapa foram preparadas diferentes soluções todas contendo níquel. A relação entre a concentração dos diferentes metais foi selecionada em função das concentrações encontradas em soluções reais. A preparação e a concentração dos metais nestas soluções esta descrita abaixo.

##### **4.2.6.1.1 Eletroobtenção a partir de soluções sintéticas de sulfato de níquel**

A concentração utilizada foi de 60 g/L de  $Ni^{2+}$ . Nesta etapa foram estudados vários parâmetros para a eletrodeposição do níquel visando a obtenção de um depósito com boas características mecânicas bem como alta eficiência de corrente. Os parâmetros estudados foram: pH, temperatura, concentração de ácido bórico e densidade de corrente. Todos os testes tiveram duração de 2 horas.

#### **4.2.6.1.2 Eletroobtenção a partir de soluções sintéticas de sulfato de níquel e cobalto. Eletroobtenção de ligas de níquel – cobalto.**

Na eletroobtenção de ligas de níquel – cobalto os parâmetros utilizados foram os considerados ideais na eletroobtenção de níquel isto é 50°C, 30 g/L de ácido bórico, pH 4. As concentrações utilizadas foram 60 g/L de Ni<sup>2+</sup> e 10 g/L de Co<sup>2+</sup>. Esta relação entre as concentrações foi escolhida visto que é próxima da encontrada em soluções reais obtidas na lixiviação de baterias de NiMH. Diferentes densidades de corrente, entre 13 e 400 A/m<sup>2</sup>, foram testadas com o objetivo de investigar o efeito sobre a composição da liga bem como da eficiência de corrente.

Após cada ensaio os depósitos foram pesados e analisados para a determinação de sua composição química. Desta forma determinou-se a relação de níquel e cobalto presente nos depósitos obtidos em diferentes densidades de corrente e então a eficiência de corrente e o consumo específico de energia foram calculados. A análise da composição química dos depósitos foi realizada mediante a solubilização de uma massa em torno de 0,025 g do depósito em ácido nítrico P.A.. Após completa dissolução a amostra foi avolumada em um balão volumétrico de 20 mL. A análise foi realizada por absorção atômica.

#### **4.2.6.1.3 Eletroobtenção a partir de soluções sintéticas de sulfato de níquel, cobalto e manganês.**

Nesta etapa foram realizados testes com uma solução contendo 60 g/L de Ni<sup>2+</sup>, 10 g/L de Co<sup>2+</sup> e 3 g/L de Mn<sup>2+</sup>. Com estas soluções foram realizados testes variando a densidade de corrente de 14 até 400 A/m<sup>2</sup>. A análise da composição química dos depósitos foi realizada da mesma forma que a realizada para os depósitos de níquel-cobalto. Os parâmetros utilizados foram os considerados ideais na eletroobtenção de níquel isto é 50°C, 30 g/L de ácido bórico, pH 4.

#### **4.2.6.1.4 Eletroobtenção a partir de soluções sintéticas de sulfato de níquel, cobalto e zinco.**

Foram realizados testes com uma solução contendo a seguinte composição: 60 g/L de  $\text{Ni}^{2+}$ , 10 g/L de  $\text{Co}^{2+}$  e 2 g/L de  $\text{Zn}^{2+}$ . Os parâmetros utilizados foram os considerados ideais na eletroobtenção de níquel, isto é 50°C, 30 g/L de ácido bórico, pH 4. Diferentes densidades de corrente, entre 0,05 e 2000  $\text{A/m}^2$ , foram utilizadas.

#### **4.2.6.1.5 Eletroobtenção a partir de soluções sintéticas de sulfato de níquel, cobalto, zinco e manganês.**

A solução utilizada apresentava a seguinte concentração: 60 g/L de  $\text{Ni}^{2+}$ , 10g/L de  $\text{Co}^{2+}$ , 2 g/L de  $\text{Zn}^{2+}$  e 3 g/L de  $\text{Mn}^{2+}$ . Os parâmetros utilizados foram os considerados ideais na eletroobtenção de níquel, isto é 50°C, 30 g/L de ácido bórico, pH 4. Diferentes densidades de corrente, entre 0,052 e 2000  $\text{A/m}^2$ , foram utilizadas.

#### **4.2.6.1.6 Eletroobtenção a partir de soluções sintéticas de sulfato de níquel, cobalto, zinco, manganês e ferro.**

Nestes testes a solução foi preparada utilizando sulfatos dos diferentes metais. As concentrações foram 18 g/l de  $\text{Ni}^{2+}$ , 1,8 g/L de  $\text{Co}^{2+}$ , 0,7 g/L de  $\text{Zn}^{2+}$ , 1,0 g/L de  $\text{Mn}^{2+}$  e 0,05 g/L de  $\text{Fe}^{2+}$ . A razão entre a concentração destes metais foi escolhida em função da encontrada nas soluções reais. Os parâmetros utilizados foram os considerados ideais na eletroobtenção de níquel, isto é 50°C, 30 g/L de ácido bórico, pH 4 e 250  $\text{A/m}^2$ .

#### **4.2.6.2 Eletroobtenção a partir de soluções reais.**

Testes realizados anteriormente demonstram que é possível remover, por precipitação seletiva, quase a totalidade do ferro e em torno de 25% do zinco presente nas soluções reais, isto é, obtida da lixiviação de baterias de NiMH. A

solução foi preparada utilizando uma relação sólido/líquido de 1/20 a 90 °C durante 4 horas. Após este período a solução resultante apresentava pH inicial próximo de zero. A solução foi então filtrada e foi adicionado NaOH até atingir pH igual a 1,2. Neste pH é possível remover as terras raras deixando os outros metais em solução. Após a solução ser novamente filtrada para remover as terras raras foi adicionado mais NaOH até a solução atingir pH 6. Após 18 horas o pH da solução reduziu-se a 4,6, então foi adicionado NaOH até o pH retornar a 6. O precipitado formado foi removido por filtração. Na solução obtida foi adicionado 30 g/L de ácido bórico e o pH ajustado em 4. Os parâmetros utilizados foram os considerados ideais na eletroobtenção de níquel isto é 50°C, 30 g/L de ácido bórico, pH 4. Todos os ensaios tiveram duração de 2 horas.

A determinação da composição química dos depósitos foi realizada por absorção atômica e EDS. A amostra foi solubilizada em HNO<sub>3</sub>.

## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Caracterização das Baterias de Níquel Metal Hidreto - NiMH

#### 5.1.1 Caracterização através da abertura manual das baterias

A Figura 16 apresenta os resultados obtidos na caracterização das baterias, onde os componentes foram manualmente separados e classificados como materiais poliméricos, metálicos (circuitos eletrônicos e contatos) e acumuladores. Pode-se observar que os acumuladores representam a maior fração mássica (81,5%) entre os materiais presentes nas baterias. Dentre os cinco tipos de baterias que foram selecionadas, três apresentavam acumuladores prismáticos ou retangulares denominados baterias 1, 2 e 3 e duas apresentavam acumuladores cilíndricos, denominados baterias 4 e 5.

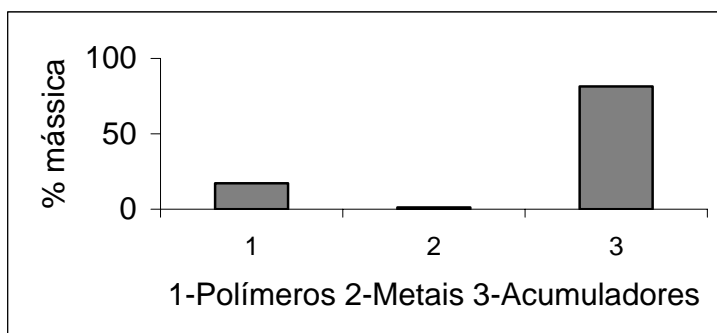


Figura 16 - Principais componentes das baterias caracterizadas

Os acumuladores prismáticos (baterias 1,2 e 3) consistem em um invólucro externo em que no seu interior estão contidos os eletrodos positivos e negativos bem como os separadores. O eletrodo negativo dos acumuladores prismáticos consiste em uma placa simetricamente perfurada recoberta por uma pasta preta. O eletrodo positivo é constituído de uma tela metálica muito fina impregnada por uma pasta preta.

Os acumuladores cilíndricos (baterias 4 e 5) também estão contidos em um invólucro externo e são constituídos por três camadas enroladas na forma de uma

bobina. A primeira camada consiste de uma placa simetricamente perfurada recoberta por uma pasta preta (eletrodo negativo). A segunda camada é constituída por um separador e a terceira camada consiste de uma pasta preta (eletrodo positivo).

A Tabela 4 demonstra os resultados obtidos na caracterização dos acumuladores. Estes resultados indicam que os eletrodos são responsáveis por mais de 50% da massa dos acumuladores e no caso das baterias 4 e 5 representam em torno de 70% da massa dos acumuladores. Quanto à caracterização dos eletrodos negativos para todas as baterias foi possível realizar facilmente a separação das placas perfuradas da pasta e assim os resultados são apresentados separadamente. A pasta que constitui o eletrodo positivo das baterias com acumuladores cilíndricos também foi facilmente retirada do separador. Com relação aos eletrodos positivos das baterias com acumuladores retangulares, estes sendo constituídos de uma tela metálica muito fina impregnada pela pasta preta, não foi possível realizar a separação dos componentes. Também se observou que o número de acumuladores varia de cinco para as baterias 1, 3 e 5, quatro acumuladores para a bateria 2 e três acumuladores para a bateria 4.



Tabela 4 – Principais componentes presentes nas baterias

<b>ACUMULADORES DA BATERIA 1</b>			
<b>Material</b>		<b>Massa (g)</b>	<b>%</b>
Invólucro externo		32,63	37,00
Polímeros		2,78	3,16
Contatos metálicos		0,42	0,48
Eletrodos negativos	Placas perfuradas	4,75	5,38
	Pasta	22,15	25,11
Eletrodos positivos	Pasta e tela metálica	20,90	23,70
<b>ACUMULADORES DA BATERIA 2</b>			
<b>Material</b>		<b>Massa (g)</b>	<b>%</b>
Invólucro externo		26,70	38,55
Polímeros		1,69	2,44
Contatos metálicos		0,72	1,05
Eletrodos negativos	Placas perfuradas	2,27	3,28
	Pasta	18,82	27,17
Eletrodos positivos	Pasta e tela metálica	18,26	26,36
<b>ACUMULADORES DA BATERIA 3</b>			
<b>Material</b>		<b>Massa (g)</b>	<b>%</b>
Invólucro externo		24,28	29,19
Polímeros		5,37	6,46
Contatos metálicos		2,20	2,65
Eletrodos negativos	Placas perfuradas	3,92	4,71
	Pasta	21,16	25,44
Eletrodos positivos	Pasta e tela metálica	25,57	30,74
<b>ACUMULADORES DA BATERIA 4</b>			
<b>Material</b>		<b>Massa (g)</b>	<b>%</b>
Invólucro externo		11,04	19,82
Polímeros		4,83	8,66
Contatos metálicos		0,00	0,00
Eletrodos negativos	Placas perfuradas	3,64	6,53
	Pasta	16,30	29,27
Eletrodos positivos	Pasta	18,28	32,82
<b>ACUMULADORES DA BATERIA 5</b>			
<b>Material</b>		<b>Massa (g)</b>	<b>%</b>
Invólucro externo		28,30	20,44
Polímeros		12,42	8,97
Contatos metálicos		0,00	0,00
Eletrodos negativos	Placas perfuradas	20,06	14,49
	Pasta	20,26	14,63
Eletrodos positivos	Pasta	55,23	39,89

### 5.1.2 Caracterização quanto à composição química

A Figura 17 apresenta os resultados obtidos na caracterização dos invólucros externos. Pode se observar que estes são constituídos basicamente de uma liga de Ni-Fe. A análise química, além de Ni e Fe, demonstrou um grande número de elementos encontrados principalmente nos invólucros das baterias 1 e 3. Estes foram denominados de outros, e possivelmente estão relacionados à presença de substâncias como o eletrólito, colas e outros contaminantes, que ficaram aderidas sobre a superfície, visto que os invólucros não sofreram tratamento prévio. Desta forma pode se ter idéia tanto da composição química dos invólucros quanto do volume de contaminantes, conhecimento este que é importante para a definição de um processo eficiente de reciclagem.

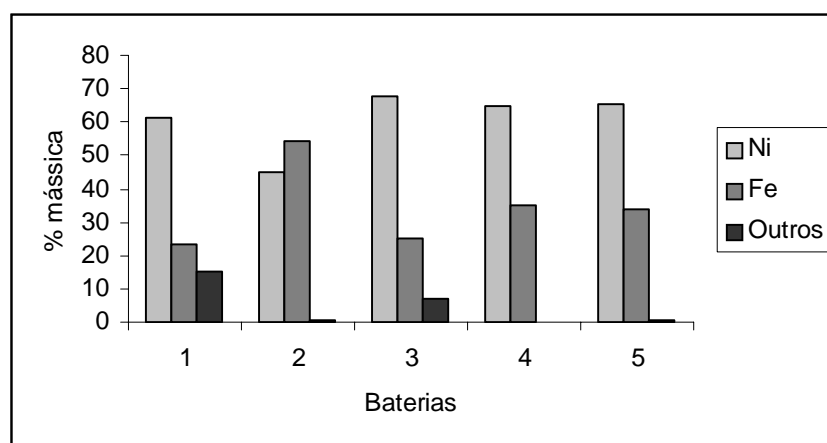


Figura 17 – Principais constituintes dos invólucros externos dos acumuladores.

A Figura 18 apresenta os resultados obtidos na caracterização das placas perfuradas do eletrodo negativo. Pode se observar que estas placas também são basicamente constituídas de uma liga de Ni-Fe. Foi observada a presença de diferentes elementos como Ce, La, Mn, S, etc, denominados de outros. Estes elementos estão relacionados com a contaminação das placas pelo eletrólito e pela pasta que recobria estas placas, visto que as mesmas também não sofreram tratamento prévio.

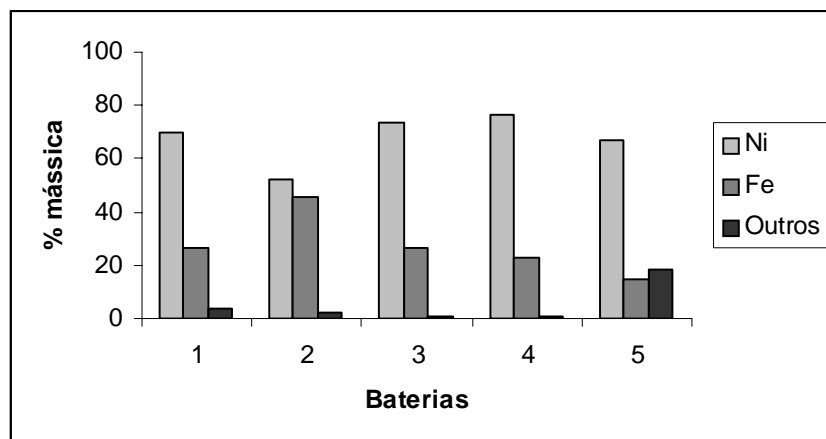


Figura 18 – Principais constituintes das placas perfuradas do eletrodo negativo dos acumuladores.

Os resultados qualitativos e semi-quantitativos obtidos na caracterização das pastas dos eletrodos negativos, bem como da pasta e da tela dos eletrodos positivos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Análise química realizada por Fluorescência de Raios-X do eletrodo negativo e do eletrodo positivo.

Metais	Eletrodos negativos					Eletrodos positivos				
	Baterias					Baterias				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Ce	24,14	N.D.	25,04	23,06	N.D.	N.D.	N.D.	0,80	N.D.	N.D.
La	16,02	48,67	21,38	20,33	N.D.	N.D.	N.D.	0,84	0,78	N.D.
Nd	10,57	N.D.	9,36	9,09	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Pr	1,63	4,35	1,14	0,96	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ni	N.D.	10,75	N.D.	10,60	34,80	31,28	29,31	32,96	32,56	29,07
Co	25,58	22,67	21,76	20,31	1,56	38,29	34,09	27,38	26,20	13,41
Mn	15,55	2,40	16,23	11,05	0,20	2,91	0,96	1,60	3,12	N.D.
K	4,58	6,90	2,32	2,14	N.D.	7,70	11,47	12,45	15,27	3,15
Fe	0,28	3,21	1,14	1,25	1,50	0,73	0,90	0,61	0,57	0,90
Zn	1,16	0,27	1,23	0,66	N.D.	18,40	21,45	22,30	19,60	0,18
Outros	0,47	0,74	0,34	0,53	1,15	0,53	1,66	0,85	1,74	0,28
Cd	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	60,80	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	52,75

N.D.: Não detectado.

A tela dos eletrodos positivos da bateria 4, teve sua composição química determinada por EDS, e sua morfologia é apresentada na Figura 19 e na Figura 20. Para a análise o eletrodo foi previamente colocado numa solução de ácido

sulfúrico para que o pó, que estava entre a tela fosse totalmente removido. A Figura 21 apresenta o EDS obtido na caracterização da tela, onde podemos observar que a tela é composta de níquel.

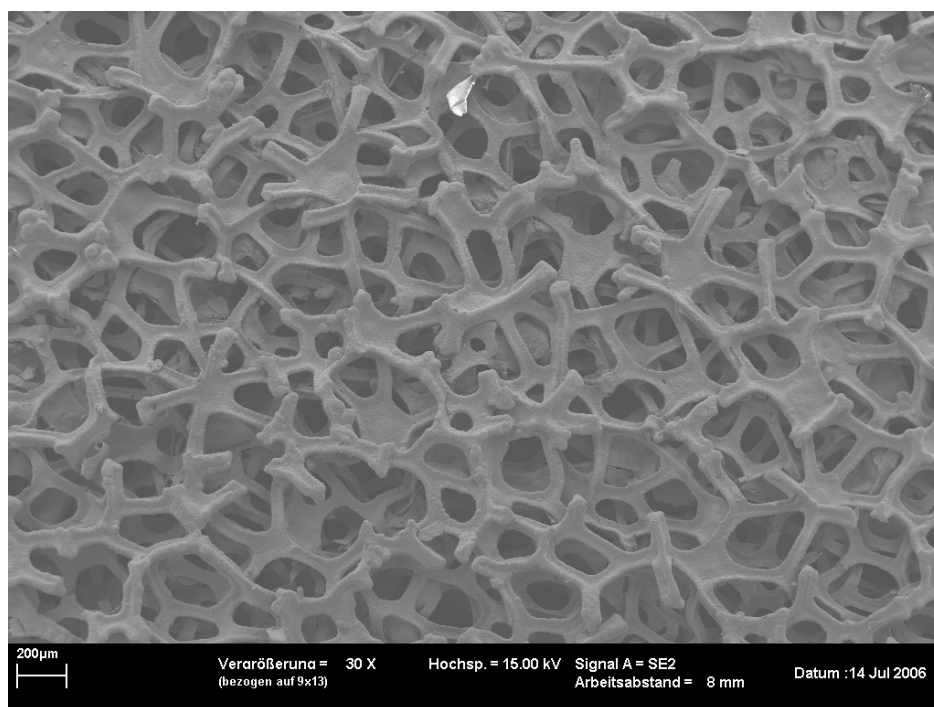


Figura 19 – Micrografia da tela do eletrodo positivo

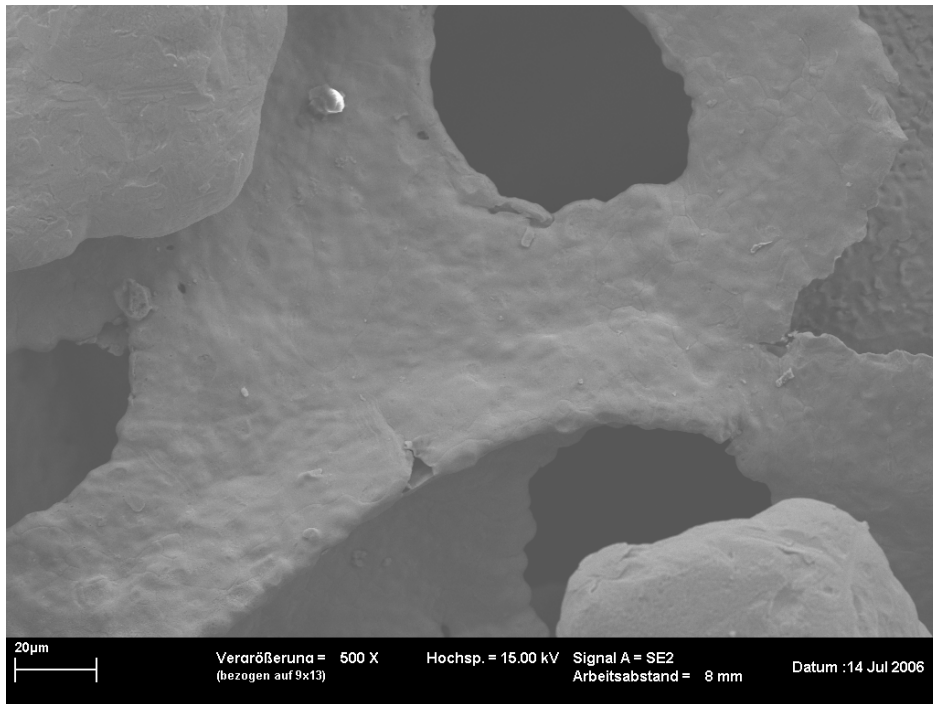


Figura 20 - Micrografia da tela do eletrodo positivo da bateria 4.

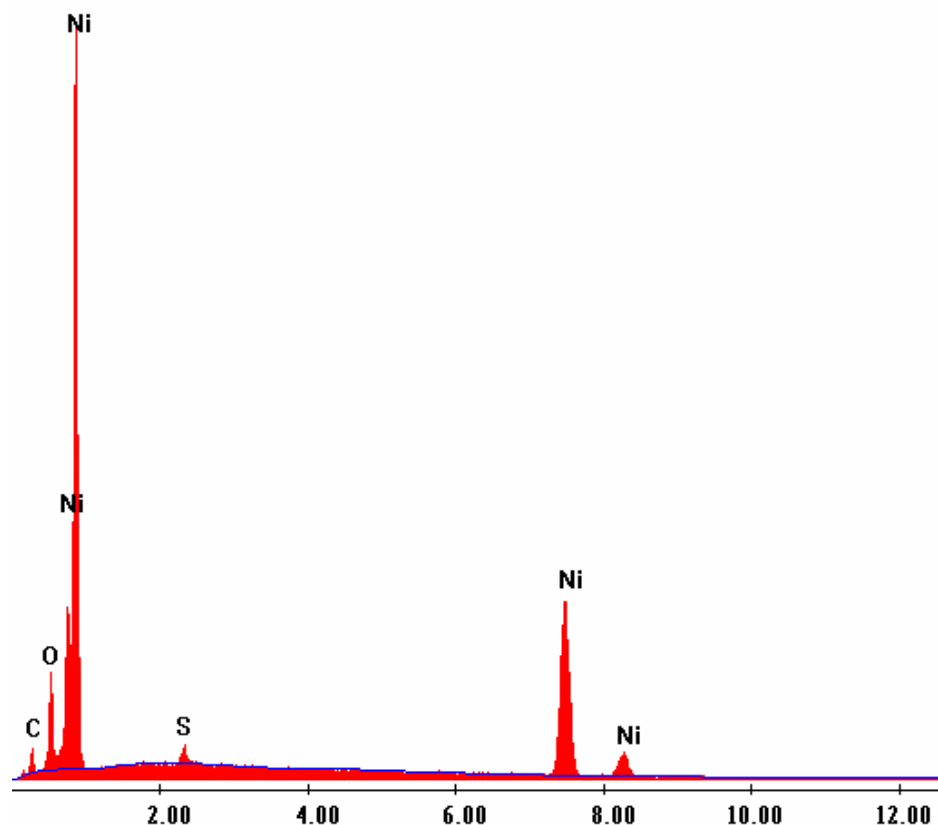


Figura 21 – Caracterização química por EDS da tela do eletrodo positivo da bateria 4.

Através da análise química dos eletrodos negativos das baterias 1, 2, 3 e 4 pode se observar a elevada concentração de terras raras, Ni e Co, metais estes que compõem a liga  $AB_5$ . Outro fato importante é que não foi observada a presença de titânio, o qual faz parte da composição da liga  $AB_2$ . Assim as baterias NiMH utilizadas neste trabalho foram somente as do tipo  $AB_5$ .

Para a liga  $AB_5$ , **A** representa o La ou uma liga de terras raras e **B** representa Ni, Co e Al [89]. Se observa nos eletrodos negativos das baterias 1 e 3 a ausência de Ni. Na bateria 2 foi observada uma alta concentração de La bem como a ausência de Ce e Nd. Nesta bateria a concentração de Pr é maior que a encontrada nos outras baterias e a concentração de Mn é menor quando

comparada com as demais baterias caracterizadas. Em relação aos eletrodos positivos das baterias 1, 2, 3 e 4, os principais constituintes foram Ni, Co e Zn.

O resultado mais surpreendente foi para a bateria 5. Apesar de esta bateria conter um rótulo indicando que sua composição era de NiMH, quando caracterizada observou-se que na realidade esta bateria era de NiCd. Pode-se observar na Tabela 5 a grande concentração de Cd e Ni. Este fato pode trazer grandes dificuldades quanto a reciclagem das baterias de NiMH, pois não seria possível caracterizar todas as baterias antes de enviar para a reciclagem. Assim um processo eficiente de reciclagem deve prever a possibilidade da presença de baterias de NiCd em meio às baterias de NiMH, mesmo que sejam selecionadas somente baterias em que o rótulo indique NiMH.

### **5.1.3 Caracterização quanto às fases presentes**

As análises de difração de raios-x da pasta do eletrodo negativo e da pasta com a tela metálica do eletrodo positivo das baterias 1, 2, 3 e 4 são apresentadas nas Figura 22 e Figura 23 respectivamente. Observa-se que as fases presentes são muito similares para as diferentes baterias. A análise revelou que a principal fase do eletrodo negativo tem uma estrutura hexagonal do tipo  $\text{CaCu}_5$  [92,93], sendo esta fase relativa a liga  $\text{AB}_5$ . Também foram observadas as presenças de Ni e  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Para o eletrodo positivo observou-se a presença de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  seguido de Ni e NiO. Não foi realizada a difração de raios-x para os eletrodos da bateria 5, pois, a mesma é uma bateria de NiCd.

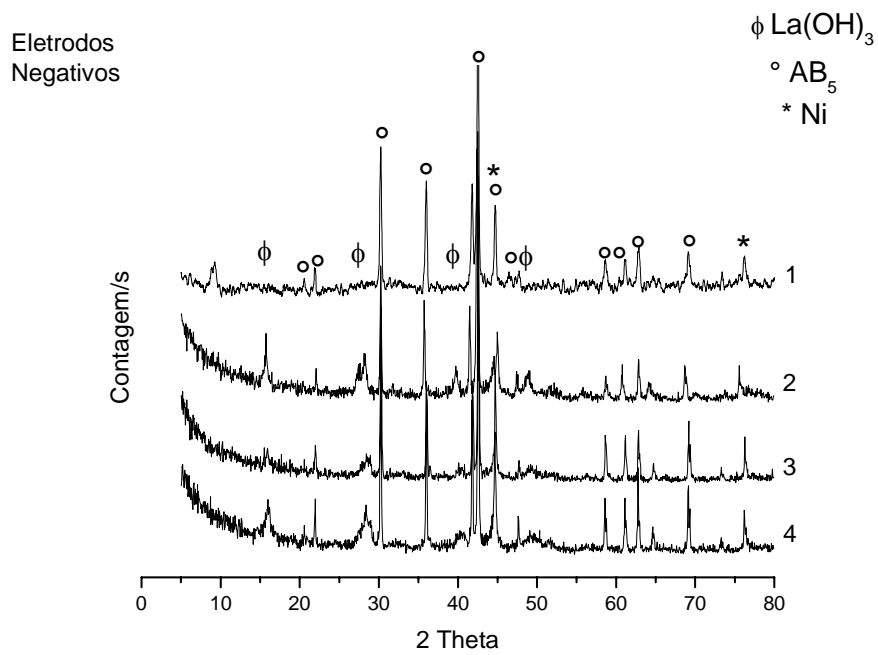


Figura 22 – Difratoformas dos eletrodos negativos das baterias NiMH.

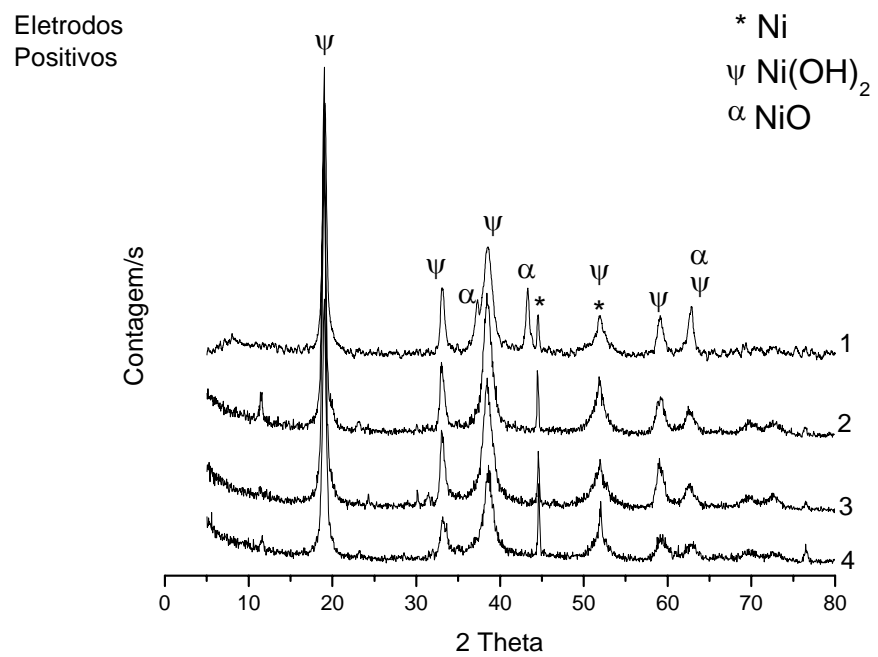


Figura 23 – Difratoformas dos eletrodos positivos das baterias NiMH.



## 5.2 Processamento mecânico

O peso inicial das 50 baterias utilizadas no processamento mecânico foi de 6040,40 g. Este material foi primeiramente processado em um moinho de martelo e então foi enviado para a primeira fase de separação magnética. Esta separação resultou em 1174,00 g de material não magnético (polímeros e circuitos) e 4624,00 g de material magnético (acumuladores). Os acumuladores, obtidos na primeira fase de separação magnética, foram enviados para um moinho de facas.

Após moagem este material foi submetido à segunda fase de separação magnética, onde 4234,00 g de material magnético e 97 g de material não magnético foram obtidos. Este material não magnético é constituído pelos separadores que são constituídos por tecidos sintéticos.

Então o material magnético foi submetido a uma terceira etapa de separação magnética. Nesta etapa foi possível separar o material fortemente magnético (invólucro metálico e tela), ambos constituídos por ligas de Ni, do material fracamente magnético, constituído dos póis que formam os elétrodos positivos e negativos. No material fracamente magnético ainda foi detectada a presença de fibras oriundas dos separadores. Este fato ocorre, porque em alguns casos, mesmo depois da moagem, uma pequena quantidade de pó fica aderido as fibras de tecido que formam os separadores e assim estas fibras são atraídas pelo magneto.

O peso do material fortemente magnético obtido foi de 1848,79 g, o que é equivalente a 30,60% do peso inicial. O peso de material fracamente magnético (pó mais fibras de tecido) obtido foi de 2385,21 g, o que equivale a 39,43% do peso inicial. Nos diferentes passos do processamento mecânico ocorreu uma perda de 534,4 g que representa quase 8,9% do peso inicial. De acordo com a literatura o material fortemente magnético pode ser processado em fornos de arco elétrico sem nenhum tipo de pré tratamento [65].

Uma separação baseada na diferença de tamanho entre o pó e as partes constituídas das ligas metálicas também foi realizada, no entanto foi bem menos efetiva, pois as fibras de tecido têm a tendência de bloquear as peneiras tornando

o processo muito lento e de difícil operação. Uma separação efetiva do material fortemente magnético é obtida através da variação da distância entre o magneto e o material magnético. Usando pequenas distâncias, ambos os materiais, o fortemente e o fracamente magnético, são atraídos pelo magneto, mas após certa distância somente o material fortemente magnético é atraído. Após este procedimento ser repetido por duas ou três vezes a separação de todo material fortemente magnético é obtida praticamente livre de pós ou fibras dos separadores [94].

Após a separação do material fortemente magnético obtém-se o material fracamente magnético, pó cuja composição química é apresentada na etapa de caracterização das baterias (Tabela 5 Página 69). O pó é então enviado para as etapas posteriores onde ocorre a separação das terras raras e a recuperação do níquel e do cobalto.

### **5.2.1 Balanço de massa do processamento mecânico**

A Figura 24 apresenta o balanço de massa para a etapa de processamento mecânico. Considerando todas as etapas do processamento mecânico foi obtido um total de 70,1% de produtos, (30,6% são ligas de Ni-Fe e 39,5% são referentes ao pó que contém Ni, Co e terras raras); 8,9 de perdas que ocorrem nas etapas de moagem, (4% ficaram retidos no moinho de martelos e 4,9 % ficaram retidos no moinho de facas); 21,0% são resíduos do processo (19,4 % são polímeros e circuitos e 1,6% separadores) dos diferentes tipos de polímeros encontrados a grande maioria é constituída por uma blenda de PC (policarbonato) e ABS (Acrilonitrila-Butadieno-Estireno) que é passível de reciclagem, portanto o volume de resíduos pode vir a ser reduzido desde que este tipo de polímero seja enviado para um processo externo de reciclagem.

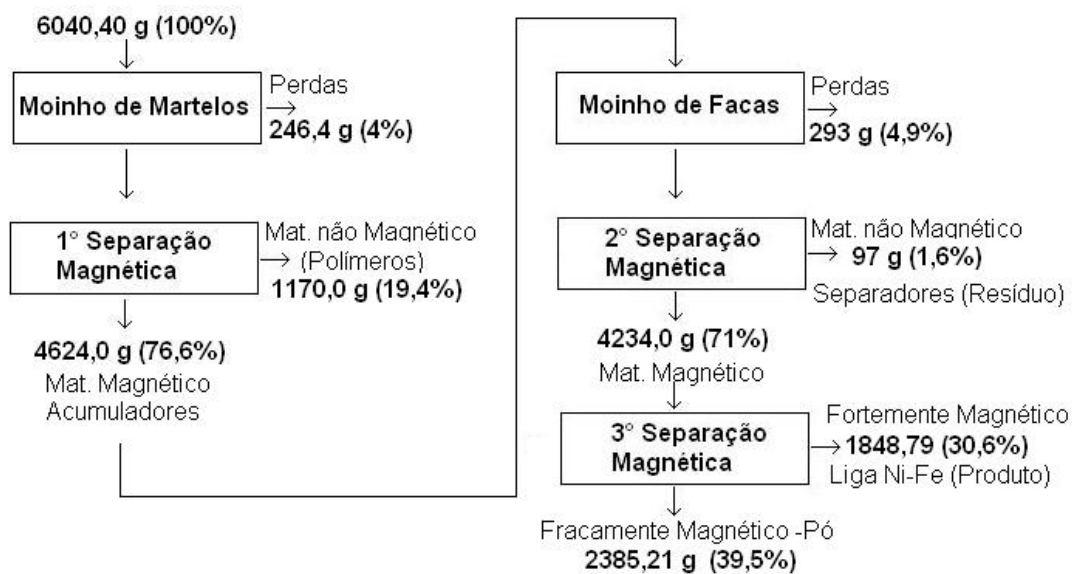


Figura 24 – Balanço de massa da etapa de processamento mecânico das baterias.

A Figura 25 apresenta os resultados do balanço de massa para os acumuladores. Quando comparamos estes resultados com os apresentados na etapa de caracterização dos acumuladores apresentados na Tabela 4 Página 67, para a bateria 3, observamos que:

Material fortemente magnético: Quando somamos a porcentagem referente ao material fortemente magnético, invólucro externo (29,19%) mais placa perfurada (4,71%) chegamos a um valor igual a 33,9%, já na Figura 25 este valor é igual a 40,0%. Esta diferença ocorre, pois na etapa de caracterização não foi possível separar o pó da tela metálica assim seus resultados são apresentados em conjunto. Já no processamento mecânico devido a forte agitação proporcionada pela moagem o pó se separa da fina tela metálica.

Material fracamente magnético: O somatório da porcentagem referente a pasta do eletrodo negativo (25,44%) com a referente a pasta mais o eletrodo positivo (30,74%) resulta em um valor igual a 56,18%. O resultado apresentado na Figura 25 é igual a 51,6 %, novamente esta diferença igual a 4,58%, ocorre devido a massa do pó ser apresentada junto com a tela metálica.

Polímeros e contatos metálicos: A soma das percentagens dos polímeros (6,46%) mais os contatos metálicos apresentados na Tabela 4 Página 67, resulta em 9,11%. Resultado bastante superior ao apresentado na Figura 25, que é 2,1%. Esta diferença provavelmente está associada a abertura parcial dos acumuladores que ocorre na moagem no moinho de martelos, visto que a parte superior dos acumuladores, é justamente constituída por uma pequena peça polimérica. Muitas vezes o choque ocasionado pelos martelos faz com que esta parte se solte.

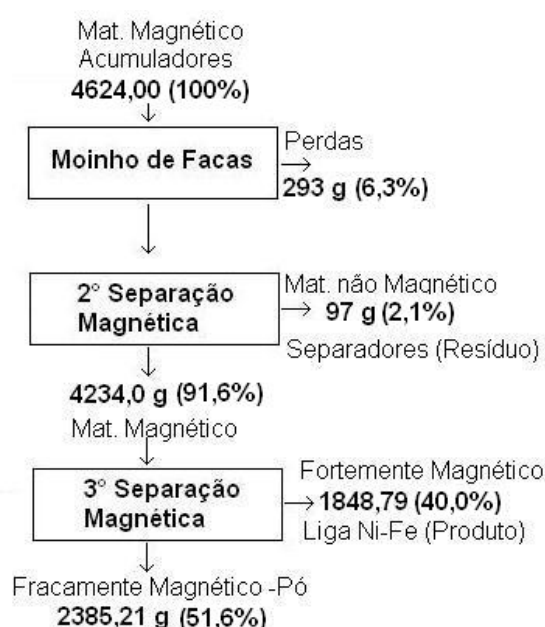


Figura 25 – Balanço de massa do processamento mecânico dos acumuladores.

### 5.3 Precipitação das terras raras

A Tabela 6 apresenta os resultados das análises químicas dos precipitados obtido nos diferentes testes de precipitação seletiva. Estes testes foram realizados usando soluções 5M de NaOH e KOH e as soluções obtidas com os diferentes sistemas ácidos, todos eles com concentração de 2M. De acordo com os resultados, os precipitados obtidos com soluções de ácido sulfúrico apresentaram os melhores resultados quanto a precipitação seletiva de terras raras. Isto pode

ser observado para sistemas de NaOH como também de KOH. Para os outros sistemas, observa-se uma alta concentração de Ni e uma baixa concentração de terras raras. Este fato se dá, pois para ocorrer a precipitação, com exceção da solução de ácido sulfúrico, foi necessário atingir pH's próximos de 7 (pH superior o necessário para o precipitação do níquel) para que a formação do precipitado ocorresse. De acordo com os diagramas de especiação das terras raras apresentados na Figura 26, Figura 27 e Figura 28 a precipitação das terras raras só ocorre em valores superiores a pH 7, fato que pode explicar a alta concentração de níquel e a baixa concentração de terras raras. Já para o sistema com ácido sulfúrico as terras raras precipitam em pH's próximos a 1. Este fato demonstra que, entre as diferentes soluções ácidas utilizadas, somente a solução de ácido sulfúrico apresenta resultados satisfatórios em relação à precipitação seletiva das terras raras. Isto possivelmente ocorre devido a presença do ácido sulfúrico diminuir a solubilidade das terras raras. Observou-se ainda que a utilização de NaOH apresenta melhores resultados que o uso de KOH.

$$[\text{La}^{3+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M}$$

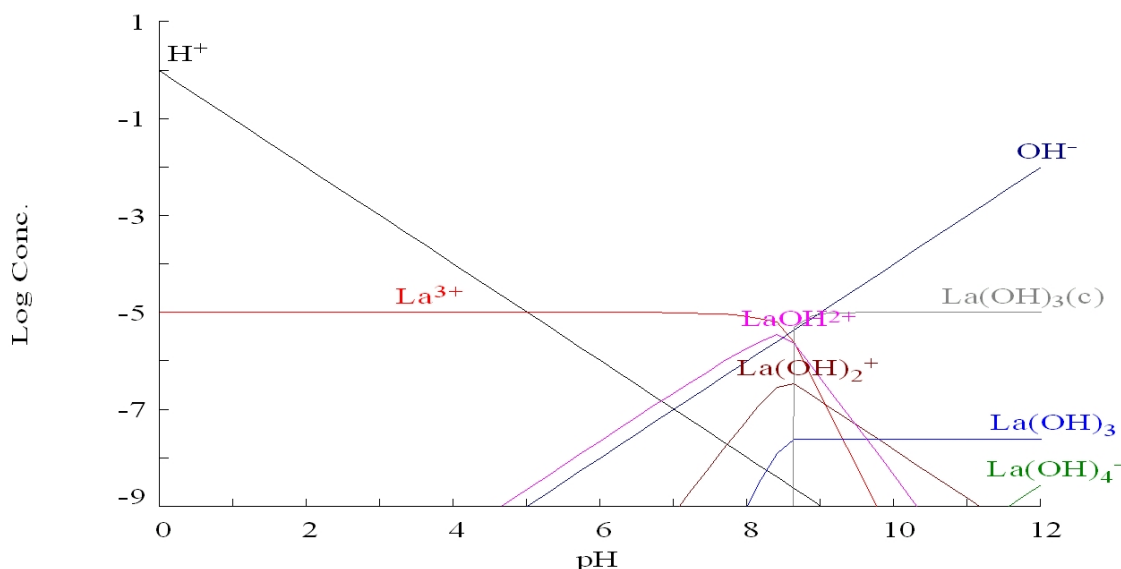


Figura 26 – Diagrama de especiação em função do pH para o lantânio [95].

$[\text{Ce}^{3+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M}$

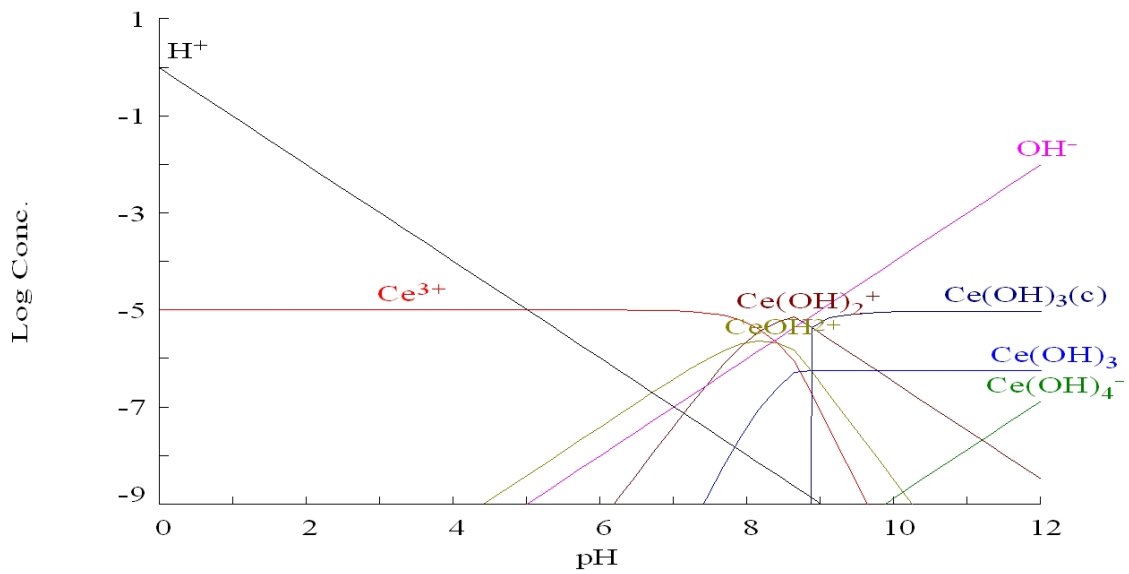


Figura 27 - Diagrama de especiação em função do pH para o cério [95].

$[\text{Nd}^{3+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M}$

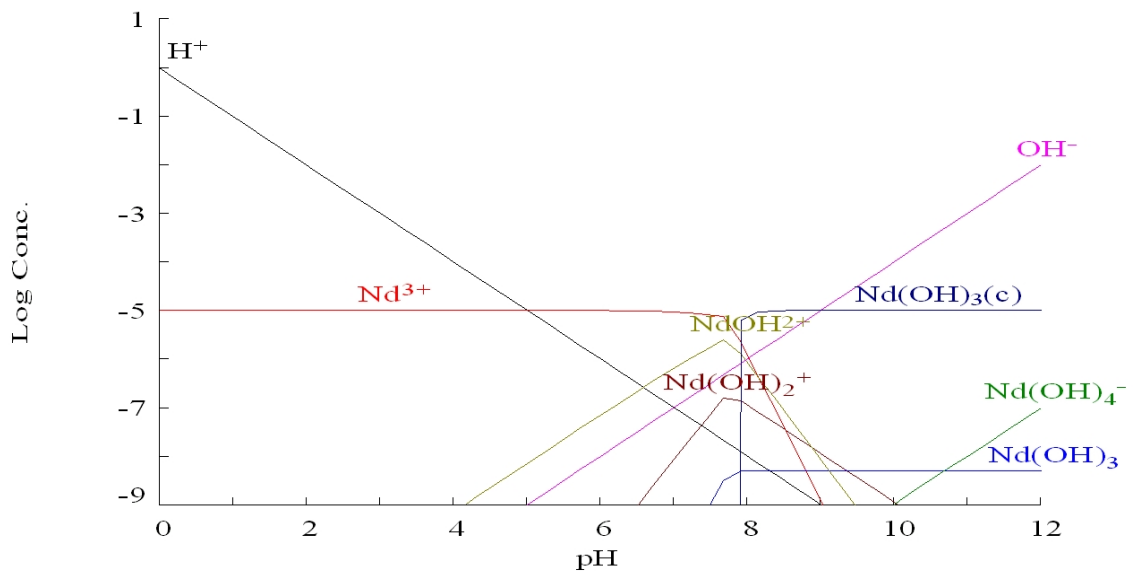


Figura 28 - Diagrama de especiação em função do pH para o neodímio [95].

Tabela 6– Caracterização dos precipitados

Análise química dos precipitados obtidos usando KOH (%)					Análise química dos precipitados obtidos usando NaOH (%)				
Lixiviante					Lixiviante				
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	Água-régia		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	Água-régia
pH	≈1	≈7	≈7	≈7	pH	≈1	≈7	≈7	≈7
Nd	32,27	3,90	2,09	3,64	Nd	34,74	4,27	4,50	2,43
La	30,88	1,81	0,84	1,80	La	36,00	2,73	1,63	1,65
Ce	14,15	N.D.	N.D.	N.D.	Ce	21,53	N.D.	N.D.	N.D.
Ni	10,80	36,54	47,86	34,77	<b>Ni</b>	<b>3,22</b>	<b>56,39</b>	<b>76,21</b>	74,46
K	7,87	30,78	27,44	25,08	K	0,70	0,26	N.D.	N.D.
Pr	4,02	1,69	N.D.	0,23	Pr	3,82	0,50	0,32	0,01
Co	N.D.	2,70	3,42	2,71	Co	N.D.	5,31	7,93	3,99
Fe	N.D.	22,58	18,36	31,76	Fe	N.D.	29,28	8,92	17,16
N.D. = Não detectável.					Mn	N.D.	1,25	0,49	N.D.

A Figura 29, Figura 30 e a Figura 31 apresentam as curvas de especiação em função do pH para o níquel em ácido sulfúrico, nítrico e clorídrico. Estes diagramas foram construídos utilizando concentrações próximas as reais.

Pode-se observar que independente do tipo de ácido utilizado o pH onde ocorre a formação de Ni(OH)<sub>2</sub> não varia muito, permanecendo em torno de 6. No entanto os resultados da Tabela 6 demonstram que em ácido sulfúrico o níquel já precipitou, embora em quantidade muito inferior, em pH em torno de 1. Este fato provavelmente ocorreu devido um aumento local de pH na região onde caiu a gota de NaOH na solução e o hidróxido formado, apesar do pH baixo, não conseguiu se re-dissolver.

$[\text{Na}^+]_{\text{TOT}} = 500.00 \text{ mM}$

$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 2.00 \text{ M}$

$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{TOT}} = 380.00 \text{ mM}$

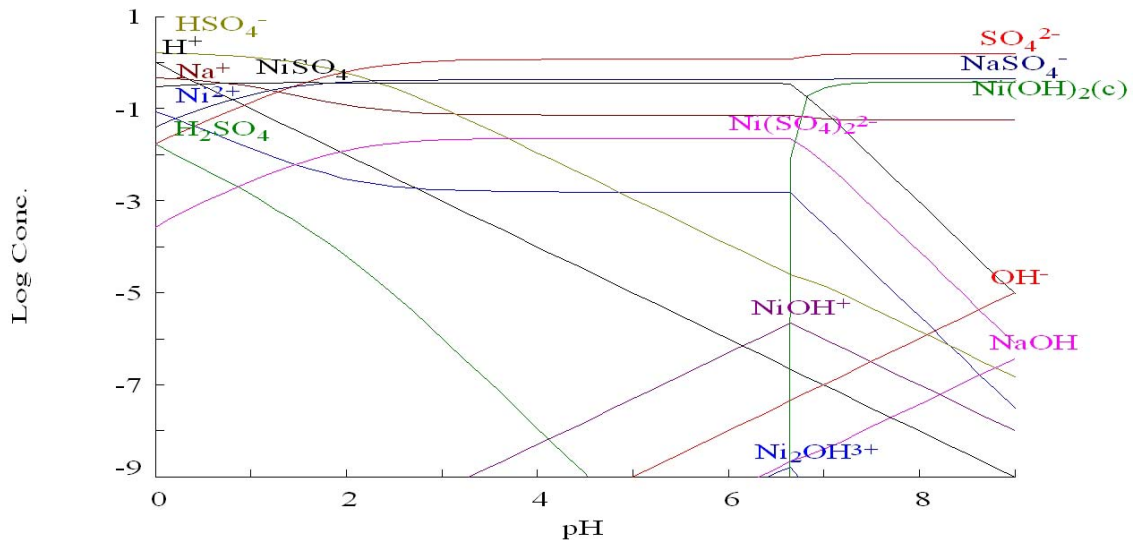


Figura 29 - Diagrama de especiação em função do pH para o níquel em ácido sulfúrico [95].

$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{TOT}} = 380.00 \text{ mM}$

$[\text{NO}_3^-]_{\text{TOT}} = 2.00 \text{ M}$

$[\text{Na}^+]_{\text{TOT}} = 500.00 \text{ mM}$

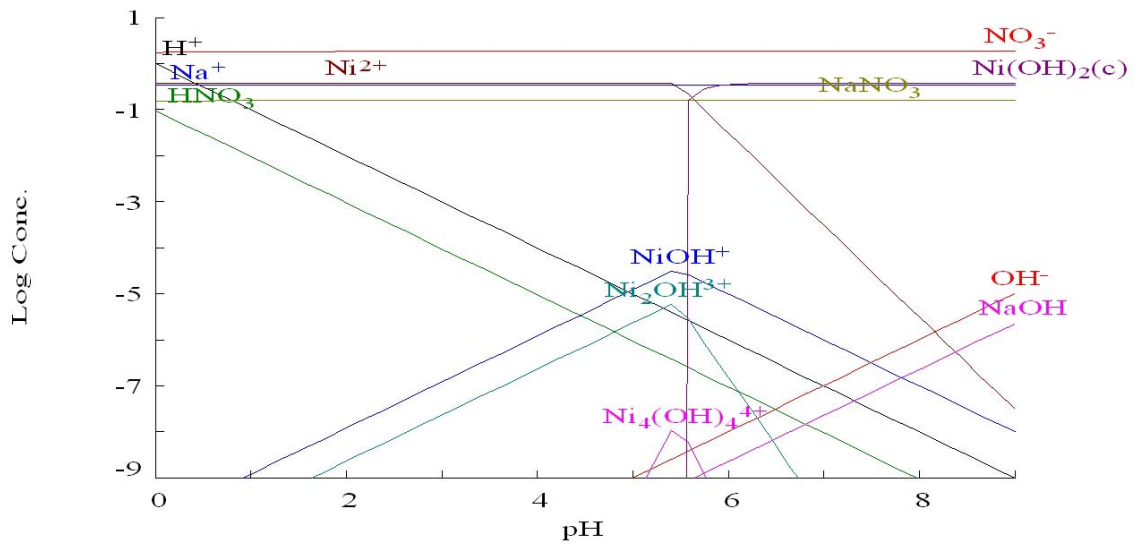


Figura 30 - Diagrama de especiação em função do pH para o níquel em ácido nítrico [95].



$$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{TOT}} = 380.00 \text{ mM}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{TOT}} = 2.00 \text{ M}$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{TOT}} = 500.00 \text{ mM}$$

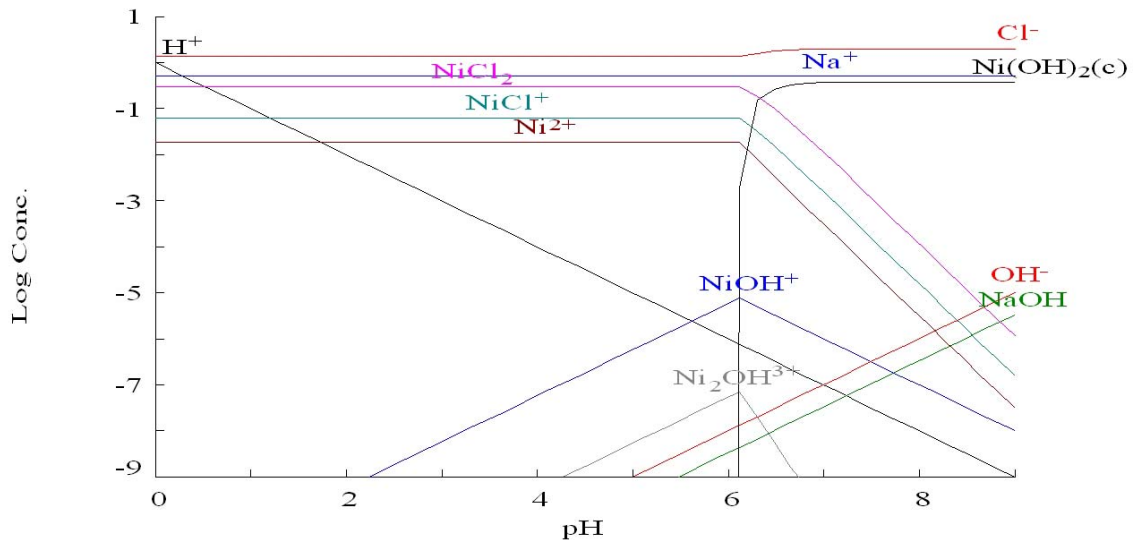


Figura 31 - Diagrama de especiação em função do pH para o níquel em ácido clorídrico [95].

#### 5.4 Lixiviação

Os resultados referentes a lixiviação com água regia representam a concentração total dos elementos presentes nos eletrodos, pois a lixiviação foi realizada de forma que a extração fosse total. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos na lixiviação dos eletrodos. A utilização de ácido sulfúrico resultou em uma baixa extração de ferro. Outro fator importante que contribuiu para esta baixa concentração de ferro é que o invólucro externo bem como as placas perfuradas dos eletrodos negativos foram removidas antes da lixiviação. A liga metálica da qual estas partes são construídas apresenta uma concentração elevada de ferro. Em situações reais estas partes metálicas podem ser facilmente removidas por separação magnética [65].

Tabela 7 – Eficiência obtida na lixiviação para uma solução 2M de ácido sulfúrico, a 90°C durante 4 horas.

Elemento	Água regia [g/L]	Ácido sulfúrico [g/L]	Extração %
Ce	3,6	3	83,33
La	2,5	2,1	84,00
Nd	0,88	0,76	86,36
Pr	0,79	0,63	79,75
Ni	27	22,3	82,59
Co	2,6	2,4	92,31
Zn	0,7963	0,7622	95,72
Fe	0,0872	0,0465	53,33
Mn	1,34	1,22	91,04
Total	39,59	33,22	

Nesta etapa do trabalho, apesar das condições experimentais utilizadas serem muito próximas as encontradas na literatura [69] uma quantidade menor de material foi lixiviada. Para o níquel, uma maior dissolução não foi obtida provavelmente devido a baixa dissolução dos eletrodos positivos. Os eletrodos positivos consistem de uma pasta impregnada em tela metálica de níquel muito fina. A Figura 19 apresenta uma micrografia desta tela. O material não lixiviado obtido após a filtração consiste basicamente desta fina tela metálica. Níquel presente em sua fase metálica é mais resistente a lixiviação, necessitando o uso de condições mais extremas isto é, temperaturas e concentrações de ácido mais elevadas, para alcançar conversões adequadas em tempos razoáveis [96]. Em situações reais este material, que segundo análise de EDS, apresentada na Figura 21, é composto somente por níquel, pode ser enviado diretamente para ser reciclado.

#### 5.4.1 Balanço de massa para a lixiviação

Nesta etapa foi utilizada uma relação sólido/líquido igual a 1/20, portanto em 1 litro de solução estão presentes 50 gramas de pó. De acordo com a análise semi-quantitativa dos eletrodos apresentada na Tabela 5 Página 69, para bateria 4 utilizada nesta etapa, além dos elementos que foram analisados na lixiviação ainda estão presentes outros elementos que representam em torno de 1,1%

(média ponderada dos eletrodos) da massa total dos eletrodos. A análise semi-quantitativa também revela a presença de potássio em um total igual a 9,1% (média ponderada dos eletrodos). A presença de potássio se deve ao eletrólito KOH. Portanto se K representa 9,1% o KOH é responsável por 13% da massa dos eletrodos. Desta forma 14,1% da massa utilizada na lixiviação pode ser desconsiderada, pois não contém os metais que foram levados em conta na lixiviação. Desta forma para uma base de cálculo de 50 gramas de pó, 7,05 são referentes a presença do eletrólito e outros elementos presentes em pequenas quantidades. Portanto somente 42,95 gramas de pó estão efetivamente presentes na solução.

A Figura 32 apresenta o balanço de massa para a lixiviação com água régia, onde toda a massa de pó foi lixiviada. Observa-se que mesmo para a lixiviação com água régia, a quantidade de metais presente em solução (39,59g) é menor a encontrada em função dos resultados semi-quantitativos (42,95g). Esta diferença de 3,36 g representa 6,72 % da massa inicial de pó.

Esta diferença provavelmente ocorre em função da própria análise semi-quantitativa utilizada na caracterização do pó associada à presença de outros elementos leves como carbono e ainda devido à presença de oxigênio e nitrogênio, visto que as terras raras oxidam na presença do ar, chegando a incendiar no momento da abertura dos acumuladores.

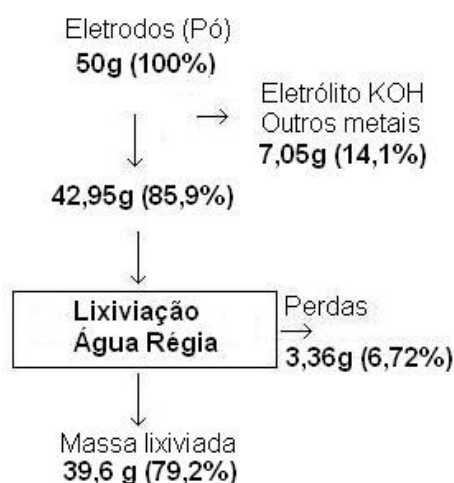


Figura 32 – Balanço de massa para a lixiviação com água régia.

A Figura 33 apresenta os resultados do balanço de massa para a lixiviação com ácido sulfúrico. Um fato importante quanto a estes resultados é que apesar de a lixiviação não ser muito efetiva, somente 66,45% da massa inicial ser lixiviada, quase a totalidade do material recuperado após filtração é constituído pela tela metálica. Sendo que esta tela é constituída de níquel, este material se torna mais um produto do processo. Desta forma, se descontar as perdas inerentes ao processo de lixiviação como demonstrado para a lixiviação com água régia, que apresentou uma perda de massa igual a 3,36 g (6,72%), podemos estimar que 6,37 g ou 12,73 % da massa inicial é constituída da tela metálica.



Figura 33 - Balanço de massa para a lixiviação com ácido sulfúrico

### 5.5 Caracterização dos precipitados obtidos na precipitação das terras raras com $H_2SO_4$ e $NaOH$ em diferentes pHs.

Testes preliminares de precipitação foram realizados para otimizar o pH ideal para a recuperação das terras raras bem como avaliar a quantidade de impurezas presentes nos precipitados. O valor do pH deve ser rigorosamente controlado e  $NaOH$  deve ser adicionado lentamente e sob agitação contínua. Caso contrário o valor do pH sobe na área onde a gota cai e  $Ni(OH)_2$  pode precipitar resultando em uma perda de níquel [97].

Os testes foram realizados utilizando-se uma solução de  $H_2SO_4$  2M e de  $NaOH$  5M, foram avaliadas diferentes faixas de pH para a precipitação das terras

raras. A Figura 34 apresenta os resultados obtidos na análise química dos precipitados obtidos nos pH 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 e 1,6. Esta faixa de pH foi escolhida com o objetivo de evitar a precipitação do ferro que normalmente ocorre na faixa de pH entre 2,5 e 3. [89].

Os precipitados consistem de um pó branco muito fino. Para todos os precipitados uma concentração muito alta foi observada. O precipitado com a menor concentração de terras raras foi o obtido em pH 1,6 (em torno de 76 %) e o precipitado com maior concentração de terras raras foi o obtido em 1,2 (em torno de 85 %). No entanto a concentração de terras raras presentes nos precipitados obtidos entre os pH's 0,8 e 1,2 são bastante similares. Desta forma as terras raras podem ser efetivamente recuperadas dentro desta faixa de pH. Pode-se observar que no precipitado obtido em pH 0,8 não foi detectada a presença de ferro, no entanto observa-se que a concentração de ferro aumenta com o aumento do pH. Quanto à concentração do níquel observa-se que esta aumentou de 0,42 % em massa para o pH 0,8 para 7,54 % em massa para o pH 1,6. Também observa-se que a presença de cobalto no precipitado aumenta para valores de pH superiores a 1,2.

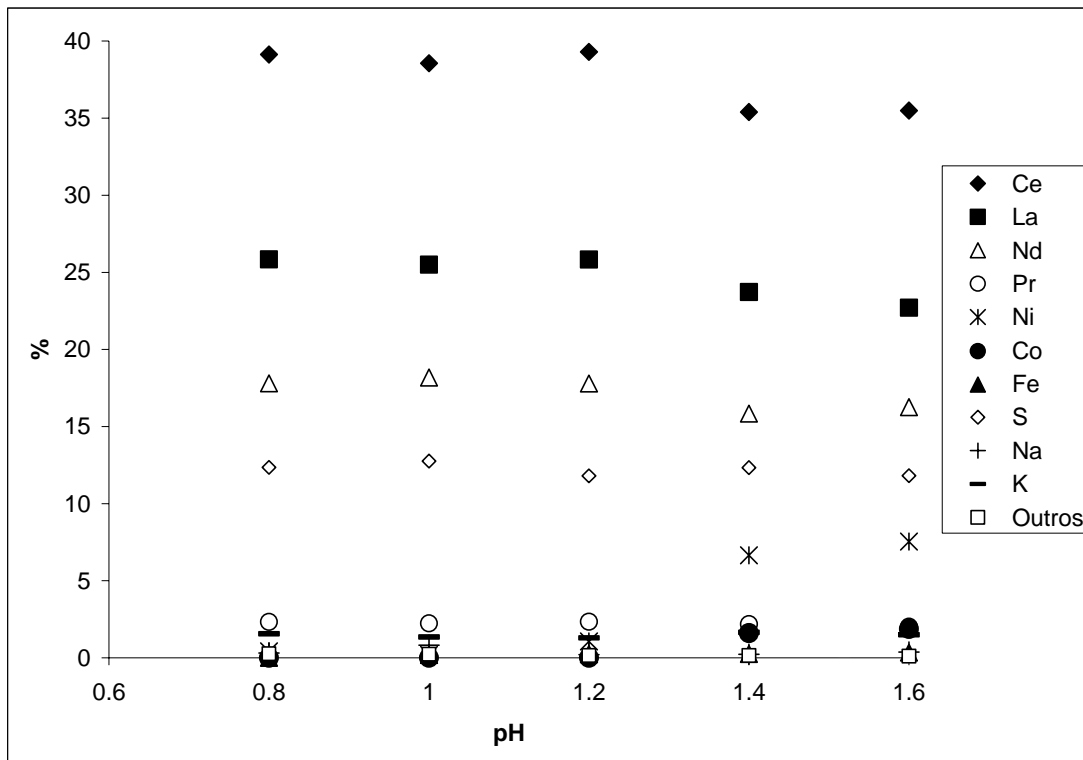


Figura 34 – Análise química dos precipitados

Com o objetivo de avaliar quais fases estão presentes nos precipitados e investigar se elementos minoritários como Ni e Co formam compostos com as terras raras foram realizados análises de difração de raios-x com o precipitado obtido em pH 1,6. Este precipitado foi selecionado porque deve conter uma concentração mais alta de elementos minoritários, como pode ser observado na Figura 34. A análise de difração de raios-x apresentada na Figura 35 revelou que o precipitado é composto basicamente por sais de sulfatos duplos de terras raras. Observa-se que, na maioria dos precipitados formados, o sódio faz parte da estrutura cristalina do precipitado, desta forma este fato poderia explicar o porquê da maior eficiência da utilização de NaOH do que KOH na etapa de precipitação.

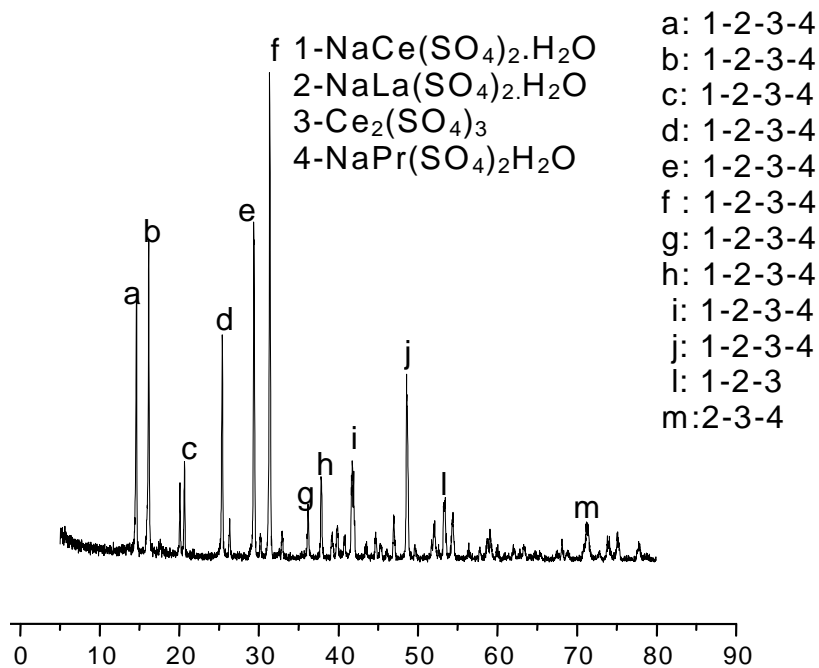


Figura 35 - Análise de difração de raios X do precipitado obtido em pH 1,6

Com os resultados semi-quantitativos apresentados na Figura 34 pode se concluir que o precipitado obtido em pH 1,2 apresenta os melhores resultados quanto à maior concentração de terras raras bem como a menor concentração dos demais elementos. Desta forma uma análise quantitativa foi realizada com a solução obtida depois do teste de precipitação em pH 1,2 e os resultados foram comparados com os resultados quantitativos obtidos para a solução após a lixiviação, os quais são apresentados na Tabela 7 Página 84.

A Figura 36 apresenta a porcentagem de recuperação das terras raras bem como para os demais elementos após a precipitação em pH 1,2. Estes resultados foram obtidos pela relação entre a concentração em solução antes e após a precipitação. Pode se observar que mais de 98% das terras raras foram recuperadas. Também se observa que o Fe seguido do Zn são os contaminantes que apresentam a maior taxa de precipitação.

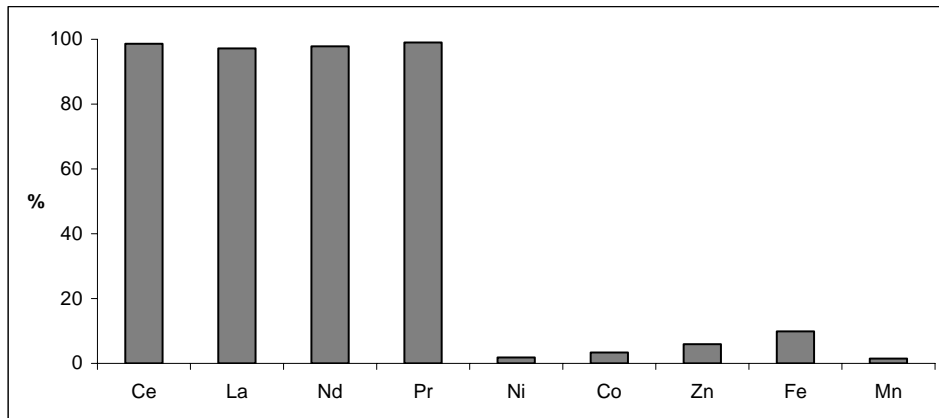


Figura 36 – Quantidade de metais precipitados em pH 1.2

### 5.5.1 Balanço de massa para a precipitação das terras raras

Usando como base de cálculo 1 litro de solução cuja concentração inicial é apresentada na Tabela 7 Página 84 e comparando estes valores com os obtidos na eficiência da lixiviação apresentados na Figura 36 é possível o cálculo do balanço de massa apresentado na Figura 37.



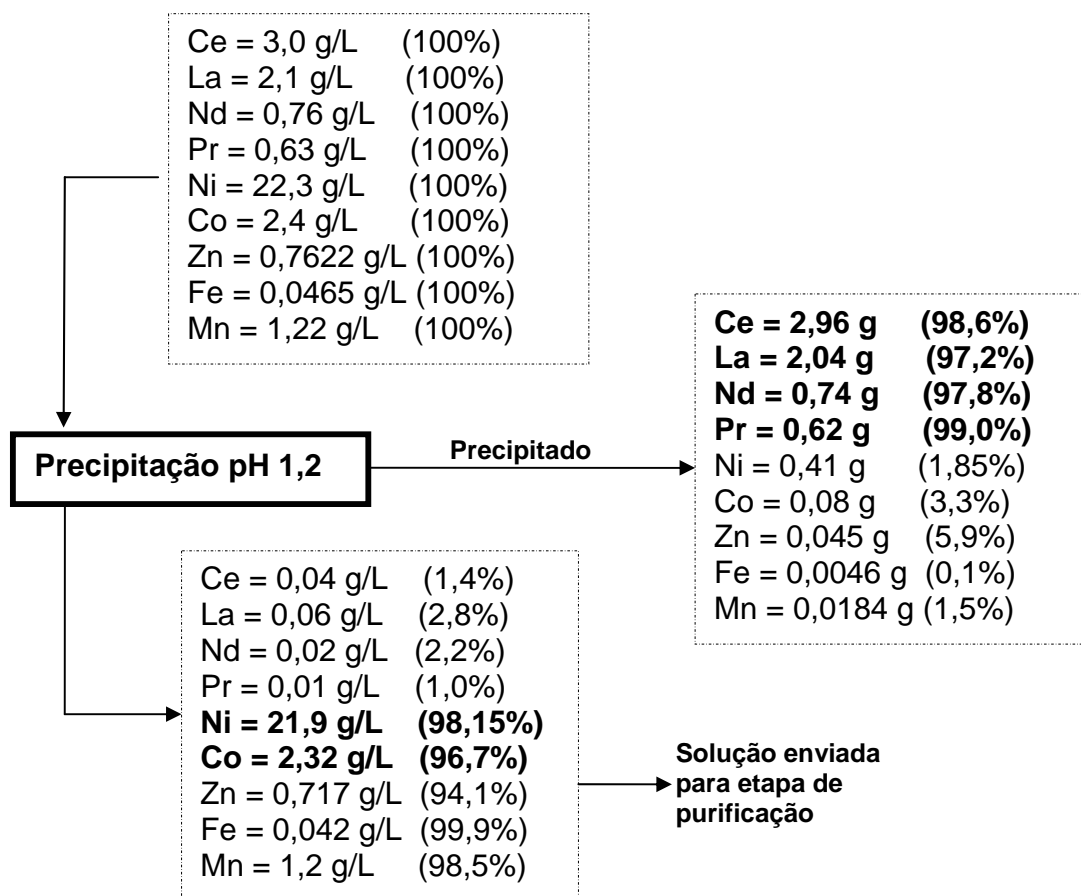


Figura 37 – Balanço de massa para a precipitação das terras raras.

## 5.6 Purificação da solução Ni-Co

Após a recuperação das terras raras, novos testes de precipitação em pH's 5, 6 e 7 foram realizados com o objetivo de investigar a remoção de Fe, Zn e Mn deixando em solução Ni e Co. A Figura 38 apresenta os resultados obtidos nos testes de precipitação. Pode se observar que o Fe é facilmente removido. Em pH 5 praticamente todo Fe precipitou, o que indica que a grande parte do ferro em solução é  $Fe^{+3}$  pois segundo a literatura o  $Fe^{+3}$  precipita na forma de hidróxido em pH 3,5 enquanto que hidróxidos de  $Fe^{+2}$  se formam somente em pH 6 [98]. A Figura 39 apresenta o diagrama de especiação em função do pH para o  $Fe^{+3}$  em ácido sulfúrico. De acordo com esses diagrama, que foi calculado utilizando concentrações próximas às reais presentes na solução, é indicada a formação de  $Fe_2O_3$  em pH 3 o que esta de acordo com os resultados obtidos.

Quanto ao Zn observa-se um aumento na quantidade precipitada com o aumento do pH. Em pH 7 praticamente 70% do Zn precipitou. No entanto neste pH uma quantidade considerável de Ni (~ 9 %) também precipitou. Quando se compara os resultados obtidos para o Zn com o diagrama de especiação em função do pH apresentado na Figura 40 observa-se que o  $Zn(OH)_2$  começa a se formar em pH em torno de 6,5. Portanto, teoricamente, todo o zinco deveria ter precipitado em pH 7; este fato não ocorreu possivelmente devido a cinética de formação do precipitado ser muito lenta.

A precipitação do Ni usualmente começa em torno de pH 6,5, o que está de acordo com o seu diagrama de especiação mostrado na Figura 29. Neste caso, provavelmente devido a grande concentração de Ni em relação aos outros metais, foi observado que já em pH 5 Ni foi co-precipitado [97]. Este mesmo fenômeno possivelmente é o responsável pela precipitação de parte do cobalto. A co-precipitação está relacionada com fenômenos como o aprisionamento mecânico da solução no próprio precipitado, adsorção de íons estranhos na formação da superfície precipitada, etc [99]. Segundo os diagramas apresentados na Figura 44 e na Figura 45 se o cobalto estiver presente como  $Co^{+2}$  sua precipitação somente ocorre em pH superior a 6,5, e caso estivesse presente como  $Co^{+3}$  o mesmo seria insolúvel em toda a faixa de pH.

Em relação ao Mn observa-se baixa eficiência de remoção (mesmo em pH 7 somente uma pequena quantidade precipitou); estes resultados indicam que o manganês presente em solução possivelmente apresenta um estado de oxidação igual a  $Mn^{+2}$  pois, de acordo com a Figura 41, e com a Figura 42, que apresentam os diagramas de especiação em função do pH para o  $Mn^{+2}$  e  $Mn^{+3}$  respectivamente, o  $Mn^{+2}$  é solúvel em baixas concentrações enquanto o  $Mn^{+3}$  precipita em uma faixa de pH bastante baixa.

Apesar das perdas de níquel e cobalto que ocorrem na purificação, quando se compara estes valores com os encontrados na literatura [65] quando esta etapa de purificação é realizada por extração por solvente, - utilizando simples contato e uma relação de 1:1 entre a solução a ser purificada e a fase orgânica (composta

de 25% de extrator e 75% de querosene) - uma quantidade muito próxima de Ni é extraída junto com as impurezas e somente ~17% de Mn é removido da solução. Para obter um aumento na extração de Mn se faz necessário um aumento na relação entre as soluções orgânico/aquoso e uso de várias etapas de extração [11].

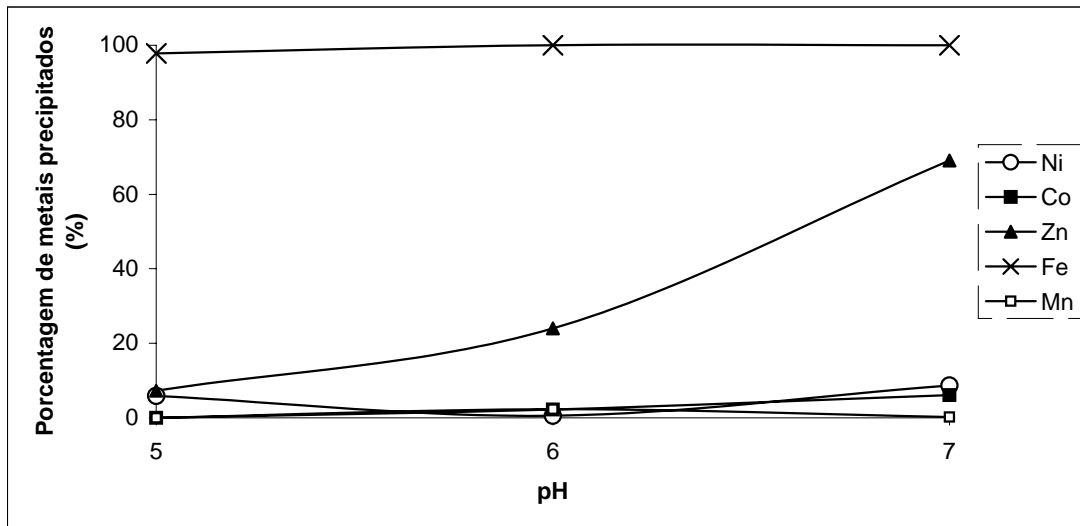


Figura 38 – Testes de precipitação de contaminantes

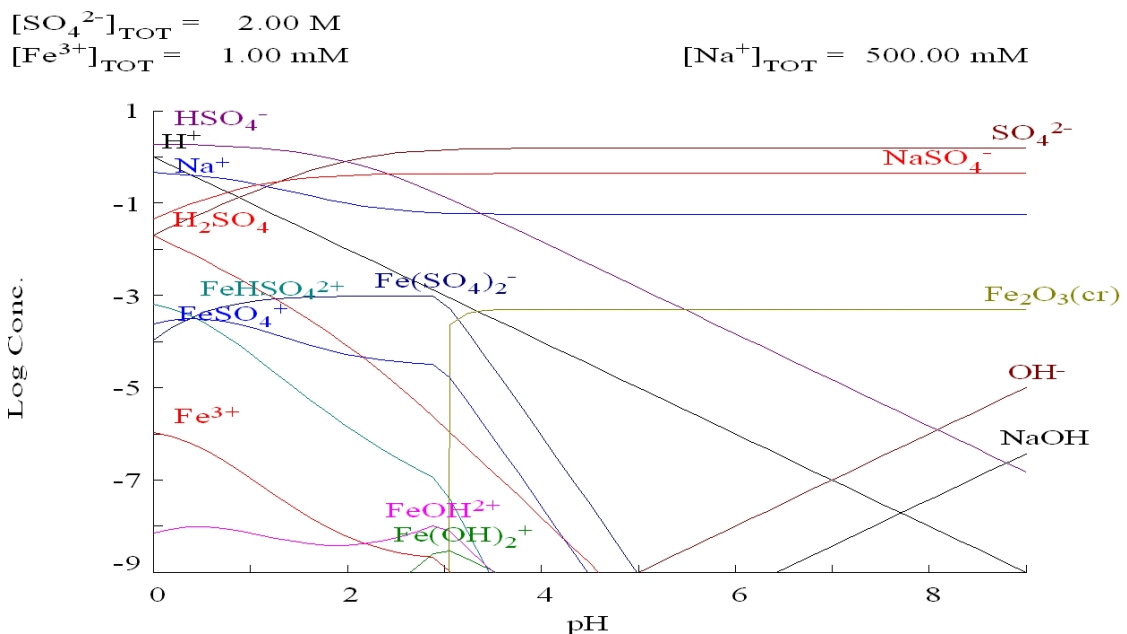


Figura 39 - Diagrama de especiação em função do pH para o Fe<sup>3+</sup> em ácido sulfúrico [95].

$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 2.00 \text{ M}$   
 $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$

$[\text{Na}^+]_{\text{TOT}} = 500.00 \text{ mM}$

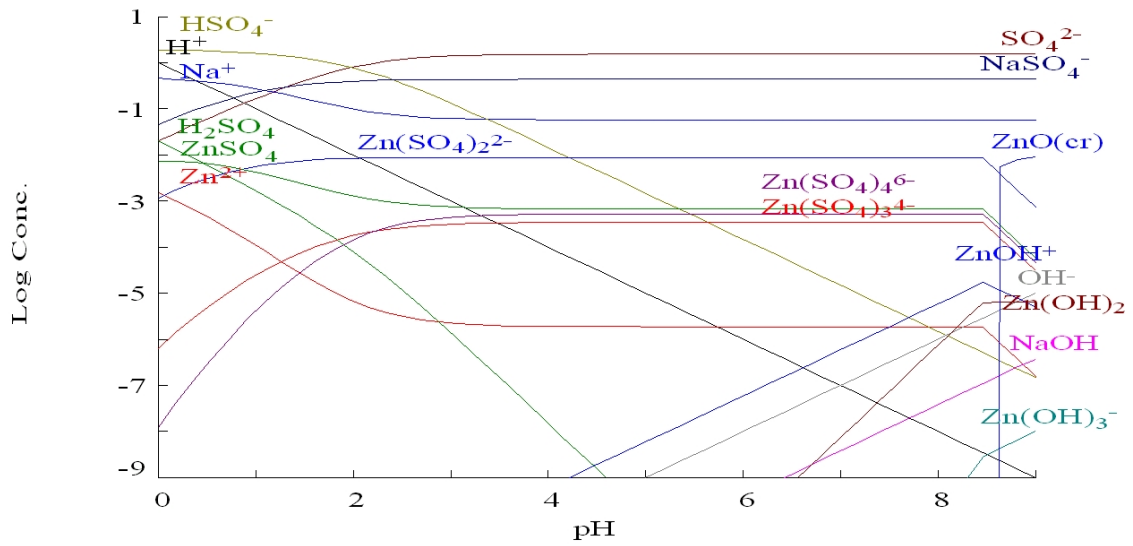


Figura 40 - Diagrama de especiação em função do pH para o zinco em ácido sulfúrico [95].

$[\text{Mn}^{2+}]_{\text{TOT}} = 20.00 \text{ mM}$   
 $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 2.00 \text{ M}$

$[\text{Na}^+]_{\text{TOT}} = 500.00 \text{ mM}$

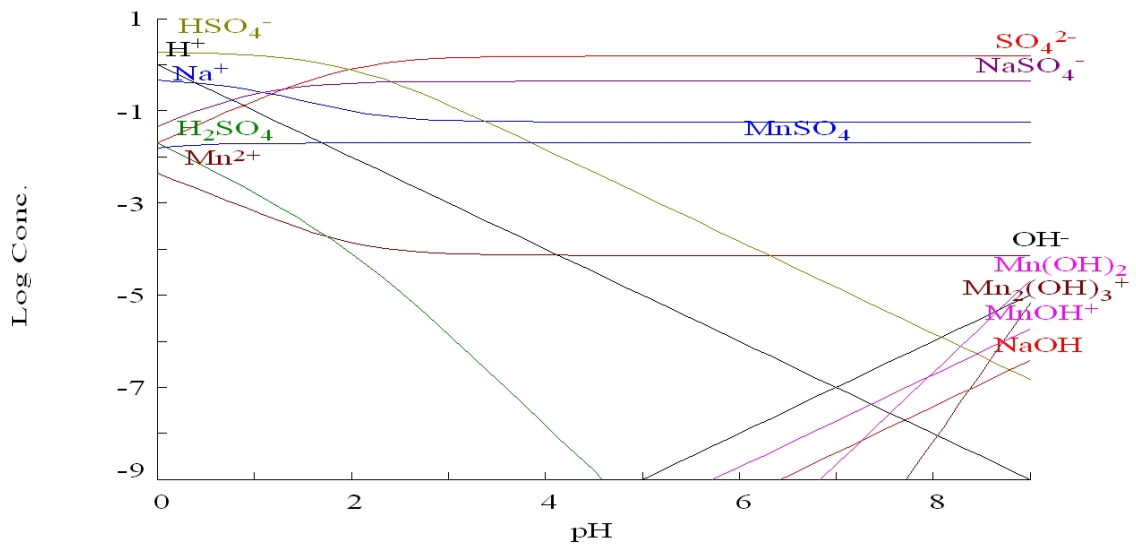


Figura 41 - Diagrama de especiação em função do pH para o  $\text{Mn}^{2+}$  em ácido sulfúrico [95].

$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 2.00 \text{ M}$   
 $[\text{Mn}^{3+}]_{\text{TOT}} = 20.00 \text{ mM}$

$[\text{Na}^+]_{\text{TOT}} = 500.00 \text{ mM}$

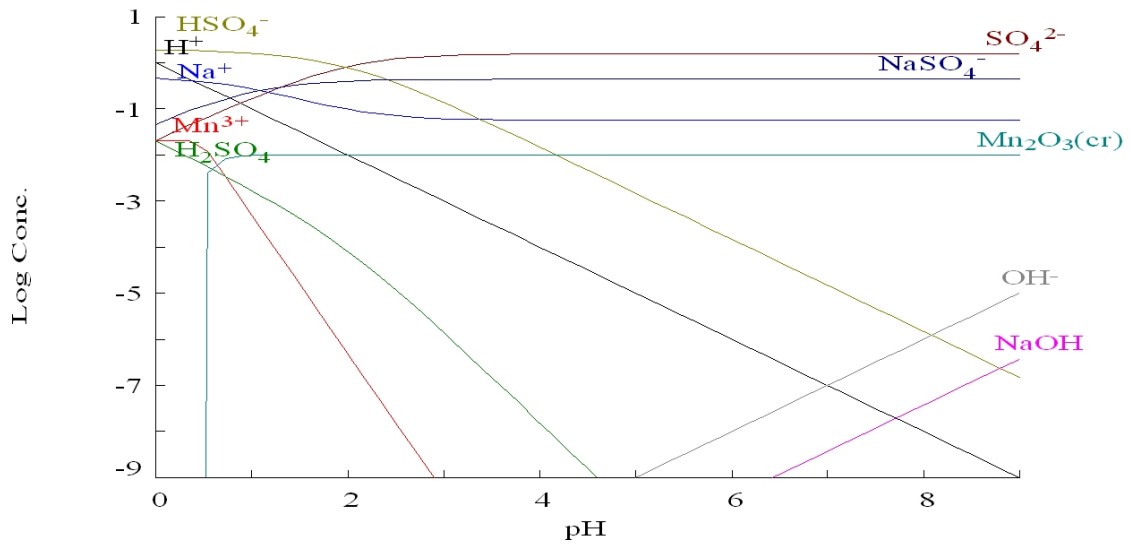


Figura 42 - Diagrama de especiação em função do pH para o  $\text{Mn}^{3+}$  em ácido sulfúrico [95].

$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 2.00 \text{ M}$   
 $[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 40.00 \text{ mM}$

$[\text{Na}^+]_{\text{TOT}} = 500.00 \text{ mM}$

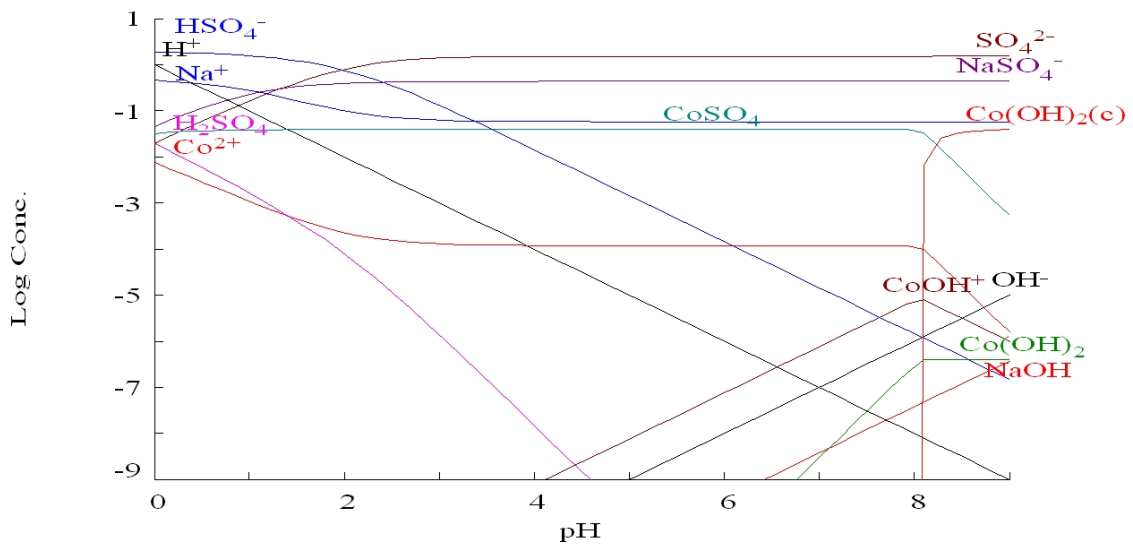


Figura 43 - Diagrama de especiação em função do pH para o  $\text{Co}^{2+}$  em ácido sulfúrico [95].

$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 2.00 \text{ M}$   
 $[\text{Co}^{3+}]_{\text{TOT}} = 40.00 \text{ mM}$

$[\text{Na}^+]_{\text{TOT}} = 500.00 \text{ mM}$

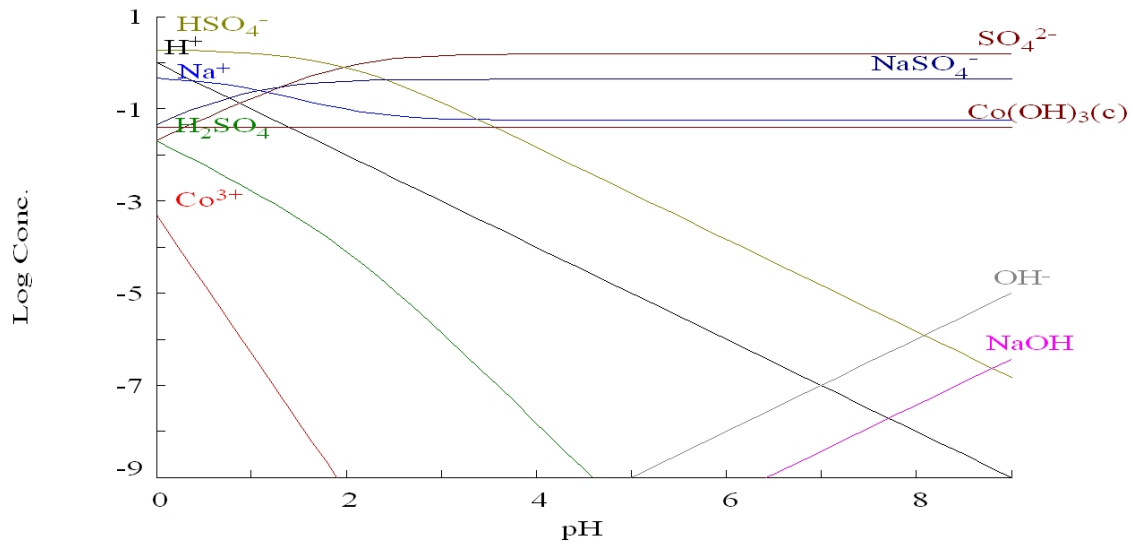


Figura 44 - Diagrama de especiação em função do pH para o  $\text{Co}^{3+}$  em ácido sulfúrico [95].

### 5.6.1 Balanço de massa para a precipitação dos contaminantes

A Figura 45 apresenta o balanço de massa para a precipitação dos contaminantes. Para este balanço foram utilizados os resultados referentes ao pH 6. Este pH foi escolhido pois, apesar de não apresentar os melhores resultados quanto à extração de zinco, as perdas de níquel e cobalto são pequenas.

Em relação ao manganês a Figura 41 e a Figura 42 indicam que o manganês presente em solução apresenta estado de oxidação superior a +3, desta forma se for realizada uma aeração na solução possivelmente poderia se conseguir a precipitação de grande parte do manganês.

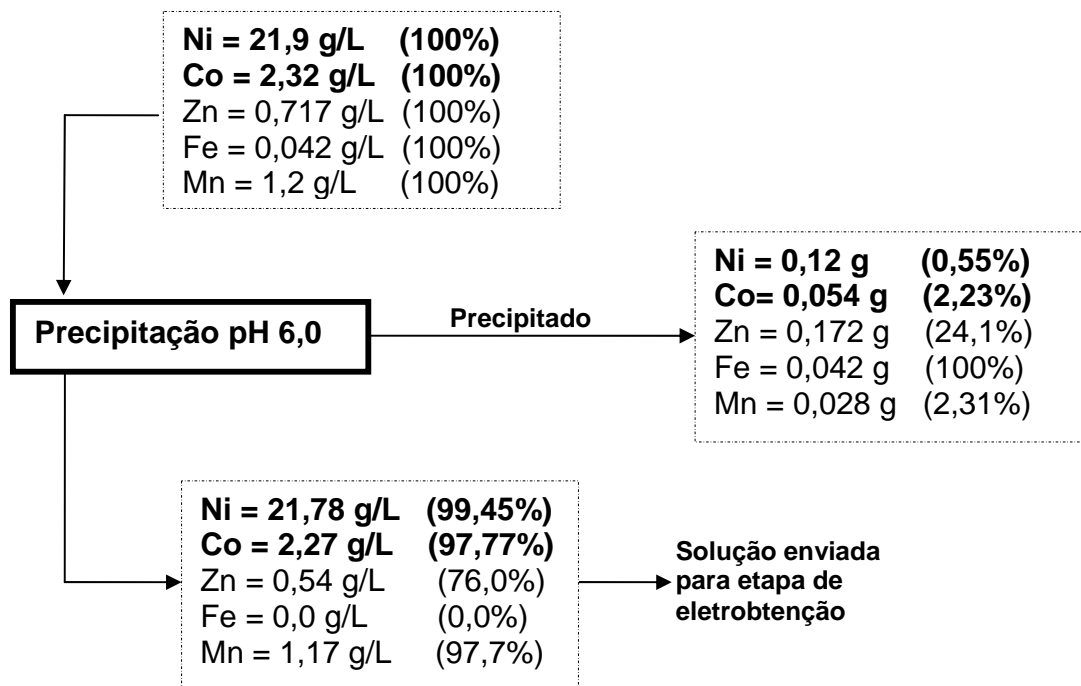


Figura 45 – Balanço de massa para a etapa de purificação.

## 5.7 Definição do sistema a ser empregado nos testes de eletroobtenção

Com o objetivo de definir as condições ideais de deposição, primeiramente foram realizados testes utilizando uma solução com concentração de níquel igual a 60 g/L e pH igual a 4,0 em uma célula de um compartimento. Este pH foi selecionado segundo a literatura [100, 101]. Estes testes demonstraram que o pH diminuiu muito rápido durante o ensaio e desta forma a evolução de hidrogênio aumenta, reduzindo drasticamente a eficiência de corrente.

Visando obter maior eficiência de corrente uma célula de dois compartimentos foi construída. Nesta célula os compartimentos são divididos por uma membrana aniônica [59, 70, 102 -105]. Foram testadas duas membranas aniônicas, PCAcid 400 D e PCAcid 60. A membrana PCAcid 400 D foi prontamente descartada visto que o níquel estava passando por difusão para o compartimento anódico.

De forma a comprovar a eficiência da utilização da membrana PCAcid 60 no controle do pH, através da separação das reações catódicas das anódicas, testes foram realizados com densidade de corrente igual a 250 A/m<sup>2</sup> em diferentes

temperaturas e pH 4,0. Os testes tiveram duração de duas horas. As soluções utilizadas foram níquel 60 g/L com e sem adição de ácido bórico. A concentração de ácido bórico utilizada foi de 20 g/L. O ácido bórico além de atuar como um tampão fraco, segundo a literatura também melhora a ductilidade e a aparência visual do depósito [107].

A Figura 46 demonstra a variação do pH da solução do compartimento catódico, durante o andamento do experimento. Pode ser observado que, com exceção da curva relativa à temperatura de 24°C, o pH tende a diminuir de forma pouco acentuada durante o experimento.

Estes resultados indicam que possivelmente, o aumento de temperatura da solução acarreta em um aumento na taxa de migração do próton através da membrana, do compartimento anódico para o catódico. Assim o aumento do pH ocorrido para o teste realizado na temperatura de 24°C poderia ser explicado em função da redução dos íons  $H^+$  em solução devido a evolução de  $H_2$  no cátodo, visto que em temperaturas mais baixas a migração do próton pela membrana é diminuída. Já para as demais temperaturas a migração de  $H^+$  aumentou de forma expressiva, compensando o efeito de aumento do pH devido a evolução de hidrogênio, fazendo o pH diminuir durante o andamento do ensaio. Nesta etapa as soluções de ambos os compartimentos foram substituídos a cada ensaio.



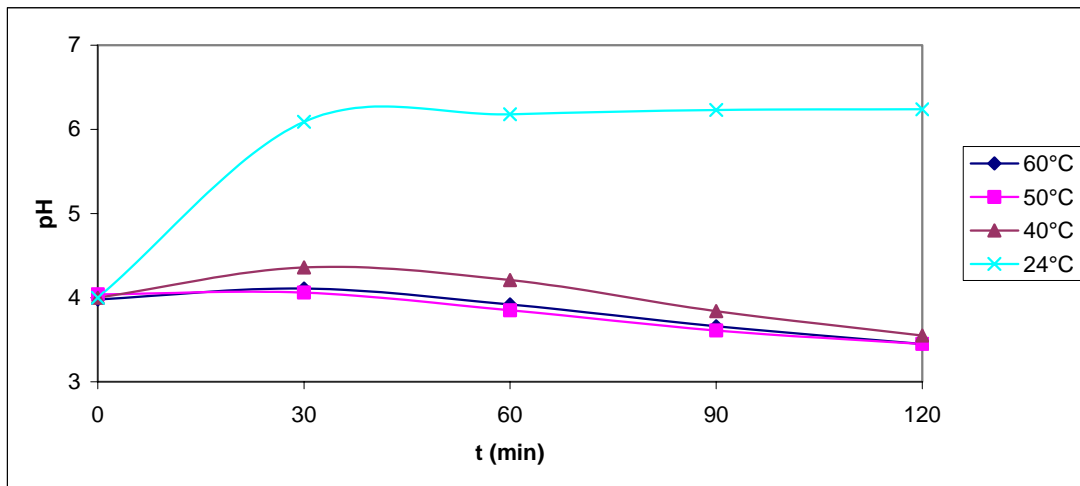


Figura 46 - Variação do pH do católito em função do tempo de ensaio, para uma solução com 60 g/L de níquel sem adição de ácido bórico e densidade de corrente de 250 A/m<sup>2</sup> com uso de membrana.

A Figura 47 demonstra a variação do pH durante o ensaio de eletroobtenção quando ácido bórico é adicionada a solução. A Figura 47 também apresenta os resultados obtidos em um teste realizado sem a membrana. Nesta curva que foi obtida a 60 °C observa-se que o pH cai de forma muito mais acentuada do que quando a membrana é utilizada. Nestes testes as soluções de ambos compartimentos também foram trocados a cada teste.

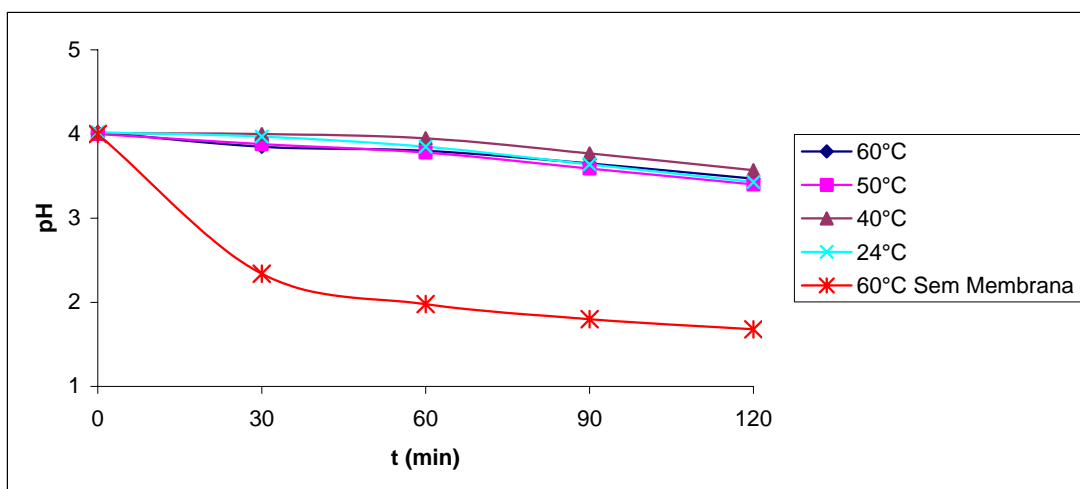


Figura 47 - Variação do pH do católito em função do tempo de ensaio para uma solução com 60 g/L de níquel e 20 g/L ácido bórico e densidade de corrente de 250 A/m<sup>2</sup>.

Observa-se que a adição de ácido bórico trouxe melhorias quanto a variação do pH para os resultados obtidos a 24°C. Já em relação as demais temperaturas não se observa nenhuma mudança na variação do pH quando ácido bórico foi adicionado.

## **5.8 Definição das condições ideais para eletroobtenção de níquel.**

### **5.8.1 Eficiência de corrente em função da temperatura**

A Figura 48 apresenta a eficiência de corrente obtida nos ensaios realizados em diferentes temperaturas. Observa-se que com exceção do depósito obtido a 21 °C, sem adição de ácido bórico e sem controle de pH, (partindo do pH inicial igual a 4), todos os demais apresentaram eficiência de corrente acima de 95% chegando a 99,8% para o obtido a 61°C (sem controle de pH e sem adição de ácido bórico). No entanto a qualidade dos depósitos obtidos com adição de ácido bórico é bastante superior aos demais, como pode ser observado quando comparamos os depósitos da Figura 49 com os da Figura 50. Quando o pH foi mantido constante em valor igual a 4 não foi observado uma melhoria na eficiência de corrente nem na qualidade do depósito. A qualidade dos depósitos obtidos em pH 4 pode ser visualizada na Figura 51.

Quanto aos depósitos obtidos sem adição de ácido bórico, estes além de péssima aparência visual, apresentam baixa ou nenhuma ductilidade. A diminuição da temperatura também contribui para a redução da qualidade dos depósitos; em baixas temperaturas, o depósito se reduz a um pó, como pode ser observado na Figura 49. O aumento da temperatura além de resultar em um incremento da eficiência de corrente aumenta a qualidade do depósito formado [107]. No entanto, mesmo o obtido a 61°C não tem boa ductilidade e apresenta uma coloração escura além de muitas perfurações provavelmente devido à evolução de hidrogênio associadas à agitação ineficiente. Devido a este fato, pequenas bolhas de gás formadas graças à redução do hidrogênio no cátodo se

fixam a superfície do depósito [98] e assim permanecem durante todo ensaio resultando na perfuração do mesmo.

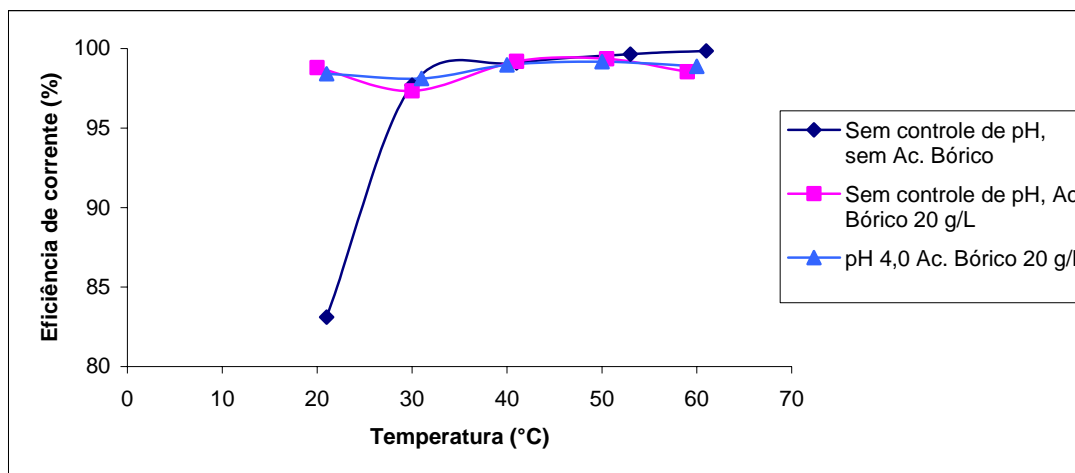


Figura 48 – Eficiência de corrente na deposição de níquel em função da temperatura, utilizando diferentes soluções.

Em relação aos resultados obtidos com adição de ácido bórico, todos os ensaios apresentaram uma grande melhora na qualidade dos depósitos formados como pode ser observado na Figura 50 e na Figura 51. Mesmo para a temperatura de 20°C o depósito obtido com a adição de ácido bórico consiste de várias camadas sobrepostas enquanto que o obtido sem ácido bórico consistia basicamente de um pó. Outra vantagem quanto à utilização de ácido bórico é que os depósitos obtidos são facilmente removidos do cátodo.

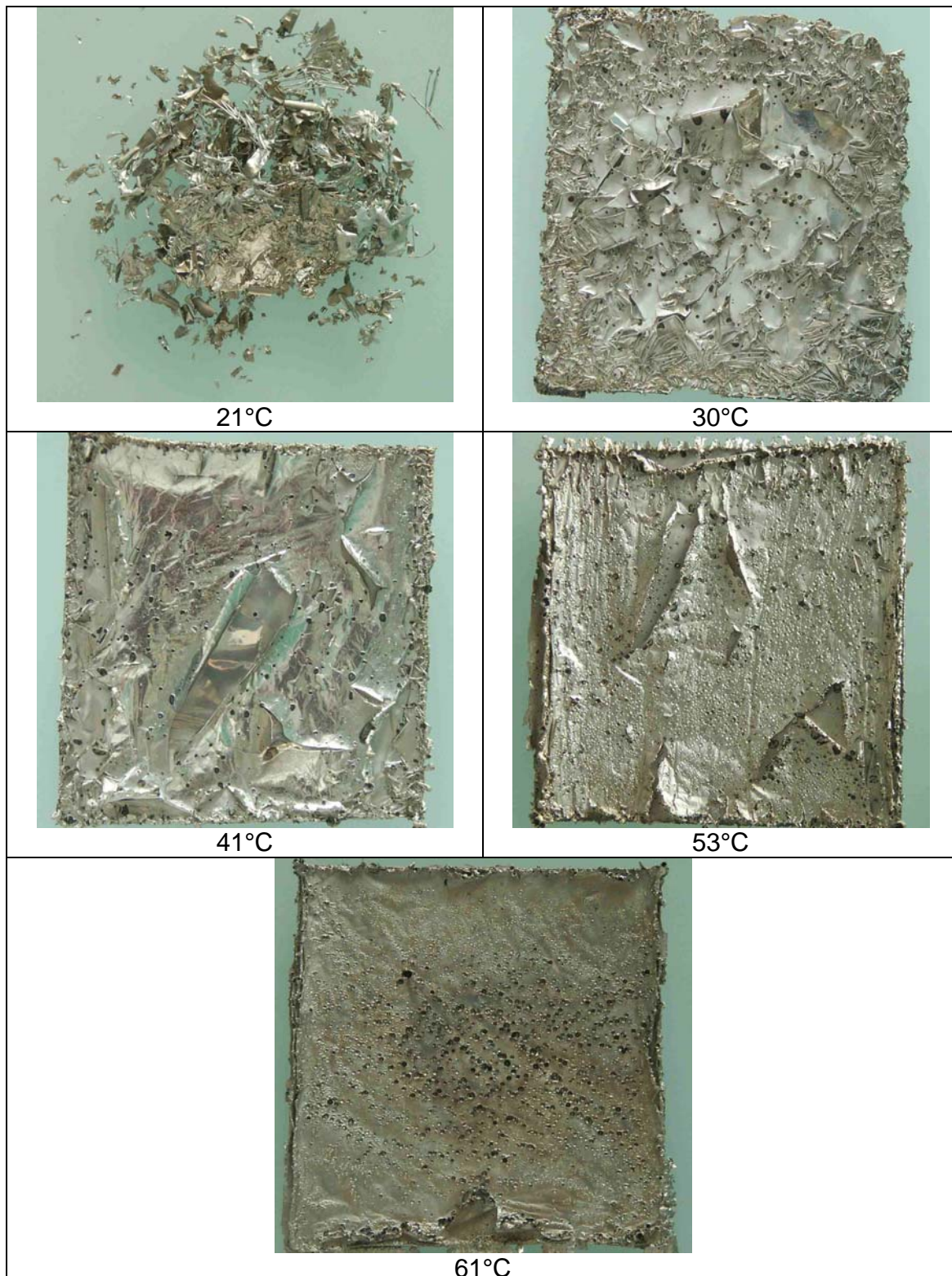


Figura 49 - Morfologia dos depósitos de níquel obtidos em diferentes temperaturas, sem controle de pH e sem adição de ácido bórico com 60g/L de  $\text{Ni}^{2+}$  e 250  $\text{A/m}^2$ .



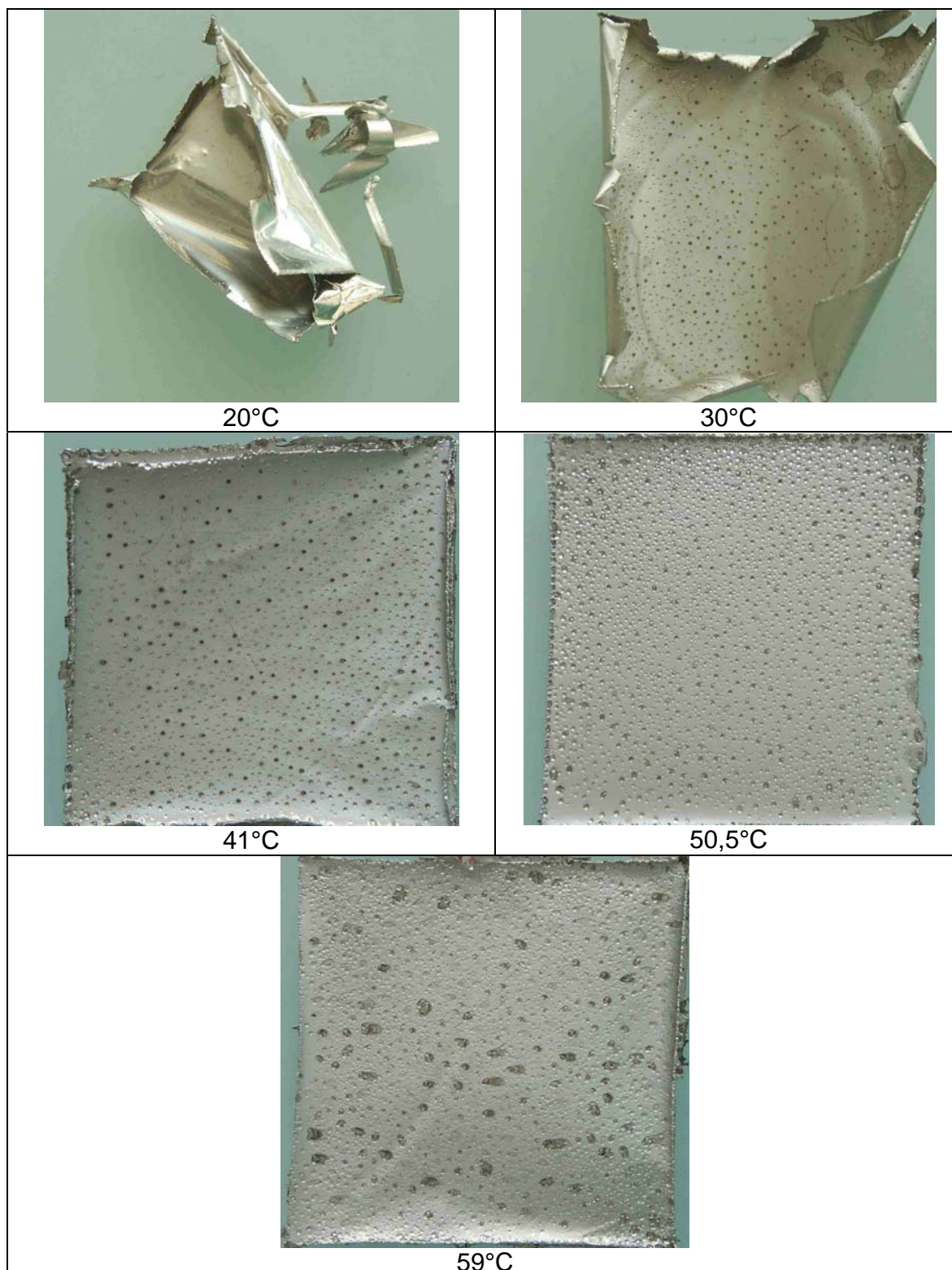


Figura 50 - Morfologia dos depósitos de níquel obtidos em diferentes temperaturas, sem controle de pH e com adição de 20g/L de ácido bórico e com 60g/L de  $\text{Ni}^{2+}$ .

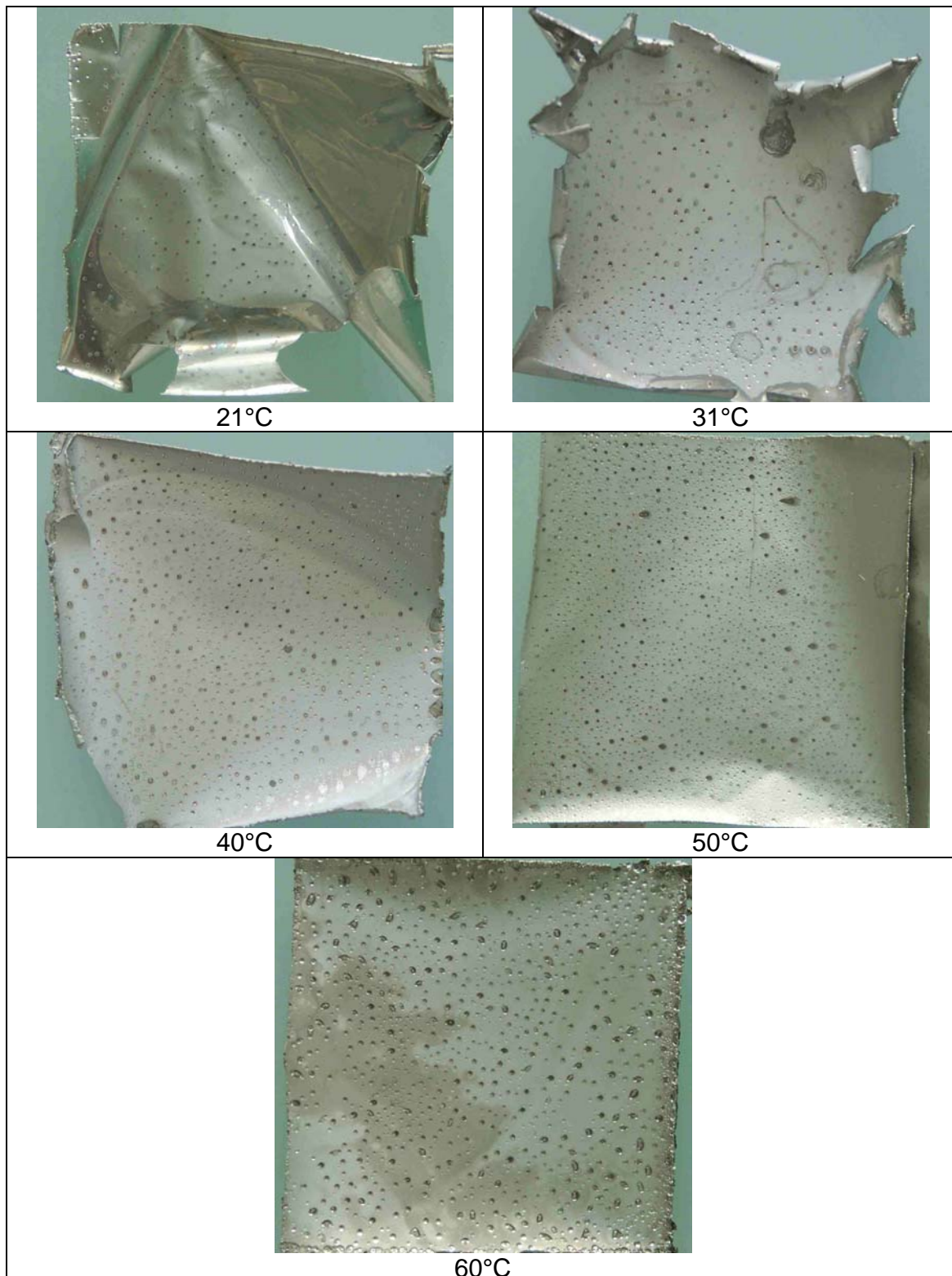


Figura 51 - Morfologia dos depósitos de níquel obtidos em diferentes temperaturas, pH 4.0,  $250 \text{ A/m}^2$ , 20g/L de ácido bórico e 60g/L de  $\text{Ni}^{2+}$ .

A obtenção de depósitos de alta qualidade utilizando eletrólitos de sulfato de níquel apresenta algumas dificuldades como a competição com a reação de redução de hidrogênio que causa diminuição da eficiência de corrente. Outro fato a ser considerado em conjunto com a eficiência de corrente é o simultâneo aumento do pH próximo do cátodo devido a diminuição da concentração do íon hidrogênio. Um pH muito alto na superfície do cátodo pode resultar na precipitação de hidróxido de níquel [71, 106]. A presença deste gradiente de pH pode resultar na degradação da aparência do depósito bem como a redução de sua ductilidade [107]. Com os resultados apresentados na Figura 48 observamos que a eficiência de corrente é máxima para o depósito obtido de 60°C sem controle de pH e sem adição de ácido bórico. No entanto este depósito apresenta baixa ductilidade.

Neste sentido os melhores depósitos obtidos com alta eficiência de corrente, acima de 99%, e boa resistência mecânica foram os obtidos a 50°C. Valores de eficiência de corrente acima de 99% também foram obtidos na eletroobtenção de cobre e níquel de soluções da indústria eletrônica e galvânica [108, 109]. Este valor de eficiência de corrente é superior a média encontrada na literatura quando sistemas tradicionais, isto é, sem a separação das soluções pela membrana são utilizados. Nestes sistemas a eficiência é de aproximadamente 96% [98-107]. Desta forma a temperatura de 50°C foi selecionada e utilizada na definição do pH, concentração de ácido bórico e da densidade de corrente ideal para a deposição de níquel.

### **5.8.2 Eficiência de corrente em função do pH**

A Figura 52 demonstra a variação da eficiência de corrente em função do pH sob temperatura constante de 50°C e densidade de corrente de 250 A/m<sup>2</sup>. Pode-se observar que a eficiência aumenta com o aumento do pH até 4, onde observa-se a eficiência máxima, acima deste valor de pH a eficiência de corrente volta a diminuir.

Quando ao aspecto visual, a Figura 53 apresenta morfologia dos depósitos obtidos em diferentes pH's. O obtido em pH 6 apresentou as piores propriedades

mecânicas, já o obtido em pH 2 ficou aderido no cátodo e não foi possível a sua remoção. Observa-se que o depósito obtido em pH 4, além de máxima eficiência de corrente, apresenta as melhores propriedades físicas. Este fato fez que o pH 4 fosse selecionado como o ideal para a eletroobtenção. Este valor está de acordo ao encontrado na literatura referente a deposição de níquel [100, 110]

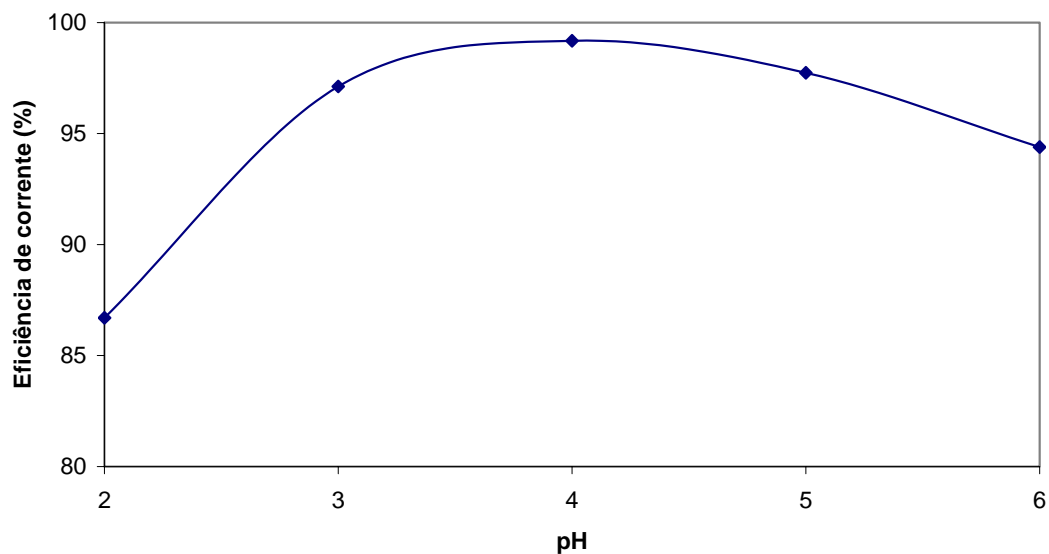


Figura 52 - Eficiência de corrente na deposição de níquel em função do pH para ensaios realizados a 50°C, em soluções com 20 g/L de ácido bórico.



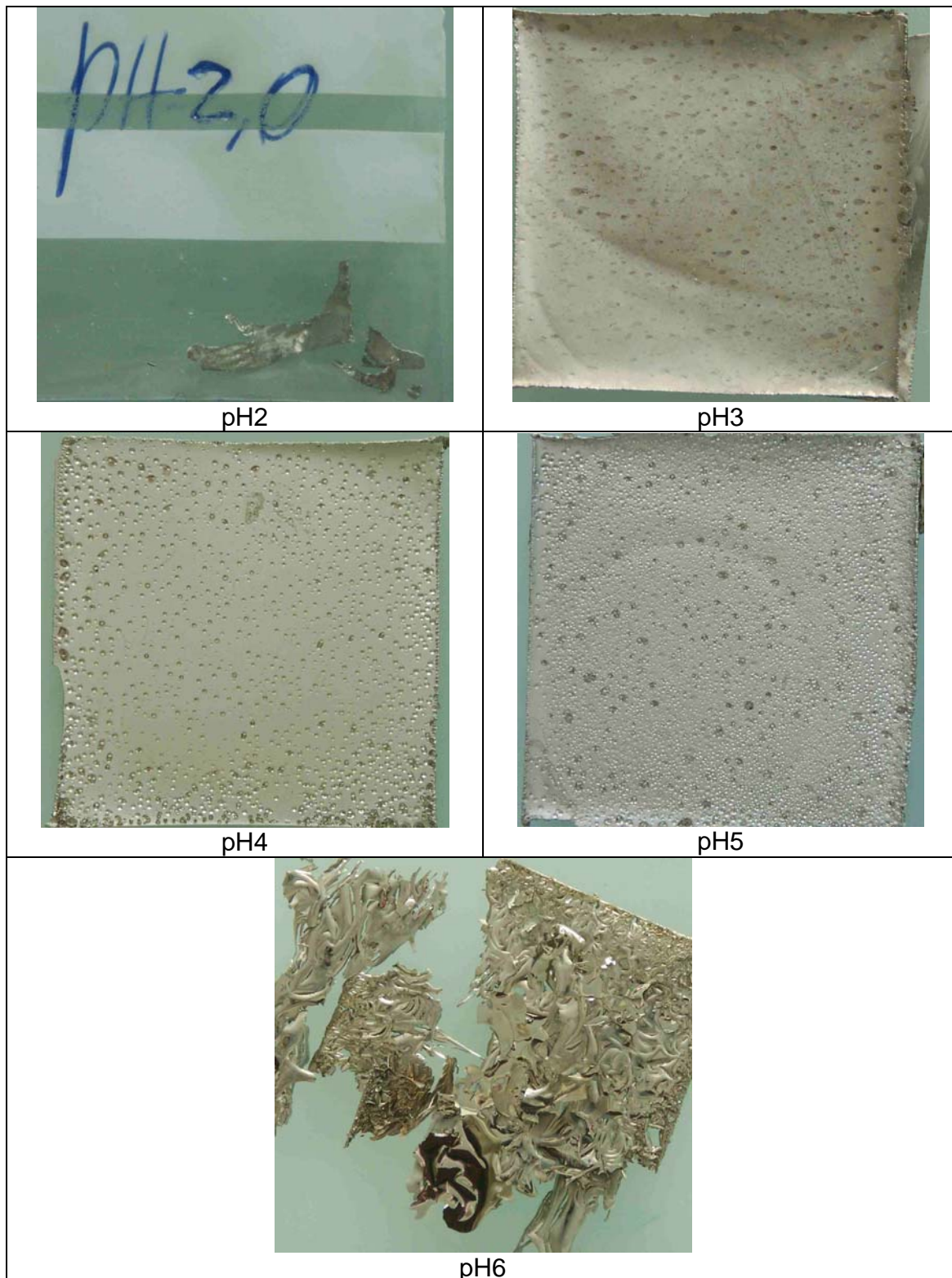


Figura 53 - Morfologia dos depósitos de níquel obtidos em diferentes pH's, 250 A/m<sup>2</sup>, 50°C, 20g/L de ácido bórico e 60g/L de Ni<sup>2+</sup>.

### 5.8.3 Eficiência de corrente em função da concentração de ácido bórico.

Ácido bórico é um importante componente em um banho comercial de eletroobtenção de níquel [98]. Além de ser barato e não volátil não traz problemas adicionais quanto à contaminação [106]. Outro fato importante é que o ácido bórico previne a formação de hidróxido de níquel devido ao aumento de pH junto ao cátodo. Entre os possíveis mecanismos relacionados ao efeito que o ácido bórico exerce é que este atua como um tampão, sendo comprovado que o pH na superfície do cátodo é menor na sua presença. Outro possível mecanismo é que o ácido bórico forma um complexo fraco com o níquel, o borato de níquel  $Ni(H_2BO_3)_2$ , que atuaria como um catalisador homogêneo reduzindo o sobre-potencial para a deposição do níquel [107].

A Figura 54 apresenta os resultados obtidos para a eficiência de corrente em função da concentração de ácido bórico. Observa-se que a eficiência de corrente permanece praticamente constante para todas as concentrações de ácido bórico testadas. No entanto a eficiência de corrente obtida com a adição de 30 g/L apresenta um valor um pouco mais alto que as demais. Esta concentração está dentro da faixa de concentração sugerida pela literatura para a produção de depósitos de níquel, quando é utilizado um banho de sulfamato ou níquel watts. Para ambos os banhos a concentração sugerida fica entre 30-45 g/L [98]. A Figura 55 apresenta a morfologia dos depósitos obtidos com diferentes concentrações de ácido bórico, pode-se observar que a qualidade dos depósitos obtidos com 20, 30 e 40 g/L são praticamente iguais quanto a morfologia e ductilidade, já os obtidos com 5 e 10 g/L são muito frágeis.

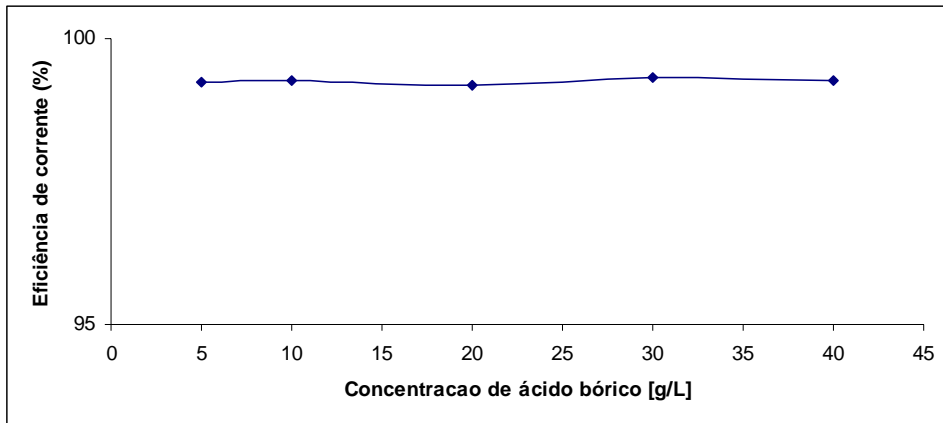


Figura 54 - Eficiência de corrente em função da concentração de ácido bórico.

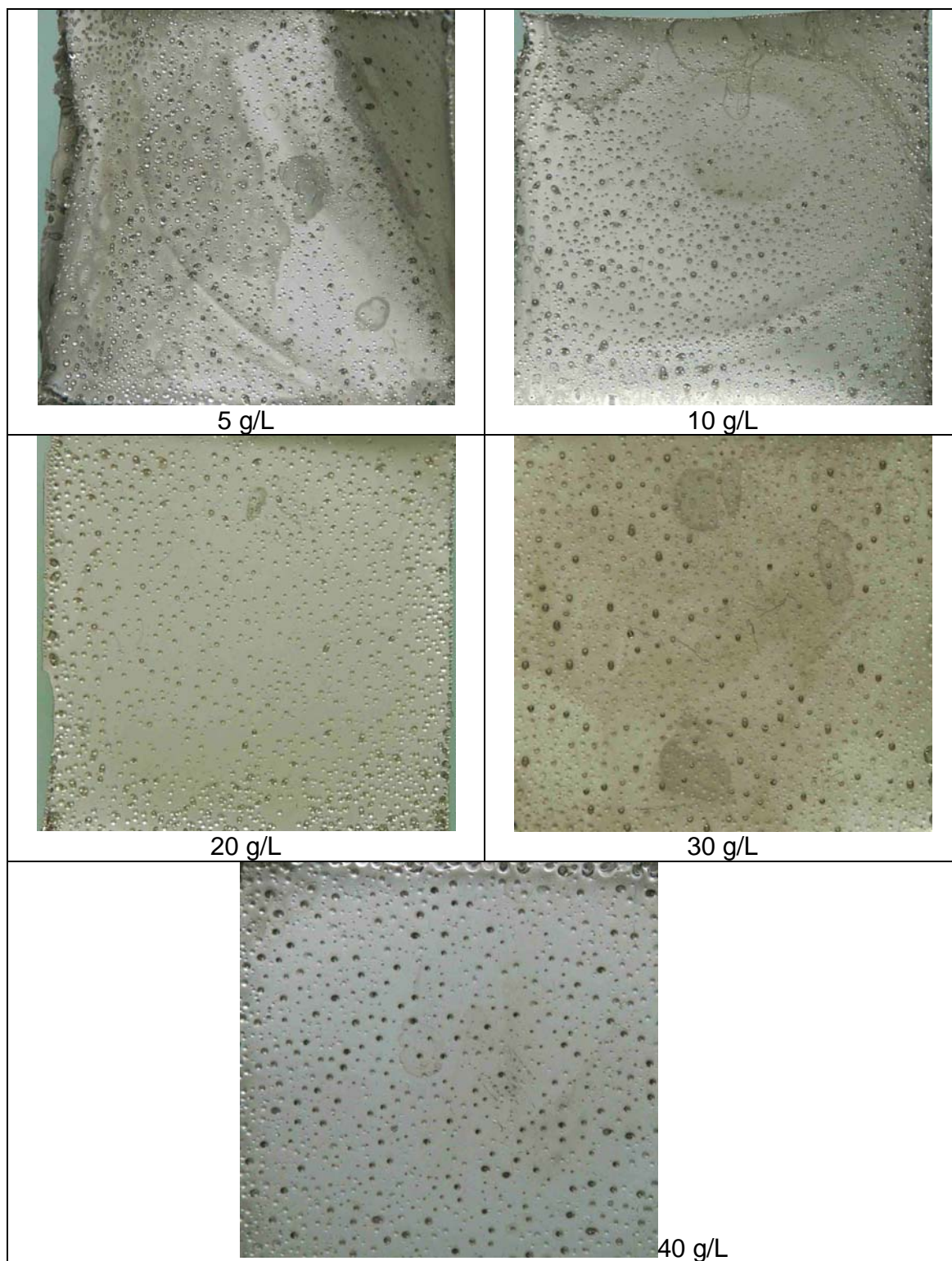


Figura 55 - Morfologia dos depósitos de níquel obtidos com diferentes concentrações de ácido bórico, pH 4, 250 A/m<sup>2</sup>, 50°C e 60g/L de Ni<sup>2+</sup>.

#### 5.8.4 Eficiência de corrente em função da densidade de corrente.

Nesta etapa depósitos foram obtidos usando diferentes densidades de corrente com o objetivo de verificar a influência da densidade de corrente na eficiência de corrente, bem como nas propriedades mecânicas e no aspecto visual. A Figura 56 demonstra que a eficiência de corrente permanece praticamente constante quando se varia a densidade de corrente, no entanto o valor mais alto é referente à densidade de corrente de 250 A/m<sup>2</sup>. Este valor também foi utilizado em diferentes trabalhos onde níquel é recuperado de diferentes tipos de baterias e resíduos [71, 109, 110] bem como na deposição de cobalto e ligas de Ni-Co [111, 112].

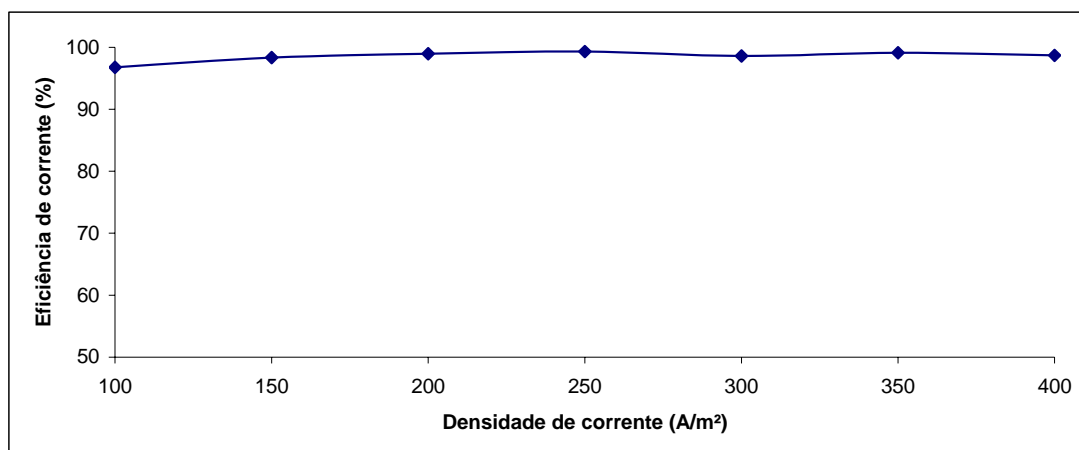


Figura 56 - Eficiência de corrente em função da densidade de corrente para uma solução com 30 g/L de ácido bórico, pH 4 e 50°C.

A Figura 57 apresenta os valores referentes ao consumo específico de energia para os depósitos de níquel. Pode-se observar que apesar da eficiência de corrente permanecer praticamente constante (Figura 56) o consumo específico aumenta com o aumento da densidade de corrente visto que a voltagem aplicada à célula também aumenta com o acréscimo na densidade de corrente.

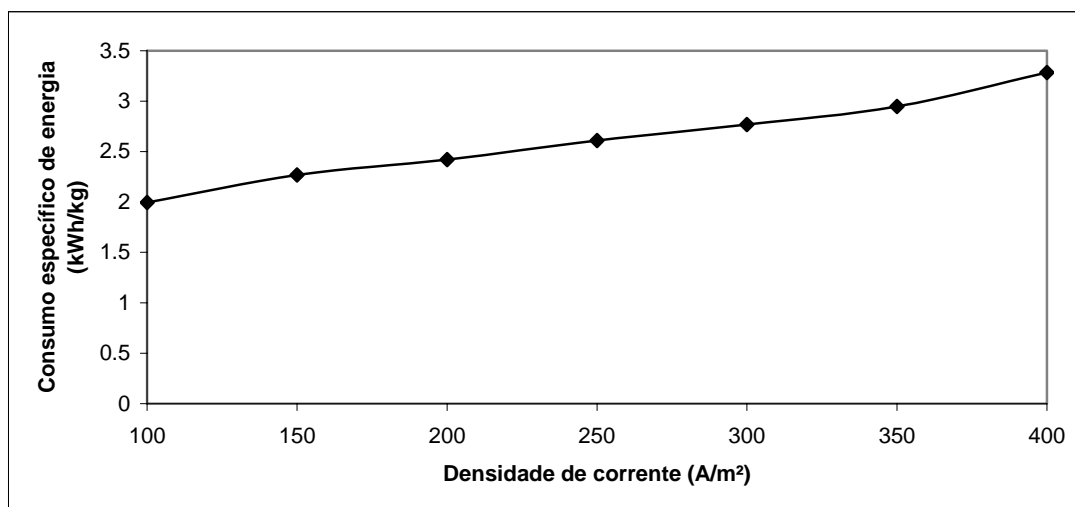


Figura 57 - Consumo específico de energia em função da densidade de corrente para os depósitos de níquel.

A Figura 58 apresenta a morfologia dos depósitos obtidos com diferentes densidades de corrente, pode-se observar a ótima aparência do depósito obtido em 250 A/m<sup>2</sup>. Esta melhoria na aparência deste depósito é devido a modificações na célula de eletroobtenção que possibilitaram um aumento na agitação, este aumento de agitação removeu as bolhas de hidrogênio formadas sobre o cátodo. A diferença ocasionada devido ao aumento na agitação fica explícita quando se compara este depósito com o da Figura 55 (30 g/L) o qual foi obtido utilizando o sistema antigo de alimentação, pela parte inferior da célula como indicado na Figura 15. Também foram realizados testes com densidade de corrente de 100 e 150 A/m<sup>2</sup>, no entanto devido a baixa qualidade apresentada pelos mesmos sua morfologia não foi apresentada. No caso do depósito obtido com 100 A/m<sup>2</sup>, este ficou aderido fortemente ao cátodo não sendo possível a sua remoção.

Com o objetivo de investigar se o depósito obtido com 250 A/m<sup>2</sup> apresentava algum tipo de porosidade, foram obtidas algumas micrografias no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Pode-se observar nas Figura 59 e Figura 60 diferentes magnificações do depósito. Nestas observa um depósito homogêneo e compacto formado por partículas esféricas. Esta morfologia é muito próxima a obtido por outros pesquisadores utilizando condições muito próximas a utilizada neste trabalho [100,111].



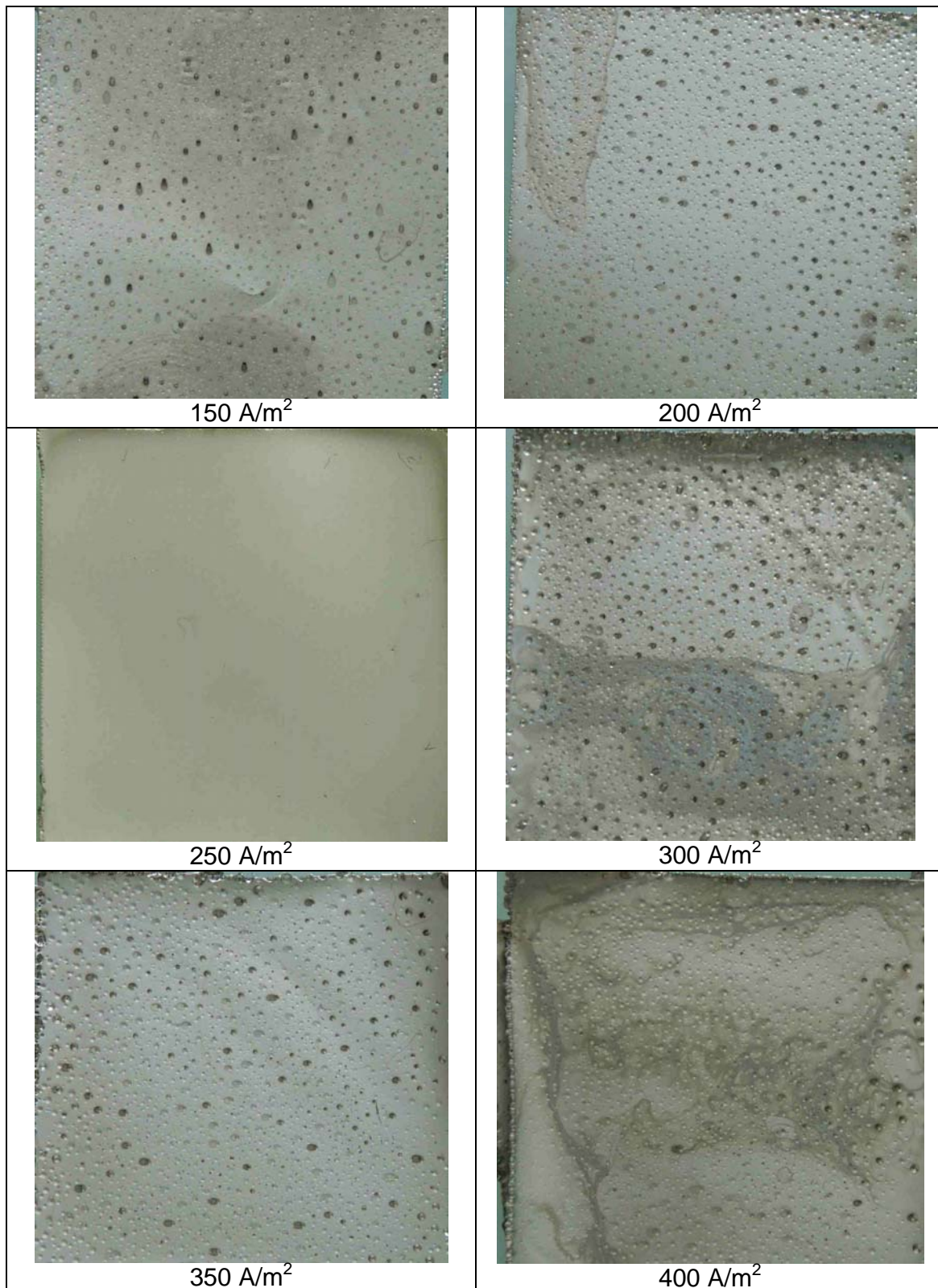


Figura 58 - Morfologia dos depósitos de níquel obtidos em diferentes densidades de corrente, pH 4, 50°C, 30g/L de ácido bórico e 60g/L de Ni<sup>2+</sup>.

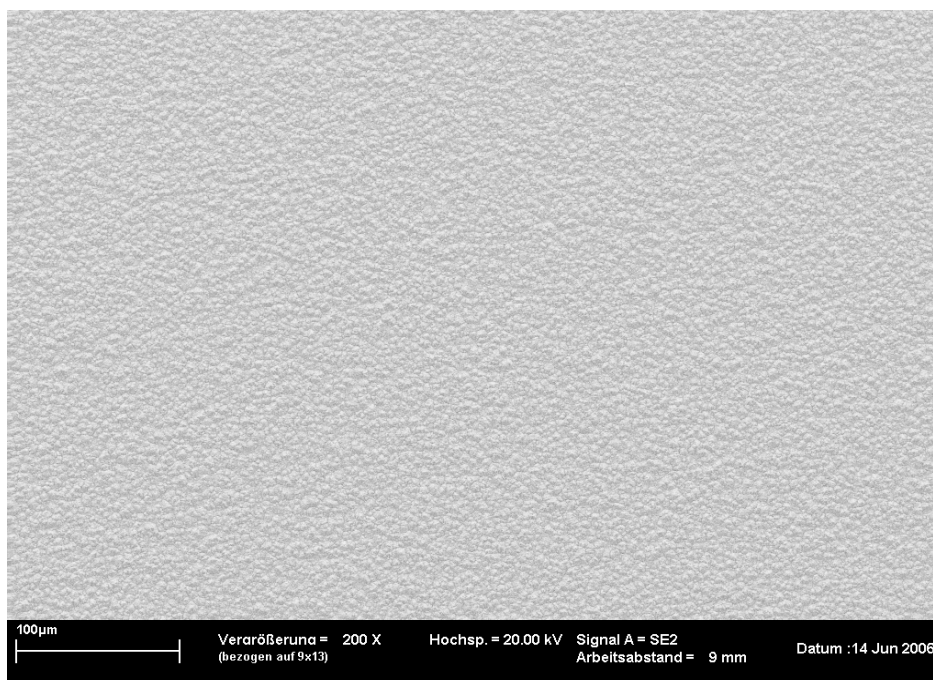


Figura 59 - Micrografia do depósito de níquel, obtido com densidade de corrente igual a  $250 \text{ A/m}^2$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 30 g/L de ácido bórico e pH 4.

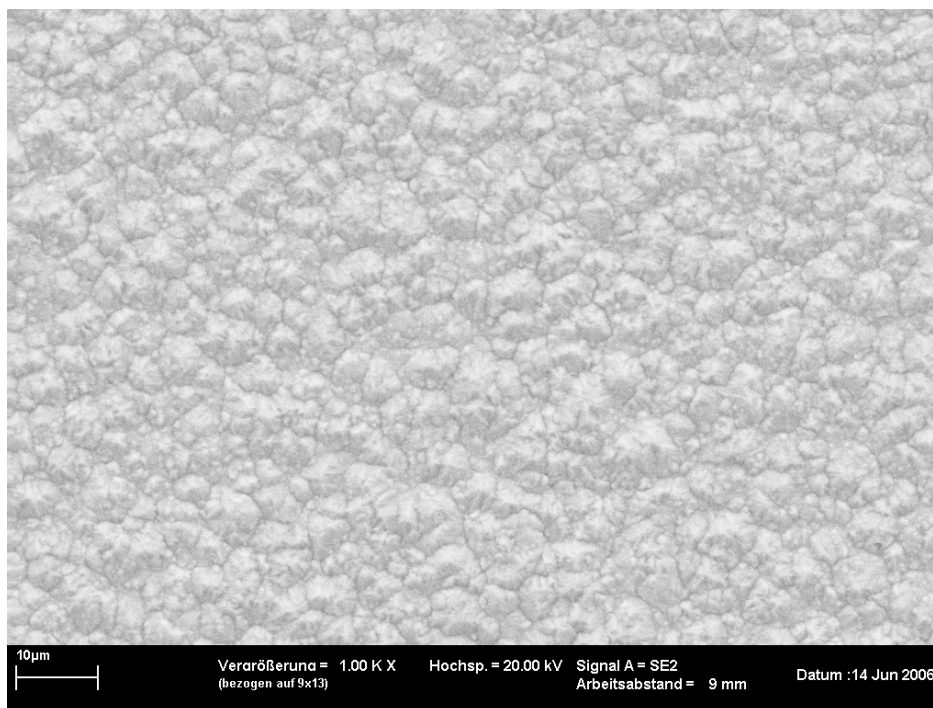


Figura 60 - Micrografia do depósito de níquel, obtido com densidade de corrente igual a  $250 \text{ A/m}^2$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 30 g/L de ácido bórico e pH 4.



## 5.9 Eletroobtenção de ligas níquel / cobalto

A Figura 61 e a Figura 62 apresentam os resultados obtidos na eletroobtenção de ligas Ni-Co. Os testes foram realizados utilizando-se uma solução com concentração de 60 g/L de  $\text{Ni}^{2+}$  e 10 g/L de  $\text{Co}^{2+}$ , concentrações estas que seguem a relação entre estes elementos, próximas às encontradas nas baterias de NiMH.

A Figura 61 apresenta a variação de composição dos depósitos obtidos em diferentes densidades de corrente. Observa-se que a concentração de cobalto aumenta até a densidade de  $102,5 \text{ A/m}^2$ , onde é obtida a concentração máxima igual a 73,27 %, após este valor a concentração de cobalto diminui chegando a seu valor mais baixo igual a 53,33 %, para a densidade de corrente de  $400 \text{ A/m}^2$ .

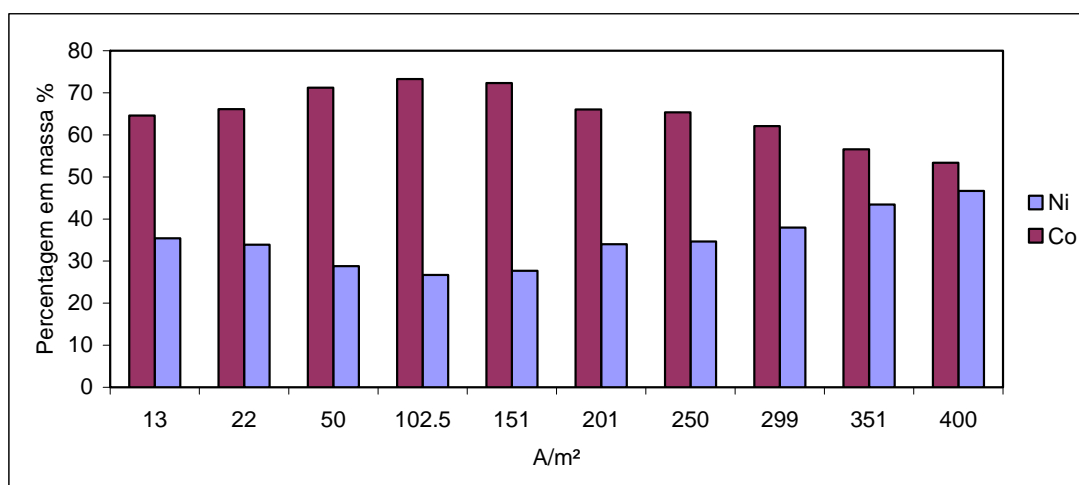


Figura 61 - Variação da composição da liga em função da densidade de corrente. (ác. bórico 30g/L, 50 °C, pH 4)

Este comportamento anômalo do cobalto também é observado quando uma solução de sulfamato de níquel  $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e cobalto  $\text{Co}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$  é utilizada [98]. Resultados semelhantes também ocorrem quando um banho de cloretos ou sulfatos é utilizado [113, 114].

Estes resultados revelam um fato curioso, pois o metal menos nobre, o cobalto, se depositou preferencialmente em relação ao níquel, o mais nobre. Como pode ser observada a quantidade de cobalto é superior a concentração de

níquel em todos os depósitos. Esta deposição anômala ocorre apesar da concentração de cobalto (10 g/L) ser bem menor que a concentração de níquel (60 g/L) no eletrólito [109, 113 -117].

A Figura 62 apresenta o comportamento da eficiência de corrente em função da densidade de corrente aplicada. Pode-se observar que a eficiência de corrente permanece praticamente constante no intervalo entre 50 e 400  $A/m^2$ , chegando a um valor máximo igual a 99,44% para a densidade de corrente de 150  $A/m^2$ . Valores de eficiência de corrente acima de 99% também foram obtidos por diferentes pesquisadores [111, 109, 113]. Valores elevados de eficiência de corrente também são obtidos quando somente cobalto é depositado [98, 118 - 120].

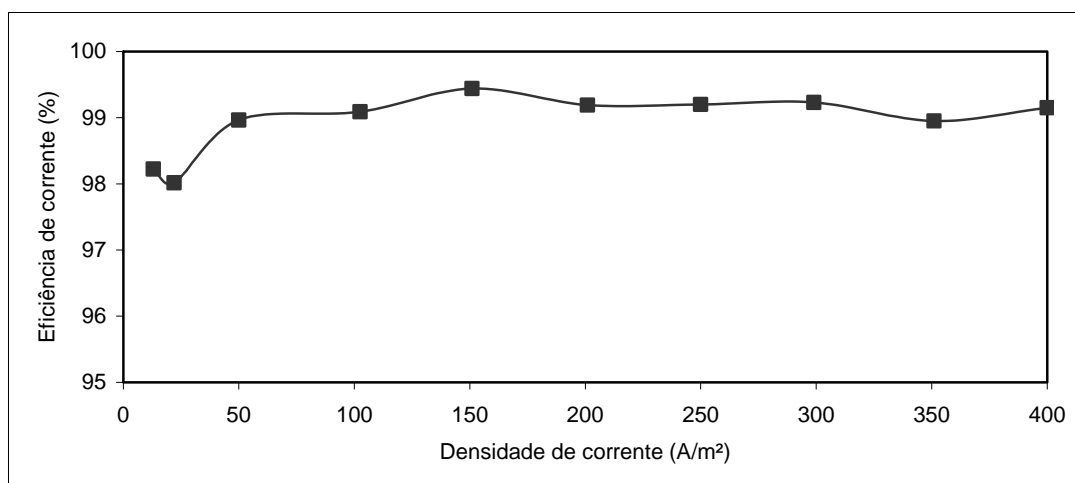


Figura 62 - Eficiência de corrente obtida na deposição das ligas em função da densidade de corrente aplicada.

A Figura 63 demonstra o consumo específico de energia em função da densidade de corrente. Pode-se observar que o consumo específico aumenta com o aumento da densidade de corrente. Quando comparamos estes valores com os encontrados na literatura, observamos que o sistema utilizado apresenta valores bastante baixos de consumo específico o que demonstra a ótima eficiência apresentada pelo sistema [111, 118]. Também se pode observar que não existe uma correlação direta entre eficiência de corrente e consumo específico.

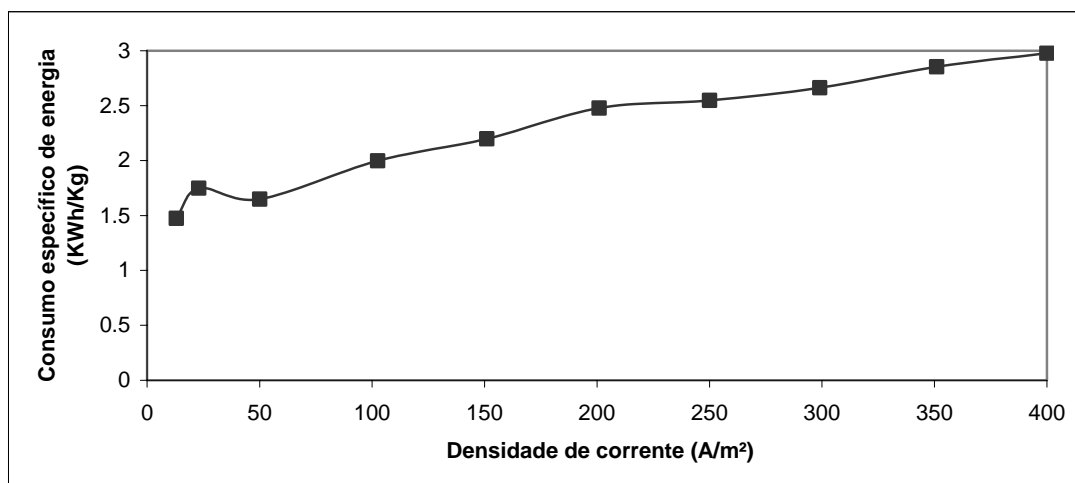


Figura 63 - Consumo específico de energia em função da densidade de corrente para os depósitos formados por ligas níquel-cobalto.

A Figura 64, Figura 65, Figura 66 e Figura 67, apresentam algumas micrografias para os depósitos obtidos com densidade de corrente de 150 e 250 A/m<sup>2</sup>. Nestas micrografias pode-se observar que o aumento na densidade de corrente acarreta em mudanças na microestrutura dos depósitos.

Quando se compara o depósito de níquel, mostrado na Figura 60 Página 114, com o depósito de Ni-Co mostrado na Figura 67, (sendo que ambos foram obtidos utilizando-se os mesmos parâmetros processuais) observa-se uma mudança na morfologia destes depósitos. O depósito de níquel apresenta uma estrutura globular que resultou em um depósito de ótima qualidade como mostrado na Figura 58 (250 A/m<sup>2</sup>). Já o depósito da Figura 67 apresenta uma estrutura acicular que formou um depósito mais tensionado como pode ser observado na Figura 69.

A Figura 64 e a Figura 66 apresentam a morfologia de um depósito de Ni-Co obtido com uma densidade de corrente um pouco mais baixa (150 A/m<sup>2</sup>). Este depósito apresenta uma morfologia intermediária entre o depósito de níquel que é globular, e o formato acicular do Ni-Co, depositado a 250 A/m<sup>2</sup>. Estes resultados estão coerentes com os encontrados na literatura para a deposição de ligas Ni-Co.

Segundo estes trabalhos, o aumento da concentração de Co no depósito faz com que a morfologia mude de globular para depósitos com baixa concentração de Co para acicular para os depósitos com alta concentração de Co [116, 117].

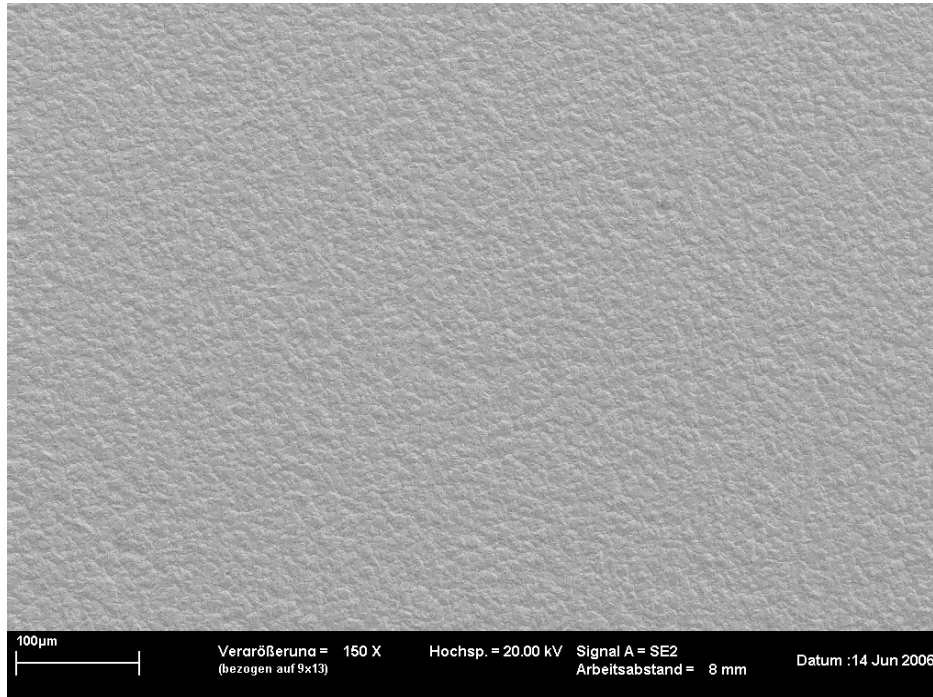


Figura 64 - Micrografia do depósito de Ni-Co obtido com densidade de corrente igual a  $150 \text{ A/m}^2$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 30 g/L de ácido bórico e pH 4.

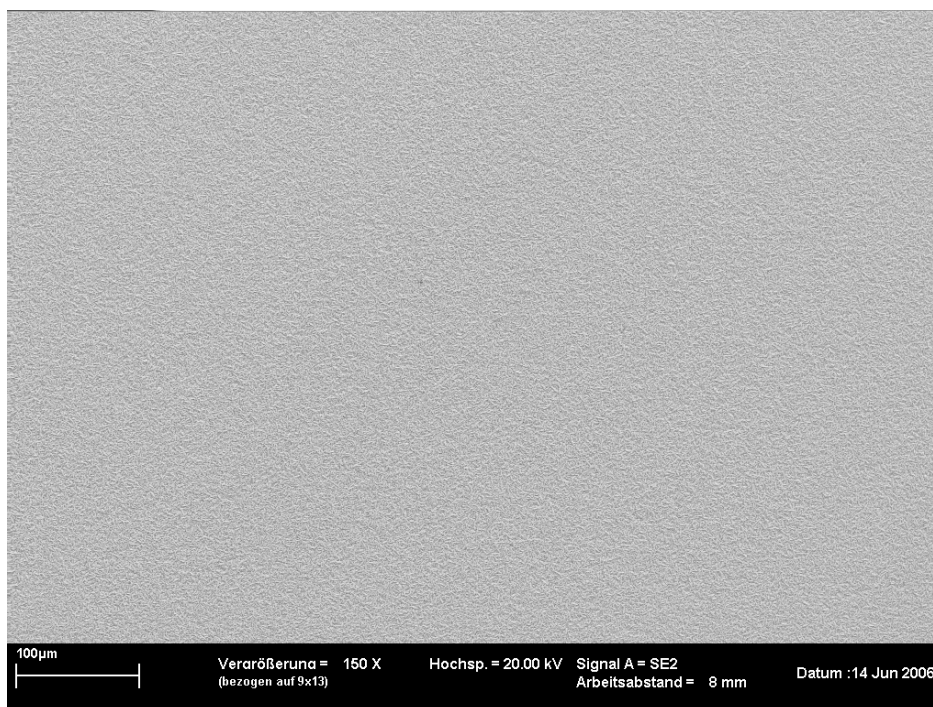


Figura 65 - Micrografia do depósito de Ni-Co obtido com densidade de corrente igual a  $250 \text{ A/m}^2$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 30 g/L de ácido bórico e pH 4.

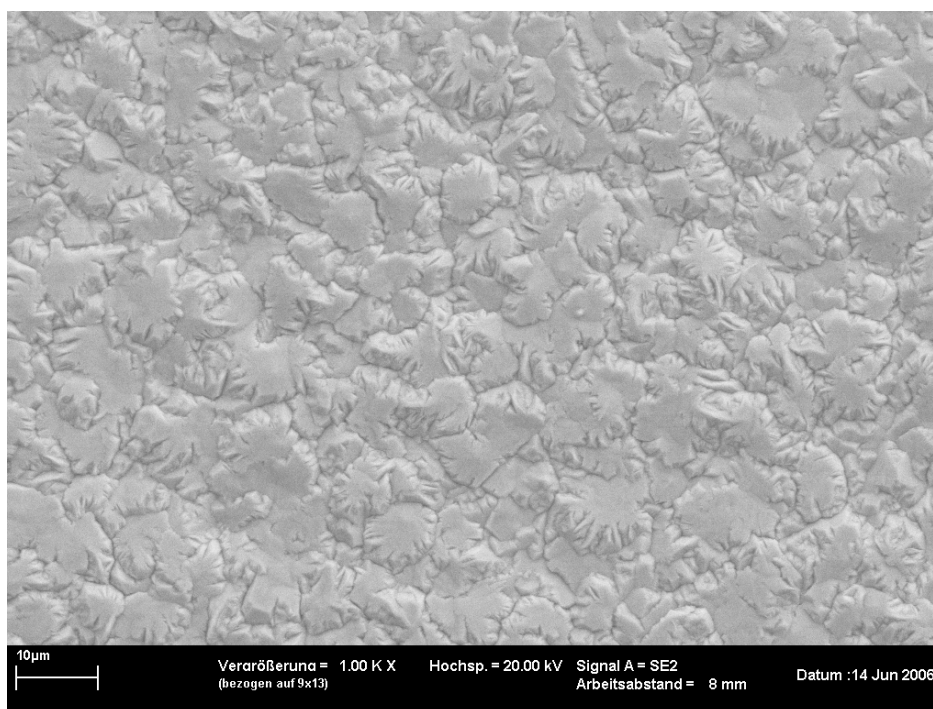


Figura 66 - Micrografia do depósito de Ni-Co obtido com densidade de corrente igual a  $150 \text{ A/m}^2$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 30 g/L de ácido bórico e pH 4.

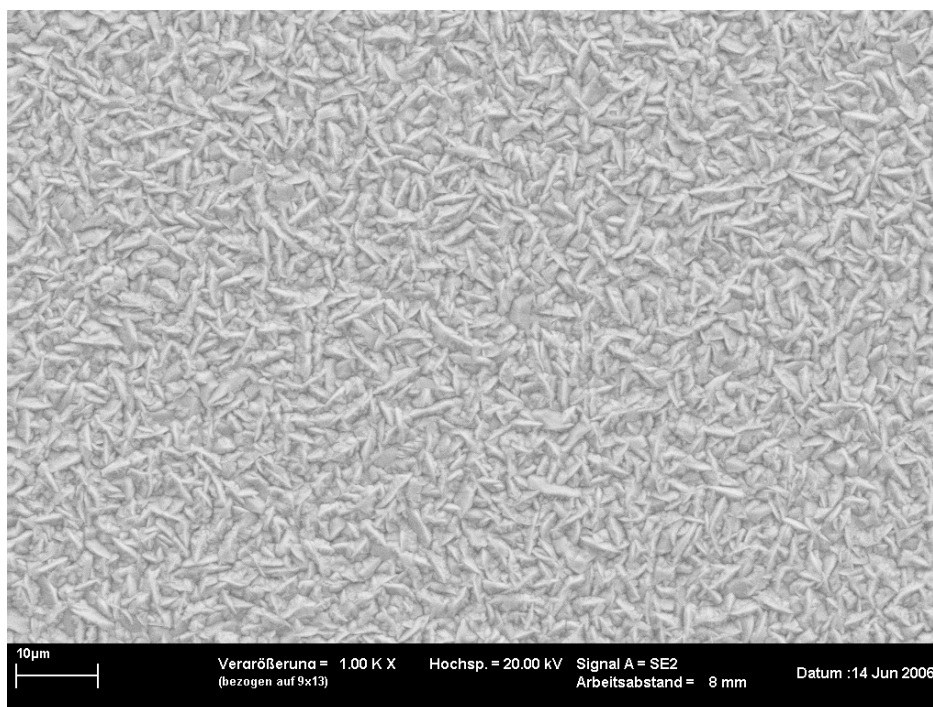


Figura 67 - Micrografia do depósito de Ni-Co obtido com densidade de corrente igual a  $250 \text{ A/m}^2$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $30 \text{ g/L}$  de ácido bórico e pH 4.

Na Figura 68 e na Figura 69 observa-se os depósitos de Ni-Co obtidos em diferentes densidades de corrente. Os obtidos em densidades baixas, até  $50 \text{ A/m}^2$ , não apresentaram uma boa qualidade, bem como os obtidos em densidades acima de  $300 \text{ A/m}^2$ , que são formados por várias camadas sobrepostas.



Figura 68 - Morfologia dos depósitos de Ni-Co obtido em densidades de corrente entre 13 e 150 A/m<sup>2</sup>.



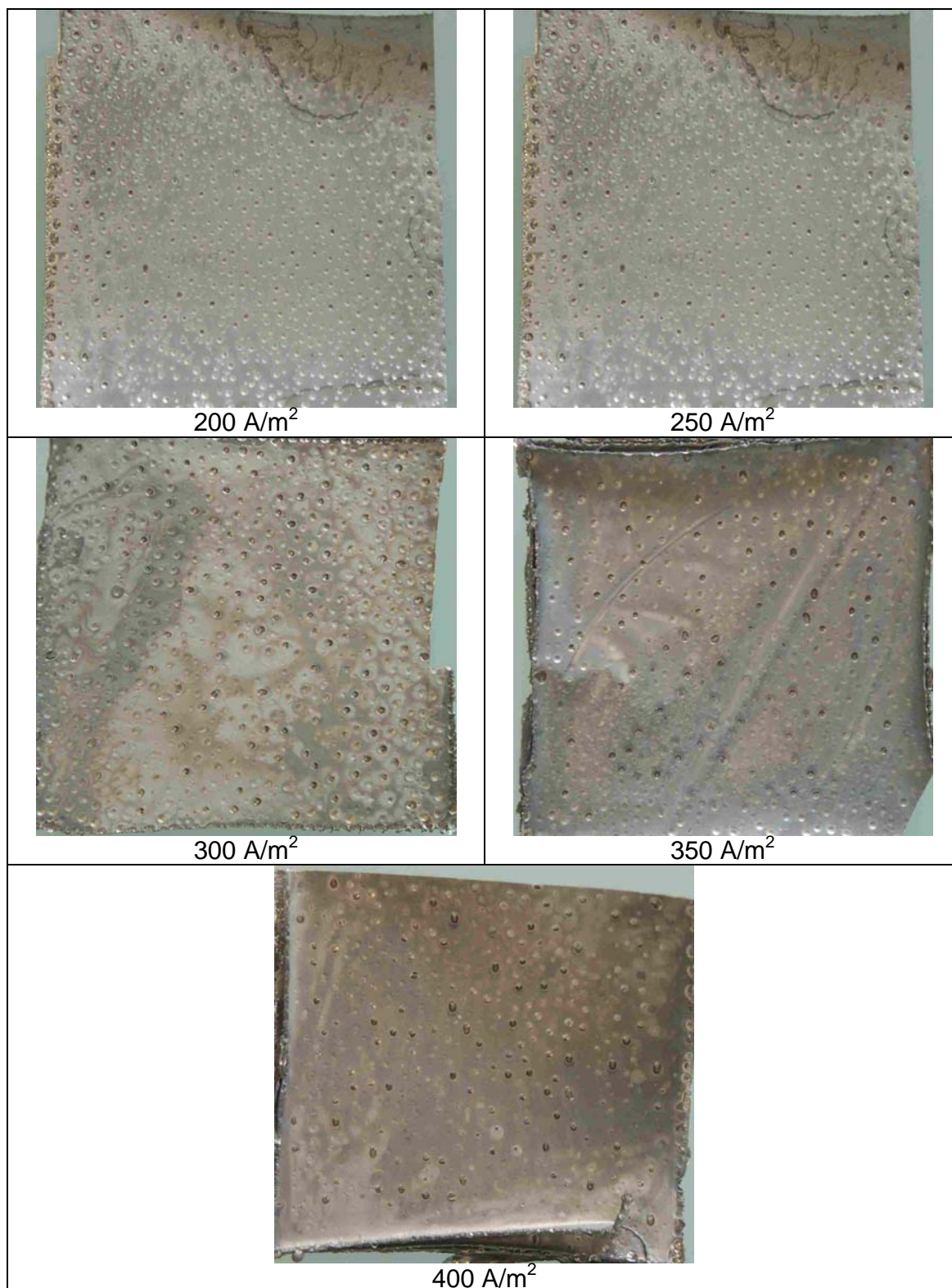


Figura 69 - Morfologia dos depósitos de Ni-Co obtido em densidades de corrente entre 200 e 400 A/m<sup>2</sup>.



### **5.10 Eletroobtenção de soluções sintéticas contendo níquel, cobalto, manganês e zinco.**

Foram realizados testes utilizando soluções sintéticas com relação entre as concentrações próximas às encontradas em soluções reais obtidas através da lixiviação dos eletrodos das baterias de NiMH. Na primeira seqüência de testes foi utilizada uma solução contendo além dos metais de interesse, isto é, níquel e cobalto, metais como zinco e manganês. Com esta solução foram realizados testes utilizando densidades de corrente entre  $0,052 \text{ A/m}^2$  até  $400 \text{ A/m}^2$ . Nestes foi obtido um depósito na forma de um pó escuro que se soltava facilmente do cátodo, sendo assim não foi possível calcular a eficiência de corrente.

Na tentativa de obter um depósito coeso foram realizados novos testes. Desta vez, utilizaram-se as mesmas densidades utilizadas anteriormente, porém em pH 2. Este pH foi selecionado pois, em testes anteriores, utilizando soluções contendo somente níquel, foi observado que os depósitos obtidos em baixos valores de pH apesar de não serem os melhores em relação à eficiência de corrente apresentavam forte adesão ao cátodo. No entanto, esta modificação não resultou em nenhuma melhora quanto à qualidade dos depósitos. Em alguns casos, como quando foi utilizada densidade de corrente de  $250 \text{ A/m}^2$  observou-se a formação de um pó e de um pequeno depósito metálico.

Também foram realizados testes com densidades de corrente de  $1000 \text{ A/m}^2$  e  $2000 \text{ A/m}^2$ . Nestes casos se observou a deposição de um pó de coloração esverdeada possivelmente formada por hidróxido de níquel. Este fato provavelmente ocorre devido a reação de redução de íons hidrogênio que ocasiona o aumento de pH junto ao cátodo devido a redução na concentração dos íons hidrogênio o que resulta na precipitação de hidróxido de níquel junto ao cátodo [106, 107, 121, 122]. No entanto em nenhuma das condições testadas foi possível obter um depósito coeso preso ao cátodo, sendo assim os resultados quanto a eficiência de corrente não puderam ser apresentados.

### **5.10.1 Efeito da presença de manganês e zinco na eletroobtenção de soluções sintéticas contendo níquel e cobalto.**

Como não foi possível obter um depósito coeso utilizando a solução descrita anteriormente, foi então realizada uma nova série de testes. Nestes, primeiramente foi utilizada uma solução sem manganês, objetivando investigar qual o seu efeito sobre a qualidade do depósito obtido. A concentração dos demais metais foi mantida a mesma da seqüência anterior. Nestes testes, apesar de utilizar os mais diversos valores de pH, densidade de corrente, temperatura e concentração de ácido bórico, novamente não foi possível obter um depósito coeso, independente das condições experimentais utilizadas.

Desta forma foi preparada uma nova solução a qual não continha zinco com o objetivo de investigar o seu efeito sobre a qualidade dos depósitos obtidos. A concentração dos outros metais foi mantida a mesma. Com esta solução foi possível obter depósitos com boa aparência visual. Em relação a ductilidade estes se mostraram um pouco mais quebradiços que os obtidos com soluções contendo somente níquel e cobalto. Como pode ser observado na Figura 70 e na Figura 71, o aumento da densidade de corrente ocasiona uma diminuição da qualidade dos depósitos. Desta forma obtém-se um importante indício de que o zinco degrada fortemente a qualidade do depósito. A Figura 72 apresenta um depósito obtido com uma solução contendo zinco e manganês além de níquel e cobalto. Nesta figura podemos observar a presença de áreas de coloração negra que provavelmente estão associadas à presença de zinco [98].

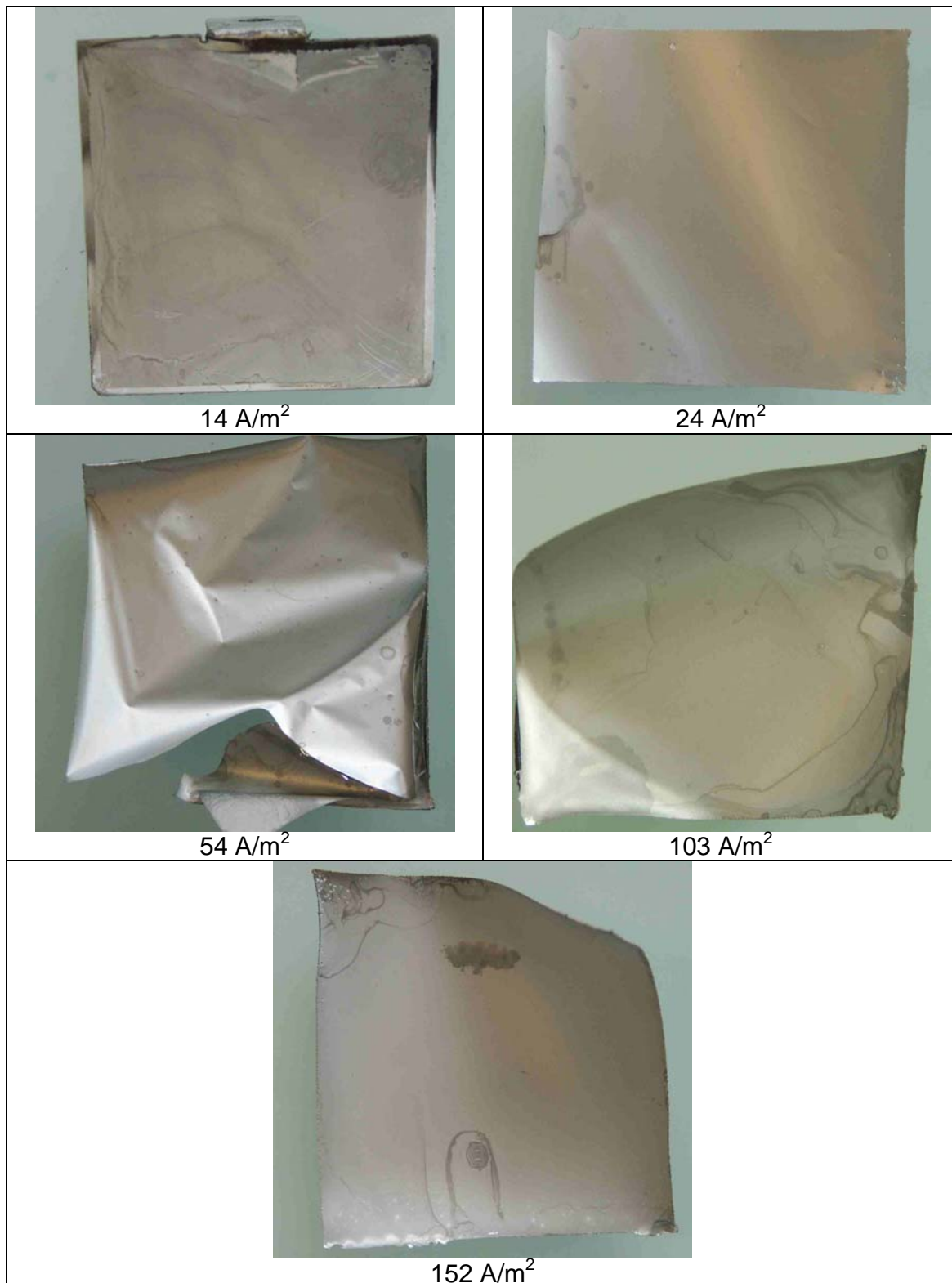


Figura 70 – Morfologia dos depósitos obtidos a partir de uma solução contendo Ni, Co e Mn em densidade de corrente entre 14 e 152  $A/m^2$ .

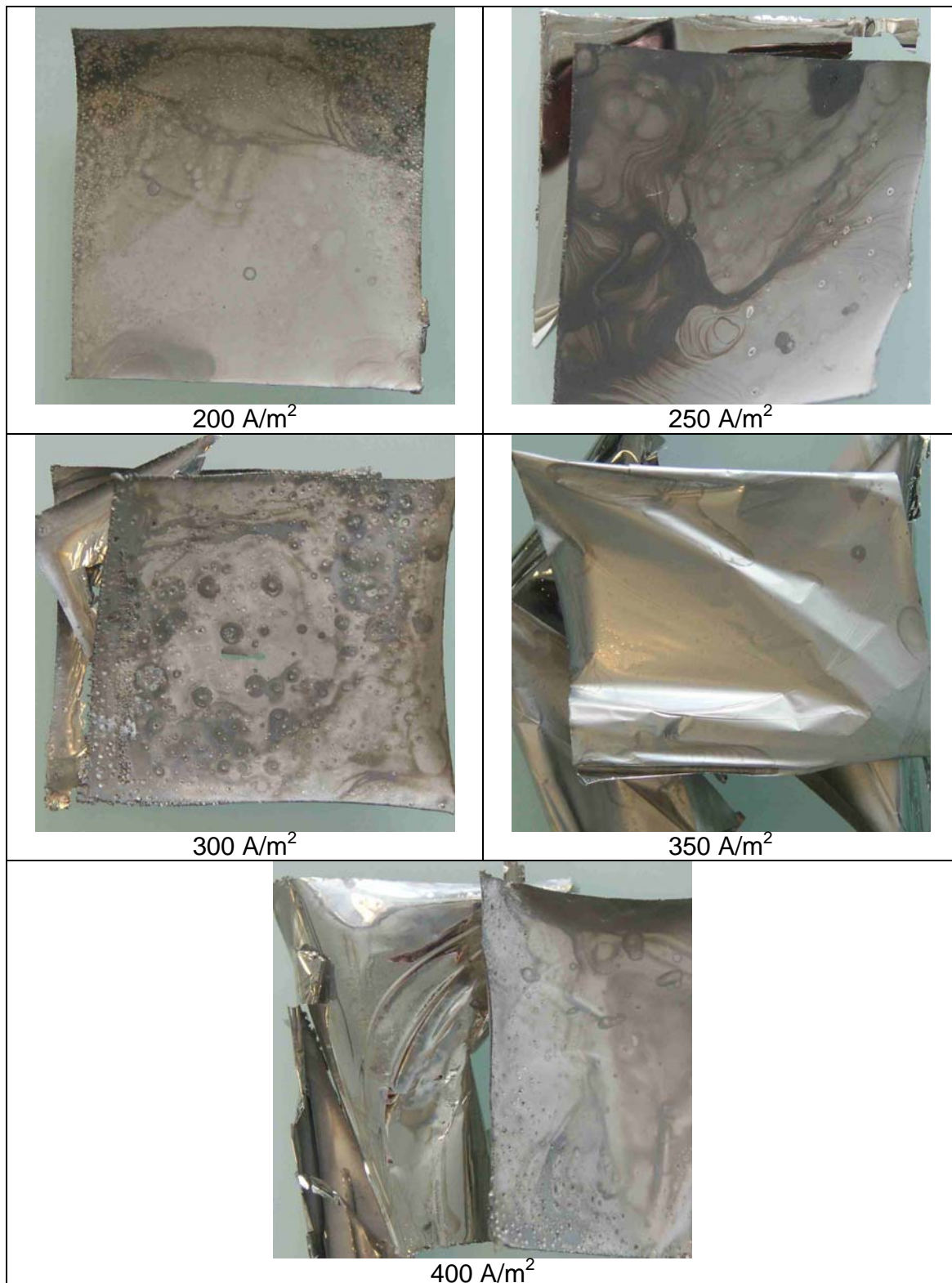


Figura 71 - Morfologia dos depósitos obtidos a partir de um a solução contendo Ni, Co e Mn em densidade de corrente entre 200 e 400 A/m<sup>2</sup>



Figura 72 – Morfologia de um depósito obtido a partir de uma solução contendo Ni, Co, Mn e Zn.

A Figura 73 apresenta a caracterização realizada através de análise química dos depósitos obtidos em diferentes densidades de corrente. Pode-se facilmente observar que a adição de manganês à solução causa uma modificação quanto à composição dos depósitos quando comparado com os obtidos com a solução contendo somente níquel e cobalto da Figura 61. Na Figura 73 não é observado uma tendência definida quanto a relação da densidade de corrente com a composição do depósito. Um dado muito importante observado é que o manganês não se depositou em toda a faixa de densidade de corrente estudada. Desta forma a separação do manganês a solução se torna de importância secundária quanto à recuperação dos metais nobres, visto que é possível recuperar os mesmos deixando o manganês em solução.

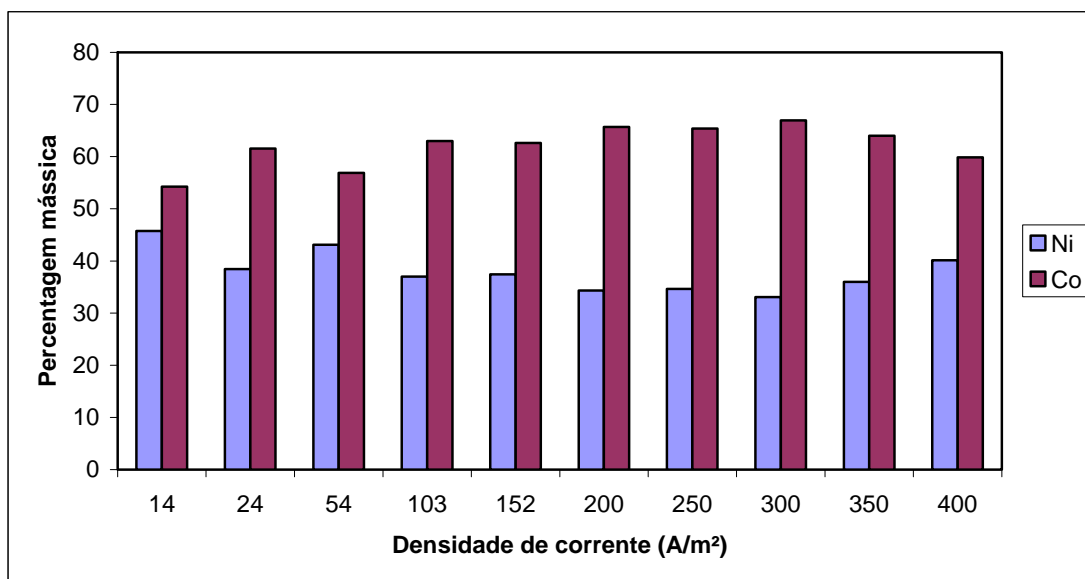


Figura 73 - Teste utilizando solução sintética contendo níquel, cobalto e manganês.

Resultado semelhante foi encontrado por Lupi e Pilone [109], que relatam que o manganês não se depositou em testes que utilizavam um eletrólito com concentração de 70 g/L de Níquel, 7 g/l de cobalto e 1 g/L de manganês na forma de sulfatos, densidade de corrente de 250 A/m<sup>2</sup> e pH 4,3 em temperatura de 20, 40 e 50 °C.

No entanto Tzanetakis e Scott [71] utilizando uma solução de cloretos com 5,57 g/l de níquel, 0,57 g/l de cobalto e 0,22 g/L de manganês em pH 3 , 22 °C e diferentes densidades de corrente relataram que quando foi utilizado 10 A/m<sup>2</sup> o manganês não se depositou, mas acima deste valor em densidades entre 25 e 100 A/m<sup>2</sup>, foi encontrado 2% de manganês no depósito. Outro fato importante encontrado na literatura é que na tentativa de produzir uma liga de níquel-manganês, quando se utiliza uma solução de sulfato ou sulfamato, somente pequenas quantidades inferiores a 0,5% de manganês foram depositadas [98]. No entanto ligas de Cu-Ni podem ser produzidas com até 10% de manganês [123].

Quando comparamos a Figura 61 Página 115 com a Figura 73 podemos observar que a presença de manganês na solução faz que a concentração de níquel aumente para valores de densidade de corrente abaixo de 250 A/m<sup>2</sup>. Este mesmo efeito foi relatado por Lupi e Pilone [109], segundo estes pesquisadores

esta alteração na composição química do depósito possivelmente se deve a presença de manganês no eletrólito o que influenciaria na cinética de deposição do cobalto, reduzindo a velocidade, no entanto está permanece suficientemente alta fazendo que o cobalto continue a se depositar preferencialmente.

A Figura 74 apresenta os resultados referentes à eficiência de corrente para os depósitos obtidos com uma solução sintética contendo níquel, cobalto e manganês. Pode-se observar que a presença de manganês no eletrólito não traz mudanças significativas quanto à eficiência de corrente para valores de densidade de corrente acima de  $100 \text{ A/m}^2$ , quando comparado com os resultados obtidos na deposição de Ni-Co, apresentados na Figura 61, onde manganês não faz parte do eletrólito.

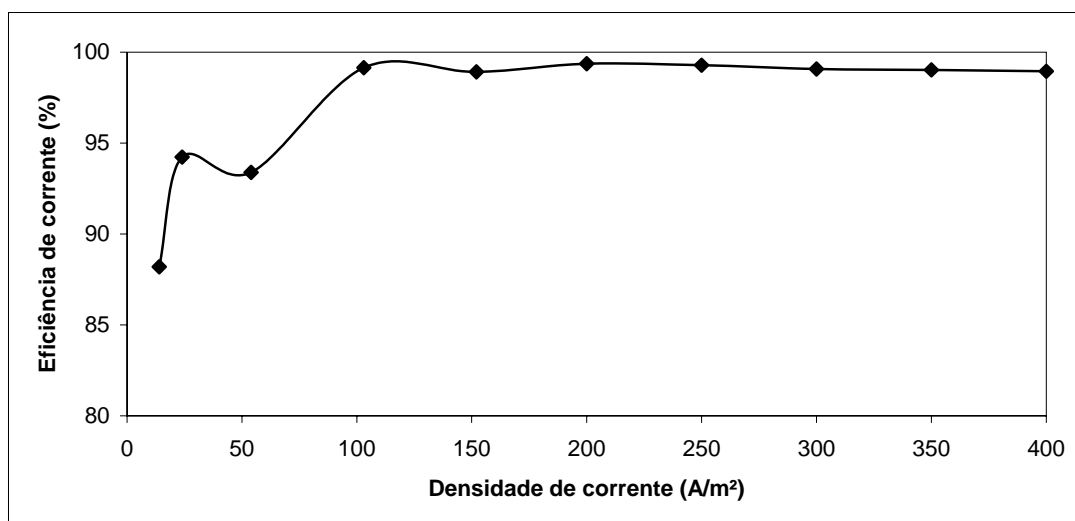


Figura 74 - Eficiência de corrente para os depósitos obtidos com uma solução sintética contendo níquel, cobalto e manganês.

A Figura 75 apresenta os resultados referentes ao consumo específico de energia para os depósitos obtidos com a solução contendo níquel, cobalto e manganês. Como esperado quanto maior a densidade de corrente aplicada maior a voltagem da célula e conseqüentemente maior o consumo específico de energia.

Quando se compara estes valores com os previamente calculados para os depósitos obtidos com uma solução contendo somente níquel ou níquel e cobalto

observa-se que o consumo específico diminui. Este fato se dá devido ao aumento na concentração total dos metais presentes.

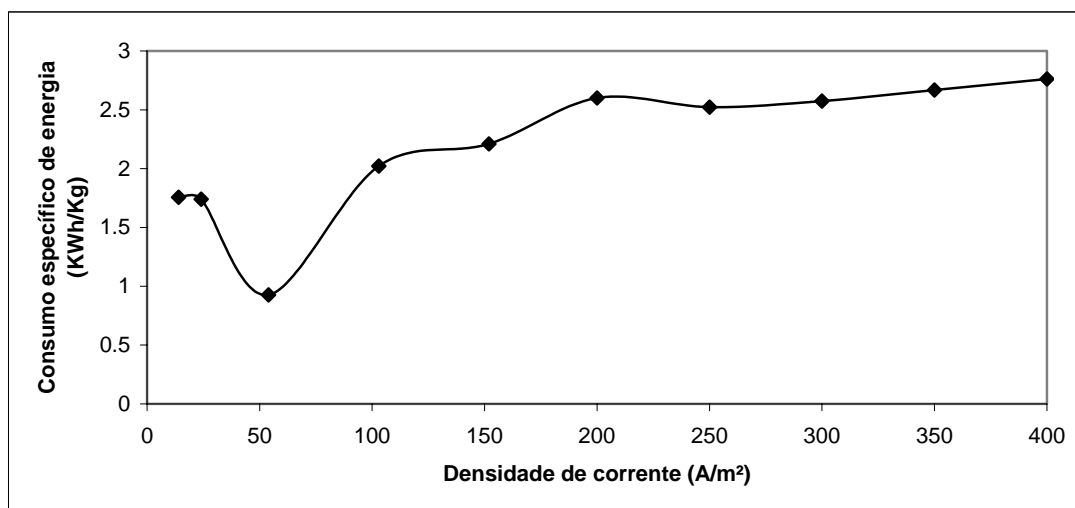


Figura 75 - Consumo específico de energia em função da densidade de corrente para os depósitos formados.

### 5.11 Eletroobtenção de uma solução sintética contendo níquel, cobalto, manganês, zinco e ferro.

Com o objetivo de investigar o efeito que o ferro, presente na composição dos eletrodos das baterias, pode ter na eletroobtenção de Ni-Co um novo teste foi realizado. Este foi realizado utilizando densidades de corrente de 250 A/m<sup>2</sup>, pH 4, 50 °C e 30 g/L de ácido bórico.

Como esperado, devido à presença de zinco na solução, o depósito formado apresentou péssima qualidade. A Figura 76 apresenta uma micrografia do mesmo. Observa-se que o depósito é constituído por várias lâminas. Neste depósito foi realizada uma análise química por microsonda (EDS) cujo resultado é apresentado pela Tabela 8. Os resultados indicam que mais de 85 % do depósito é constituído de níquel e cobalto. Também se pode observar que a deposição continua tendo um caráter anômalo, pois, apesar de a porcentagem mássica de cobalto na solução ser igual a 8,35% e a de níquel igual a 83,5% no depósito a



porcentagem do cobalto praticamente dobra alcançando 16,5 %, enquanto a de níquel se reduz a 68,9%.

Também foi detectada a presença de outros elementos como carbono, provavelmente associado com alguma contaminação ocorrida no momento da preparação da amostra e enxofre que possivelmente é resultante do fato de a amostra não ter sido lavada após ser retirada do banho. Também foi detectada a presença de oxigênio que pode estar relacionado a formação de hidróxidos junto ao depósito. Assim estes resultados fornecem uma importante informação quanto à composição do depósito. Apesar de a solução utilizada possuir composição química muito próxima das soluções obtidas na lixiviação de baterias sem nenhum tratamento preliminar o depósito obtido é constituído basicamente por níquel e cobalto.

Tabela 8 - Composição química do depósito obtido por EDS.

Elemento	Composição química (%)
C	1,5
O	2,07
S	0,11
Mn	5,02
Fe	0,83
Co	16,51
Ni	68,94
Zn	5,02

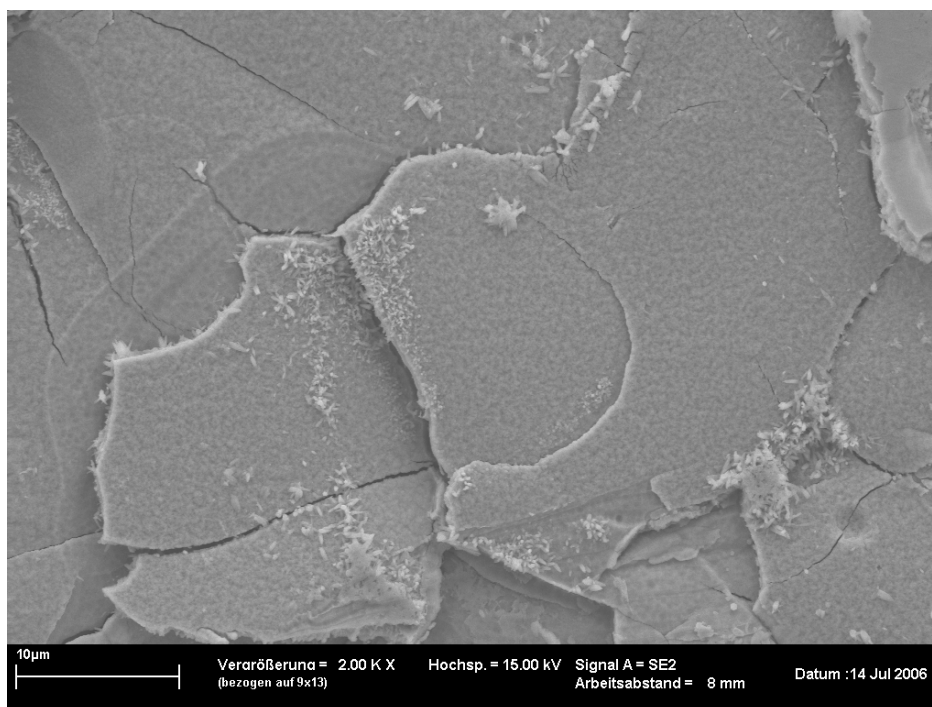


Figura 76 – Micrografia de um depósito obtido utilizando-se um eletrólito contendo Ni, Co, Mn, Zn e Fe.

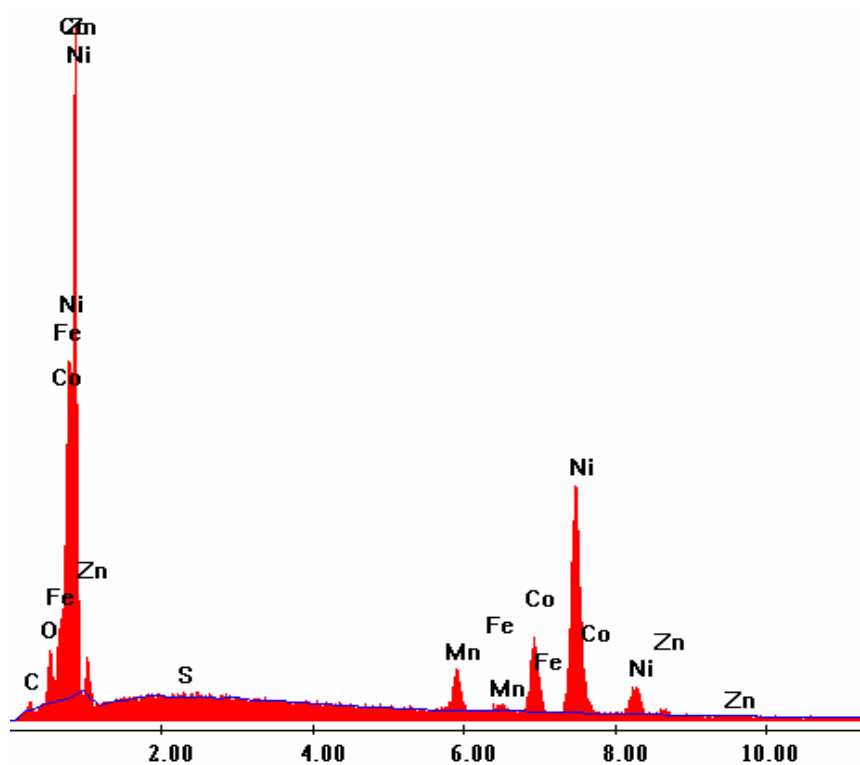


Figura 77 – Espectro de EDS do depósito obtido a partir de uma solução sintética contendo níquel, cobalto, manganês, zinco e ferro.

### 5.11.1 Teste de eletroobtenção com solução real purificada.

Após a realização dos diferentes testes utilizando soluções sintéticas, mostrados anteriormente, que visavam a determinação das condições ideais para eletrodeposição, foram realizados novos testes utilizando uma solução obtida através da lixiviação de baterias. A lixiviação ocorreu utilizando-se uma relação sólido/líquido igual a 1/20. A solução foi preparada utilizando ácido sulfúrico 2M, sob agitação a 90°C por 4 horas.

Antes da eletroobtenção, foi realizada a remoção das terras raras, do ferro e a remoção parcial do zinco através de precipitação em diferentes pH's. A solução resultante da etapa de lixiviação apresentou pH em torno de zero. Após a elevação do pH até 1,2 através da adição de soda cáustica (5 M) as terras raras foram removidas como sulfatos. Então após a solução ser filtrada o pH foi elevado até 6 e mantido sob agitação por 18 horas. Após este período o pH que se reduzira a 4,6 foi elevado a 6 novamente e então a solução foi filtrada. Nesta faixa de pH tanto o  $\text{Fe}^{3+}$  quanto o  $\text{Fe}^{2+}$  precipitam. O  $\text{Fe}^{3+}$  em pH 3,5 e o  $\text{Fe}^{2+}$  em torno de 6 [98]. Finalmente foram adicionados 30 g/L de ácido bórico e o pH da solução resultante foi reduzida a 4.

Após a preparação da solução, foi realizado um novo teste utilizando as condições previamente estabelecidas, isto é, 250 A/m<sup>2</sup>, 50 °C, concentração de ácido bórico igual a 30 g/L e pH 4. O depósito obtido não apresentou boa qualidade, grande parte se soltou do cátodo e assim não foi possível calcular a eficiência de corrente. A Tabela 9 apresenta os resultados referentes a composição química do depósito obtidos por absorção atômica; pode-se observar que a composição do depósito é formada em grande parte por níquel e cobalto (91,92%). No entanto, ainda é detectada a presença de ferro apesar da etapa de purificação anteriormente realizada. Como esperado o zinco se depositou e possivelmente a péssima qualidade do depósito formado é devido a sua presença. Também foi detectada a presença de manganês, fato que não se observou quando foi utilizada uma solução sintética como discutido anteriormente.

Tabela 9 - Composição química do depósito obtido na eletroobtenção da solução purificada em pH 6, determinada por absorção atômica.

Elemento	Composição química (%)
Fe	0,8
Ni	73,92
Zn	5,68
Co	18,00
Mn	1,6

Com o objetivo de confirmar se o depósito era unicamente formado pelos metais apresentados na Tabela 9 foi realizada uma análise por microsonda (EDS). Estes resultados estão apresentados na Tabela 10. Nesta pode-se observar que nenhum outro metal foi detectado. No entanto, estes resultados indicam a presença de outros elementos como oxigênio, enxofre e carbono.

A presença de oxigênio provavelmente é devido à formação de hidróxidos, a presença de enxofre está relacionada provavelmente com a contaminação pela própria solução. Apesar de o depósito, apresentado na Figura 79, ter sido enxaguado e seco antes da análise o enxágüe possivelmente não foi eficaz para promover a remoção total da solução. A presença de carbono possivelmente é relacionada com a fita utilizada para fixar a amostra ao suporte para a realização da análise.

Quando descontada a concentração dos não-metais a concentração de níquel mais cobalto chega a 84,18 %. No entanto, o resultado obtido por absorção atômica (91,92%) é mais confiável por ser uma análise quantitativa.

Apesar de o depósito não ter uma boa qualidade o objetivo de recuperar níquel e cobalto foi alcançado. Quando se compara os resultados obtidos com os encontrados na literatura para os processos de produção de níquel como os que usam carbonila ou redução com hidrogênio observa-se que o produto obtido também está na forma de um pó que deve ser enviado para uma etapa posterior de tratamento.

Tabela 10 - Composição química do depósito obtido na eletroobtenção da solução purificada em pH 6, determinada por EDS.

Elemento	Composição química (%)
C	3,63
O	14,36
S	1,52
Mn	1,15
Fe	3,04
Co	13,63
Ni	53,9
Zn	8,77

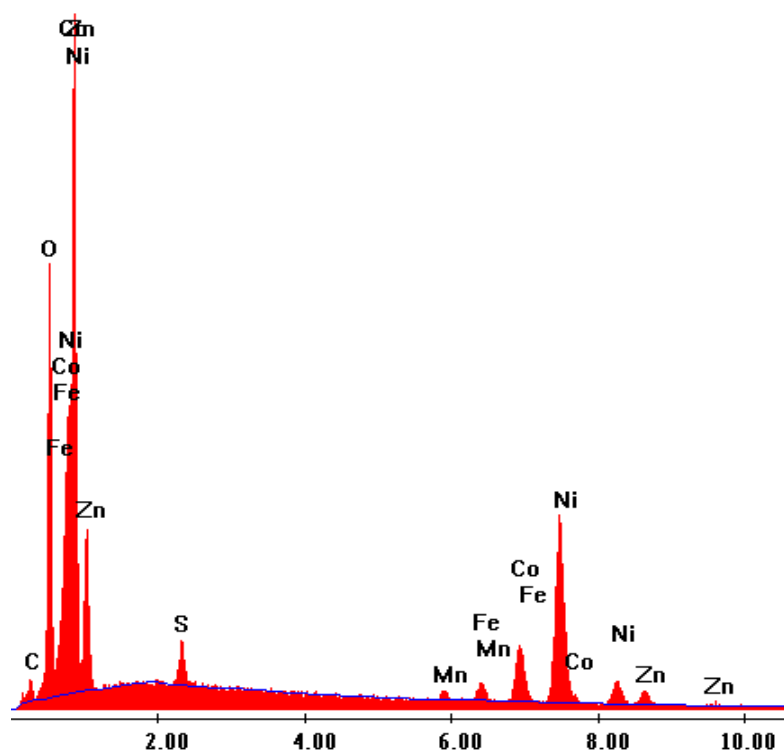


Figura 78 – Espectro de EDS do depósito oriundo da solução real purificada em pH 6.

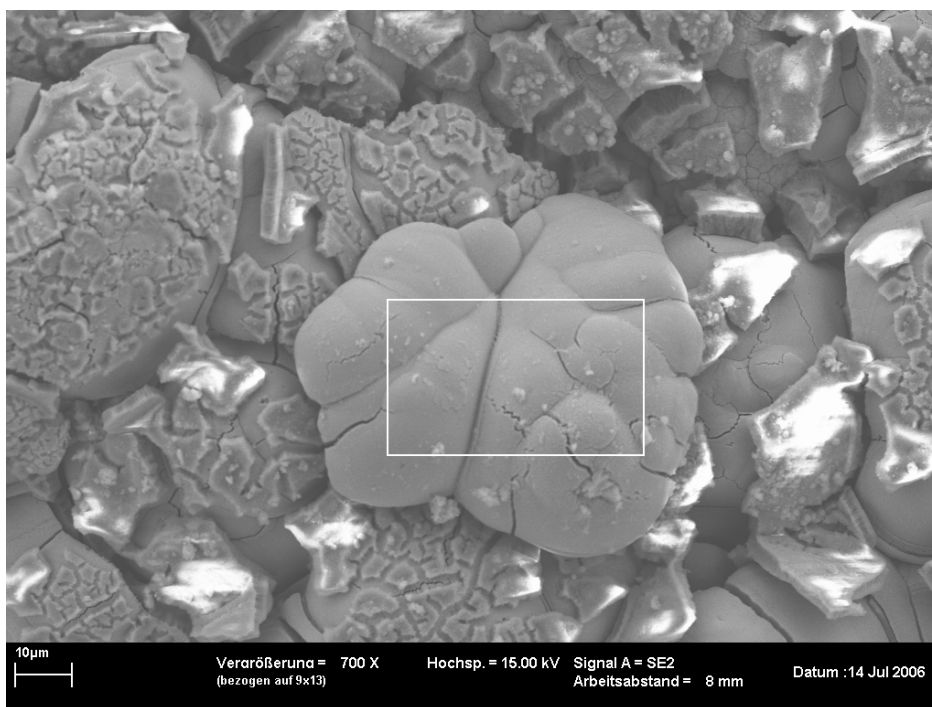


Figura 79 – Micrografia do depósito oriundo da solução real purificada em pH 6, a área demarcada corresponde a região onde foi realizada o EDS.

#### 5.11.1.1 Balanço de massa para a eletroobtenção com solução real purificada

Como nos testes realizados utilizando soluções reais não foi possível obter um depósito coeso, visto que somente um pó foi depositado e este se desprendia do cátodo durante o ensaio, não foi possível determinar a massa depositada nos ensaios que utilizaram soluções reais. Por consequência também não foi possível determinar a eficiência de corrente.

Desta forma para o cálculo deste balanço de massa foi utilizado os resultados obtidos na eletrodeposição de soluções sintéticas contendo Ni, Co e Mn, obtidos em densidade de corrente igual a  $250 \text{ A/m}^2$ , condições nas quais foi obtido um depósito com 0,545 g em um período de 2 horas de ensaio, resultando em um eficiência de corrente de 99,3% como apresentado na Figura 74.

Portanto os resultados apresentados neste balanço são referentes a massa obtida em duas horas de ensaio, utilizando a solução sintética acima mencionada

em conjunto como os resultados obtidos na caracterização do depósito obtido com a solução real apresentados na Tabela 9.

A Figura 80 apresenta os resultados obtidos no balanço de massa da etapa de eletroobtenção. No cálculo deste balanço a diluição causada pela adição de hidróxido de sódio nas etapas de precipitação das terras raras bem como na precipitação dos contaminantes foi desconsiderada. Observa-se que a cada duas horas de ensaio 0,403 g de níquel é depositado. Desta forma para a remoção total deste metal, considerando que a eficiência de corrente se mantenha constante, seria necessário um total de 108,9 horas de eletroobtenção. Durante este período todo cobalto também seria depositado, pois seriam necessárias 46,33 horas para sua completa recuperação.

Os resultados apresentados na Figura 80 indicam que deposição anômala do cobalto continua acontecendo, pois o cobalto em solução representa 8,8% da massa em solução já no depósito este valor chega a 18%. Já para o metal mais nobre, o níquel, que em solução representa 84,6%, no depósito este valor se reduz a 73,9%. Assim estes resultados são um forte indicio de que o cobalto continua a ser depositado preferencialmente em relação ao níquel.

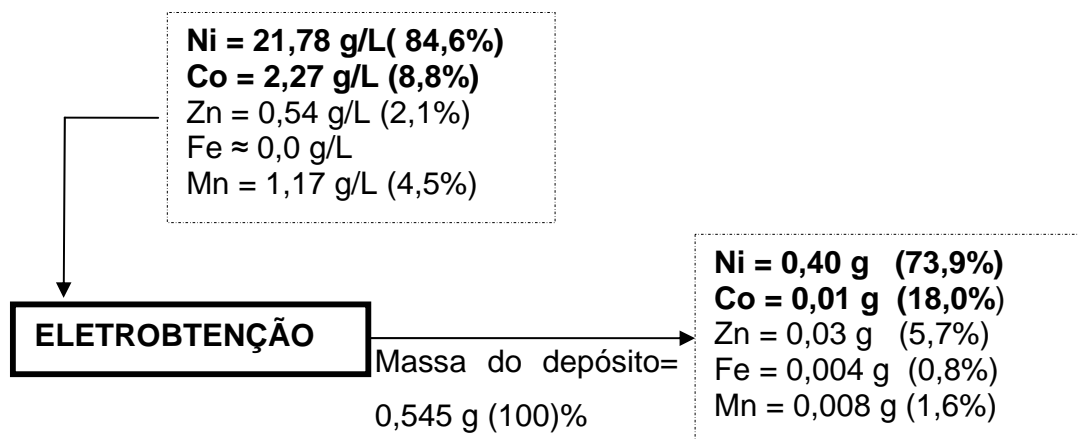


Figura 80 – Balanço de massa para a etapa de eletroobtenção utilizando 250 A/m<sup>2</sup>, 50°C, pH 4, 30 g de ácido bórico, 2 horas de ensaio.

## 6 Análise dos resultados e balanço de massa global

A Figura 81 apresenta o balanço de massa global para o processo proposto de reciclagem de baterias NiMH. Na construção deste balanço de massa foi utilizada uma base de cálculo de 1 tonelada de baterias. Outro fato importante quanto aos resultados apresentados é que foi considerada a recuperação total dos metais na etapa de eletroobtenção. Desta forma a massa dos produtos obtidos neste processo chega a um valor igual a 599,2 kg de produtos por tonelada de baterias processada, o que equivale a 59,92% da massa inicial.

Na etapa de processamento mecânico as perdas apresentadas na Figura 81 são referentes ao somatório das perdas que acontecem em ambos os moinhos (moinho de martelos seguido de facas). A massa referente a polímeros representa a soma do material não magnético removido nas duas primeiras etapas de separação magnética. As ligas Ni-Fe são referentes à fração metálica fortemente magnética.

As perdas referentes a etapa de lixiviação com ácido sulfúrico foram calculadas em função dos resultados apresentados na Figura 32 página 85 e na Figura 33 página 86. A maior parte desta perda de massa possivelmente ocorre devido à dissolução do KOH que está presente no pó. De acordo com a análise semi-quantitativa dos eletrodos, apresentada na Tabela 5 página 69 o KOH representa 13% da massa dos eletrodos. Um fato importante quanto esta etapa é que o material não lixiviado é basicamente constituído por uma tela metálica muito fina (parte do eletrodo positivo), e de acordo com os resultados apresentados na Figura 21 sua composição química é basicamente níquel. Portanto devido a sua composição este material não lixiviado passa a ser mais um produto do processo.

Na precipitação das terras raras ocorre a geração de resíduos os quais representam 0,44% da massa inicial. Este resíduo é referente aos metais co-precipitados com as terras raras, do total apresentado 0,38% é referente as perdas de níquel e cobalto e o restante 0,06% é devido a co-precipitação dos demais metais presentes em solução. Nesta etapa também ocorre a perda de uma pequena quantidade de terras raras, 0,1% da massa inicial, visto que uma



pequena parte não precipitou permanecendo em solução e desta forma é perdida ao longo das etapas subseqüente dos processo.

No balanço de massa para a etapa de purificação da solução em pH 6, ocorre uma perda de massa igual a 0,43% da massa inicial. Para este cálculo foi considerado que a totalidade das terras raras não precipitadas na etapa anterior precipitam nesta etapa em função do elevado pH de 6,0. O montante de terras raras corresponde a 0,1% e o restante igual a 0,33% é referente aos demais metais, deste total 0,14% é referente a perda de massa devido a co-precipitacao de níquel e cobalto.

Para o cálculo do balanço de massa para a etapa de eletroobtenção foi considerado que a totalidade dos metais presente em solução seria depositado, com a mesma composição química e a mesma eficiência de corrente obtida quanto foram realizados testes com uma solução sintética contendo níquel, cobalto e manganês com densidade de corrente igual a  $250 \text{ A/m}^2$  como apresentado na Figura 74 página 129.

Quanto aos aspectos ambientais, segundo o balanço de massa global do processo somente 0,43% da massa inicial seria um resíduo que deveria ser enviado para um aterro sanitário. Os demais resíduos como os polímeros poderiam ser enviado para reciclagem em um processo externo e assim se tornariam um subproduto, o mesmo acontece com material não lixiviado, removido na filtração, que é constituído basicamente de uma tela de níquel.

Quando se compara os aspectos ambientais do processo proposto neste trabalho com os da produção primária da produção de níquel e cobalto se observa uma redução importante da quantidade e periculosidade das emissões geradas, em especial quanto às emissões de monóxido de carbono e carbonila e compostos orgânicos voláteis, os quais são inexistentes no processo proposto.

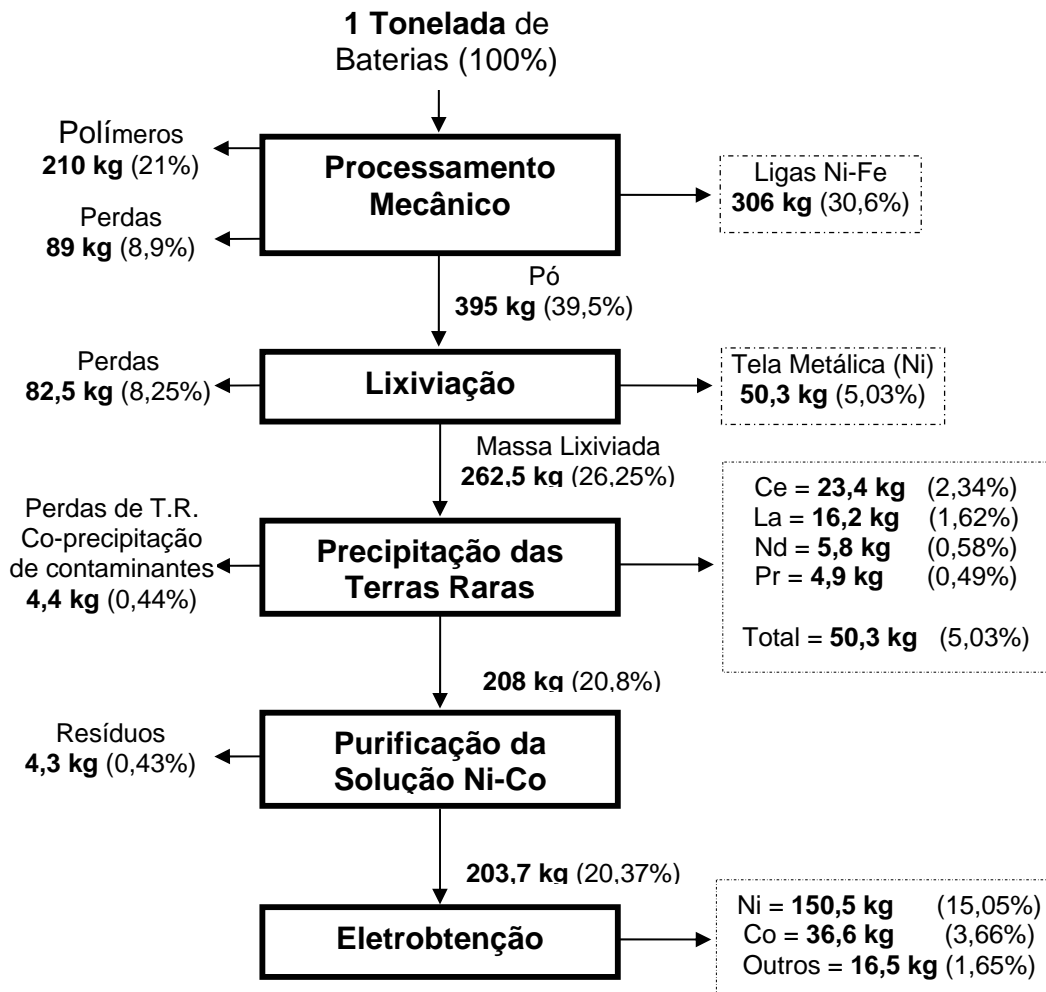


Figura 81 – Balanço de massa global do processo de reciclagem de baterias NiMH.

## 7 Conclusões

Neste trabalho, os resultados obtidos permitem as seguintes conclusões quanto a recuperação de metais valiosos presentes nas baterias de NiMH.

1. Através dos resultados obtidos na caracterização de 5 tipos de baterias pode-se observar que o níquel está presente em grande quantidade em todas as partes metálicas das baterias, com exceção dos eletrodos negativos das baterias 1 e 3. Além do níquel se observa que o cobalto também está presente em quantidades apreciáveis em ambos os eletrodos. Nos eletrodos negativos das baterias de NiMH observou-se que as terras raras estão presentes em grande quantidade, (mais de 50% em massa). A grande quantidade de níquel, cobalto e terras raras que estão presentes nas baterias e o valor associado a estes metais demonstra que o desenvolvimento de um processo de reciclagem é viável. No entanto foi observado, na caracterização, a existência de baterias supostamente de NiMH que na realidade são de NiCd. A caracterização também demonstrou que as baterias selecionadas para este trabalho são do tipo AB<sub>5</sub>, devido à presença de Ti não ser detectada.

2. Apesar da elevada perda (em torno de 9% da massa inicial), o processamento mecânico se mostrou bastante eficiente para a separação dos diferentes materiais presentes nas baterias (polímeros, circuitos e metais). Esta perda de material ocorre, porque em cada estágio do processamento mecânico uma pequena quantidade de material fica retida nos equipamentos. Em um processo, onde todos os equipamentos sejam continuamente alimentados por baterias, esta perda seria drasticamente reduzida. Através do processamento mecânico também é possível a separação do material fortemente magnético (invólucro metálico e tela do eletrodo positivo) do fracamente magnético (pó). O material fortemente magnético é constituído de uma liga de Ni/ Fe. Este material pode ser utilizado, sem tratamento prévio, como matéria-prima para a produção secundária de ligas metálicas. Outro material que pode ser enviado diretamente

para a produção secundária de ligas metálicas é o material não lixiviado recuperado por filtração, pois este material é constituído basicamente por níquel.

3. Os resultados também demonstram a viabilidade técnica da recuperação das terras raras que constituem grande parte do eletrodo negativo das baterias de NiMH do tipo AB<sub>5</sub>. As terras raras são recuperadas efetivamente através da solubilização dos eletrodos em ácido sulfúrico seguido de precipitação através do ajuste do pH com adição de hidróxido de sódio na faixa de pH entre 0,8 e 1,2. Em pH 1,2 mais de 98% das terras raras contidas na solução oriunda da lixiviação das baterias foram recuperadas. A análise de difração de raios X demonstra que as terras raras são precipitadas na forma de sulfatos duplos. A análise química dos precipitados demonstrou que o precipitado obtido em pH 0,8 é o que apresenta maior teor de terras raras. Também foi observado que a utilização de pH's mais elevados produz precipitados com concentrações mais elevadas de outros metais principalmente níquel.

4. Após a recuperação das terras raras, em uma segunda etapa de precipitação em pH 7.0 foi observado que praticamente todo o ferro e mais de 70% do zinco foram removidos por precipitação. No entanto, na faixa de pH testada, não se observou a remoção do manganês. Quanto às perdas de níquel e cobalto em os ambos estágios de precipitação, isto é, precipitação das terras raras em pH 1,2 seguido de precipitação em pH 7,0, foi observado que em torno de 10% do níquel e 9% do cobalto foram co-precipitados. Estes resultados são compatíveis com os encontrados na literatura quando extração por solvente é empregada. O processo proposto além de ser mais fácil de operar e mais econômico, não apresenta risco ao meio ambiente como quando extração por solvente é empregada. No entanto o emprego de uma solução purificada em pH 6 na etapa de eletroobtenção, se mostrou bastante eficiente. Assim a utilização da solução purificada em pH 6 reduz as perdas de Ni e Co bem como o consumo de reagentes.

5. Quanto a deposição de ligas Ni-Co os resultados obtidos demonstram que a utilização de um célula de dois compartimentos separada por um membrana

aniônica é de grande valia em relação ao incremento da eficiência de corrente, visto que a utilização da membrana diminui a variação de pH, assim reduzindo a evolução de hidrogênio e aumentando a eficiência de corrente.

Os resultados obtidos demonstram que a adição de ácido bórico melhora de forma substancial a qualidade dos depósitos tanto em relação ao aspecto estético quanto ao mecânico. A adição de 30 g/L de ácido bórico na temperatura de 50°C e densidade de corrente igual a 250 A/m<sup>2</sup> e pH 4, foi a que apresentou os melhores resultados em termos de eficiência de corrente e aspecto visual na deposição de níquel.

Com base nos resultados obtidos, na deposição de níquel, foi realizada a eletroobtenção de ligas níquel/cobalto. Nestes depósitos se pode observar a natureza anômala deste depósito, visto que o metal menos nobre se deposita com uma cinética mais rápida.

Após os diversos testes realizados com soluções sintéticas finalmente foi realizada a eletroobtenção utilizando uma solução purificada oriunda da lixiviação de baterias de NiMH. Os parâmetros utilizados foram os definidos na eletroobtenção de níquel. No entanto, como a etapa de purificação não foi efetiva na remoção de zinco, o depósito obtido apresentou baixa qualidade, sendo constituído basicamente por um pó. No entanto o objetivo deste trabalho que é a recuperação de níquel e cobalto foi alcançado com relativo sucesso, pois a composição química deste depósito apresenta concentração de níquel e cobalto bastante elevada, igual a 91,92 %.

O pó formado no cátodo poderia ser facilmente separado por filtração. Quando a concentração de níquel e cobalto presente em solução ficar muito baixa, reduzindo a eficiência de corrente de forma que sua recuperação se torne inviável economicamente, esta solução retornaria para a etapa de lixiviação em circuito fechado.

## 8 Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar a purificação das soluções de Ni-Co através da separação do zinco por técnicas hidrometalúrgicas e pirometalúrgicas.
- Avaliar a influência que o cádmio oriundo de baterias falsificadas teria no processo proposto.
- Estudar a possibilidade de reciclar baterias íon de Li em conjunto com NiMH através a adição de etapas complementares.
- Avaliar a possibilidade de separação das diferentes terras raras com objetivo de aumentar o valor agregado.
- Realizar uma estimativa de custos de implementação do processo com objetivo de avaliar sua viabilidade econômica.
- Estudar a possibilidade de remover Mn da solução após a etapa de eletroobtenção.
- Estudar a possibilidade de separar e reciclar os polímeros que formam a blenda polimérica que constitui o invólucro das baterias.
- Estudar qual a influência da temperatura e do tipo de membrana no transporte de  $H^+$  do compartimento anódico para o catódico da célula de eletroobtenção.
- Determinar o tempo máximo de eletroobtenção que poderia ser realizado de forma que a eficiência de corrente continue a ser economicamente viável.
- Determinar a concentração remanescente dos metais presentes no tempo máximo de eletroobtenção.
- Estudar a possibilidade de separação dos metais presentes no pó obtido na etapa de eletroobtenção (níquel, cobalto e zinco) através da lixiviação deste pó em uma solução de hidróxido de sódio seguido de etapas de precipitação seletiva e ou eletroobtenção.

## 9 Referências:

---

1 - MACAULEY, M.; PALMER, K.; SHIH, J.; **DEALING WITH ELECTRONIC WASTE: MODELING THE COSTS AND ENVIRONMENTAL BENEFITS OF COMPUTER MONITOR DISPOSAL.** Journal of Environmental Management 68 (2003) 13-22, 2002.

2 - ABINEE - **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA ELÉTRICA E ELETRÔNICA.** Disponível na Internet: <http://www.abinee.org.br/abinee/decon/decon15.htm>. Acessado em 21 de novembro de 2007.

3 - BERNARDES, A. M.; ESPINOSA, D. C. R., TENÓRIO, J. A. S. – **RECYCLING OF BATTERIES: A REVIEW OF CURRENT PROCESSES AND TECHNOLOGIES.** Journal of Power Sources 130 (2004) 291-298.

4 - RYDH, C. J.; KARLSTRÖM, M. **LIFE CYCLE INVENTORY OF RECYCLING PORTABLE NICKEL-CADMIUM BATTERIES.** Resources, Conservation and Recycling, 34 (2002), pg 289-309.

5 - RYDH, C. J.; SVÄRD, B.; **IMPACT ON GLOBAL METAL FLOWS ARISING FROM THE USE OF PORTABLE RECHARGEABLE BATTERIES.** The science of Total Environment, 302 (2003), pg 167-184.

6 - SORIA, M.L.; CHACÓN, J.; HERNÁNDEZ, J.C.; MORENO, D.; OJEDA A.; - **NICKEL METAL HYDRIDE BATTERIES FOR HIGH POWER APPLICATIONS.** Journal of Power Sources 96 (2001) 68-75.

7 - SORIA, M.L.; CHACÓN, J.; HERNÁNDEZ, J.C.; - **METAL HYDRIDE ELECTRODES AND NI/MH BATTERIES FOR AUTOMOTIVE HIGH POWER APPLICATIONS.** Journal of Power Sources, 102, (2001) 97-104.

---

8 - HOSHINO, H.; UCHIDA, H.; KIMURA, H.; TAKAMOTO, K.; HIRAOKA, K.; MATSUMAE, Y.; **PREPARATION OF A NICKEL–METAL HYDRIDE (NI–MH) RECHARGEABLE BATTERY AND ITS APPLICATION TO A SOLAR VEHICLE.** International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001) 873-877.

9 - LYMAN, J. W.; PALMER, G. R.; **HYDROMETALLURGICAL TREATMENT OF NICKEL-METAL HYDRIDE.** Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials. The Minerals, Metals & Materials Society, p. 131-145, 1995.

10 - LYMAN, J.W.; PALMER, G.R.; **RECYCLING OF NICKEL-METAL HYDRIDE ALLOYS.** Metallurgical Processes for Early Twenty-First Century. The Minerals, Metals & Materials Society, p. 557-573, 1994.

11 - ZHANG, P.; YOKOYAMA, T.; SUZUKI, T.M.; INOUE, K.; **RECYCLING OF WASTE NOVEL SECONDARY BATTERIES.** TMS, Rewas – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, San Sebastian, Spain. Setember 5-9, 1999. vol. II., p. 1171-1179.

12 - BATTERIES INTERNATIONAL NEWSLETTER (2005). Disponível na Internet: <http://www.batteriesinternational.com>. Acessado em 04 de novembro de 2005.

13 - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA.** Resolução Nº 257, de 30 de julho de 1999.

14 - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA.** Resolução Nº263, de 12 de novembro de 1999.

15 - EPA - **PRODUCT STEWARDSHIP, BATTERIES:** Disponível na Internet: <http://www.epa.gov/epr/products/batteries.htm>. Acessado em 21 de novembro de 2007.



---

16 - BERTUOL, D; VEIT, H.; ESPINOSA, D. C. R. ; BERNARDES, A. M. ; TENÓRIO, J. A. S.. **RESÍDUOS URBANOS TECNOLÓGICOS**. M & M - Metalurgia e Materiais, v. Abril, 2005.

17 - BERNARDES, A. M. ; ESPINOSA, D. C. R; TENÓRIO, J A S. **BRAZILIAN POLICY ON BATTERY DISPOSAL AND ITS PRACTICAL EFFECTS ON BATTERY RECYCLING**. Journal of Power Sources, Elsevier, v. 137, p. 134-139, 2004.

18 - EPA-USA: **UNIVERSAL WASTE RULE**. EPA530-F-95-025. February 1996.

19 - EPA-USA: **UNIVERSAL WASTE RULE. HAZARDOUS WASTE MANAGEMENT SYSTEM; MODIFICATION OF THE HAZARDOUS WASTE RECYCLING REGULATORY PROGRAM**. FEDERAL REGISTER, May 11, 1995. P. 25491.

20 - EPA-USA: **IMPLEMENTATION OF THE MERCURY-CONTAINING AND RECHARGEABLE BATTERY MANAGEMENT ACT**, EPA530-K-97-009. November 1997.

21 - Commission Directive 91/157/EEC, March 18, 1991: **BATTERIES AND ACCUMULATORS CONTAINING CERTAIN DANGEROUS SUBSTANCES**. Official Journal L078, 26/03/1991, p. 38-41

22 - Commission Directive 93/86/EEC October 04, 1993: **ADAPTING TO TECHNICAL PROGRESS COUNCIL DIRECTIVE 91/157/EEC ON BATTERIES AND ACCUMULATORS CONTAINING CERTAIN DANGEROUS SUBSTANCES**. Official Journal L264, 23/10/1993, p. 51-52

23 - Commission Directive 98/101/EEC December 22, 1998: **ADAPTING TO TECHNICAL PROGRESS COUNCIL DIRECTIVE 91/157/EEC ON BATTERIES AND ACCUMULATORS CONTAINING CERTAIN DANGEROUS SUBSTANCES**. Official Journal L001, 05/01/1999, p. 01-02

---

24 - Directive **2006/66/EEC**, 26 September 2006. On batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC.

25 - EUROPEAN PORTABLE BATTERY ASSOCIATION. Disponível na Internet: (<http://www.epba-europe.org>). Acessado em 08 de setembro de 2007.

26 - GOVERNO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. **Lei 11.187** de 07 de julho de 1998.

27 - GOVERNO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. **LEI DE RESÍDUOS SÓLIDOS**. Decreto No 38.356. 01 de Abril de 1998. Diário Oficial da União, 02.04.1998:

28 - GOVERNO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. **CÓDIGO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE**. Secretaria do Meio Ambiente. Lei 11.520 de 03 de agosto de 2000.

29 - VAHTER, M.; BERGLUND, M.; ÅKESSON, A.; LIDÉN, C.; **METALS AND WOMEN'S HEALTH**. Environmental Research 88 (2002) pg.145-155

30 - KUCK, P. H.- **NICKEL** - U.S. GEOLOGICAL SURVEY MINERALS YEARBOOK – 1999.

31 - NOVELLI, E. L. B.; HERNANDES, R. T.; NOVELLI FILHO, J. L. V. B.; BARBOSA, L. **DIFFERENTIAL/COMBINED EFFECT OF WATER CONTAMINATION WITH CADMIUM AND NICKEL ON TISSUES OF RATS**. Environmental Pollution 103 (1998) pg. 295-300

32 - ESPINOSA, D. C. R. – **RECICLAGEM DE BATERIAS DE NÍQUEL-CÁDMIO**. São Paulo, 2002, 195p. Tese (doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

---

33 - EUROPEAN COMMISSION. INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL (IPPC). **REFERENCE DOCUMENT ON BEST AVAILABLE TECHNIQUES IN THE NON FERROUS METALS INDUSTRIES.**

December 2001. Disponível na Internet: <http://eippcb.jrc.es>. Acessado em 26 de dezembro de 2007.

34 - **NÍQUEL** – NOVOS PARÂMETROS DE DESENVOLVIMENTO. Maio de 2000. Disponível na Internet: <http://www.bndes.gov.br>. Acessado em 26 de dezembro de 2007.

35 - PAWLEK, F.; **METALLHÜTTENKUNDE**. Walter de Gruyter, Berlin, 1983.

36 - METALS HANDBOOK, Tenth edition, Volume 2, 1990.

37 - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **PREÇOS DOS METAIS**. Disponível na Internet: <http://www.dnmp.gov.br/conteudo.asp>. Acessado em 26 de dezembro de 2007.

38 - LONDON METAL EXCHANGE. **NON-FERROUS METALS**. Disponível na Internet: <http://www.lme.co.uk/non-ferrous.asp>. Acessado em 12 de dezembro de 2007.

39 - VIERA, E. V. **CONCENTRAÇÃO DE MINÉRIOS DE TERRAS RARAS: UMA REVISÃO**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1997. ISSN 0103-7382

40 - QUEIROZ, C. A. S.; ÁVILA, D. M.; MUCCILLO, E. N. S.; **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PRECURSORES DE CÉRIO DE ALTA PUREZA; CERÂMICA**, 2001, 47 (301), 45-50.

41 - RUETSCHI, P., MELI, F.; DESILVESTRO, J.; **NICKEL-METAL HYDRIDE BATTERIES. THE PREFERRED BATTERIES OF THE FUTURE ?** Journal of Power Sources 57 (1995) 85-91.

---

42 - LYMAN, P.W.; PALMER, G.R.; **INVESTIGATING THE RECYCLING OF NICKEL HYDRIDE BATTERY SCRAP.** Journal of Metals, May 1993, p. 32-35

43 - JOSSEN, A.; GARCHE, J.; SAUER, D. U.; **OPERATIONS CONDITIONS OF BATTERIES IN PV APPLICATIONS.** Solar Energy 76 (2004) pg. 759-769.

44 - BADDOUR-HADJEAN, R.; PEREIRA-RAMOS, J. P.; LATROCHE, M; PERCHERON-GUÉGAN, A. – **In Sity X-ray diffraction study on  $MmNi_{3.85}Mn_{0.27}Al_{0.37}Co_{0.38}$  as negative electrode in alkaline secondary batteries.** Electrochimica Acta 48 (2003) pg. 2813 – 2821.

45 - SCIENTIFIC AMERICAN BRASIL, periódico, editora Duetto. Ano 3, N° 25, p. 72-79, Julho de 2004.

46 - BAUMANN, W.; MUTH, A.; **BATTERIEN – DATEN UND FAKTEN ZUM UMWELTSCHUTZ.** Springer-Verlag, Berlin 1997. ISBN 3-540-61594-6.

47 - ZHANG, P.; YOKOYAMA, T.; ITABASHI, O.; WAKUI, Y.; SUZUKI, T.M.; INOUE, K.; **HYDROMETALLURGICAL PROCESS FOR RECOVERY OF METALS VALUES FROM SPENT NICKEL-METAL HYDRIDE SECONDARY BATTERIES.** Hydrometallurgy 50 (1998) 61-75.

48 - HASCHKA, F.; WARTHMAN, W.; BENCZÚR-ÜRMOSSY, G.; **ALKALINE BATTERIES FOR HYBRID AND ELECTRIC VEHICLES.** Journal of Power Sources 72 (1998) 32-36.

49 - PHILIPS SEMICONDUCTORS Ltd.: **NiMH AND NiCd BATTERY MANAGEMENT.** Microprocessors and Microsystems, 19 (2005) 165-174.

50 - TENÓRIO, J. A. S.; OLIVEIRA, D.C.; CHAVES, A. P.: **CARBON-ZINC BATTERIES TREATMENT BY ORE PROCESSING METHODS.** In: REWAS 99. Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology. Vol. II. p. 1153-1160. TMS. 1999.

---

51 - BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J A S ; ESPINOSA, Denise Croce Romano. **COLLECTION AND RECYCLING OF PORTABLE BATTERIES: A WORLDWIDE OVERVIEW COMPARED TO THE BRAZILIAN SITUATION.** Journal of Power Sources, n. 124, p. 586-592, 2003.

52 - FRENAY, J & FERON, S., **DOMESTIC BATTERY RECYCLING IN WESTERN EUROPE**, In: Second International Symposium in Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed, By J,H,L, Van Linden, D,L, Stewart Jr,,Y,Sahai - The Minerals, Metals & Materials Society, 1990, 639-647.

53 - SOUZA, C.C.B.M.S.; OLIVEIRA, D.C.; TENÓRIO, J.A.S.: **CHARACTERISATION OF USED ALKALINE BATTERIES POWDER AND ANALYSIS OF ZINC RECOVERY BY ACID LEACHING.** Journal of power sources. 103 (2001) p. 120-126.

54 - VASSART, A.: **A CHEMICAL RECYCLING SCHEME FOR USED PRIMARY BATTERIES.** In: REWAS 99. Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology. Vol. II. p. 1139-1146. TMS. 1999.

55 - HAYES, P. C. **PROCESS PRINCIPLES IN MINERALS AND MATERIALS PRODUCTION.** Hayes Publishing Co. p. 29. Brisbane, Austrália, 1993.

56 - VEIT, H.; **RECICLAGEM DE COBRE DE SUCATAS DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO**, Tese de Doutorado, PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, 2004.

57 - RON, A., PENEV, K.. **DISASSEMBLY AND RECYCLING OF ELECTRONIC CONSUMER PRODUCTS: AN OVERVIEW.** Technovation. Vol. 15. N° 6. p.363-374. 1995.

---

58 - BERNARDES, A. M. ; VEIT, Hugo ; DIEHL, T ; SALAMI, A ; RODRIGUES, J. S.; TENÓRIO, J A S . **UTILIZATION OF MAGNETIC AND ELECTROSTATIC SEPARATION IN THE RECYCLING OF PRINTED CIRCUIT BOARD SCRAP.** Waste Management, v. 25, p. 67-74, 2005.

59 - FRANZREB, M., HABICH, U.. **DEVELOPMENT OF NEW PERMANENT MAGNET-BASED SEPARATOR FOR RECYCLING OF FERROUS MICROPARTICLES FROM AQUEOUS EFFLUENTS.** In: Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects, 16-20 Junho, Lulea, Suécia, 2002.

60 - ESPINOSA, D.C.R.; BERNARDES, A.M.; TENÓRIO J.A.S.; **AN OVERVIEW ON THE CURRENT PROCESSES FOR THE RECYCLING OF BATTERIES.** Journal of Power Sources, 135, (2004), 311-319.

61 - McMICHAEL, F.; HENDERSON, C.; Carnegie Mellon University. **RECYCLING BATTERIES.** IEEE Spectrum, 1998, 35-42.

62 - MÜLLER, T.; FRIEDRICH, B.; **DEVELOPMENT OF A RECYCLING PROCESS FOR NICKEL-METAL HYDRIDE BATTERIES.** Journal of Power Sources, 158, (2006), 1498-1509.

63 - SOUZA, C.C.B. **APLICAÇÃO DE PROCESSOS HIDROMETALÚRGICOS NA RECICLAGEM DE PILHAS.** São Paulo, 2003, 156p. Tese (doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

64 - SHAMSUDDIN, M.; **METAL RECOVERY FROM SCRAP AND WASTE.** Journal of Metals. n.2, p. 24-31, 1986.

65 - TZANETAKIS, N. AND SCOTT, K.: **RECYCLING OF NICKEL–METAL HYDRIDE BATTERIES I: DISSOLUTION AND SOLVENT EXTRACTION OF METALS.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology 79 (2004) 919–926.

---

66 - TENÓRIO, J.A.S.; ESPINOSA, D.C.R. – **RECOVERY OF NI-BASED ALLOYS FROM SPENT NIMH BATTERIES.** Journal of Power Sources, 108 (2002) 70-73.

67 - YOSHIDA, T.; ONO, H.; SHIRAI, R.: **RECYCLING OF USED NIMH RECHARGEABLE BATTERIES.** Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials. The Minerals, Metals & Materials society, 1995, 145-152.

68 - LYMAN, P.W.; PALMER, G.R.; **PROCESS FOR TREATING AB<sub>5</sub> NICKEL-METAL HYDRIDE BATTERY SCRAP.** UNITED STATES PATENT, Patent number 5.429.887, jul. 4, 1995.

69 - ZHANG, P.; ET AL; **RECOVERY OF METAL VALUES FROM SPENT NICKEL-METAL HYDRIDE RECHARGEABLE BATTERIES.** Journal of Power Sources 77 (1999) 116-122.

70 - LUPI, C.; PILONE, D.; **NIMH SPENT BATTERIES: A RAW MATERIAL TO PRODUCE NI-CO ALLOYS.** Waste Management 22 (2002) 871-874.

71 - TZANETAKIS, N. AND SCOTT, K.: **RECYCLING OF NICKEL-METAL HYDRIDE BATTERIES II: ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF COBALT AND NICKEL.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology 79 (2004) 927–934.

72 - LUPI, C., PILONE, D.; CANNAVALE, G.; PESCE TELLI, A.; **METAL RECOVERY FROM NIMH BATTERIES.** EPD Congress 2000, The Minerals, Metals & Materials Society. 257-270.

73 - BIANCO, J.C.; MARTIN,D.; ANSART, F.; CASTILLO, S.; **DEVELOPMENT OF A METAL HYDRIDE ELECTRODE WASTE TREATMENT PROCESS.** AIChE Journal, 1999, Vol. 55, N° 12.

---

74 - FRENAY, J.; ANCIA, PH. & PRESCHIA, M., **MINERALLURGICAL AND METALLURGICAL PROCESSES FOR THE RECYCLING OF USED DOMESTIC BATERIES**, *In: Second International Conference on Recycling of Metals*, 1994, ASM, 13-20.

75 - JORDI, H., **A FINANCING SYSTEM FOR BATTERY RECYCLING IN SWITZERLAND**, *Journal of Power Sources*, 57 (1995), 51-53.

76 - AMMANN, P., **ECONOMIC CONSIDERATIONS OF BATTERY RECYCLING BASED ON RECYTEC PROCESS**, *Journal of Power Sources*, 57 (1995), 41-44

77 - SCHWEERS, M.E., ONUSKA, J.C. & HANEWALD, R.K.; **A PIROMETALLURGICAL PROCESS FOR RECYCLING CADMIUM CONTAINING BATTERIES** - *Proceeding of HMC-South '92, New Orleans*, 1992, pp 333-335.

78 - ANULF, T, **SAB NIFE RECYCLING CONCEPT FOR NICKEL-CADMIUM BATTERIES – AN INDUSTRIALIZED AND ENVIRONMENTALLY SAFE PROCESS**, *Proc. 6th. Intern. Cadmium Conf.*, 161-163, Cadmium Assoc., 1990.

79 - HANEWALD, R. H.: SCHWEYER, L, DOUGLAS & HOFFMAN M.D. **HIGH TEMPERATURE RECOVERY AND REUSE OF SPECIALTY STEEL PICKLING MATERIALS AND REFRACTORIES AT INMETCO**, *Electric Furnace Conference Proceeding*, 1991, 141-146.

80 - HANEWALD, R. H.: MUNSON, W. A. & SCHWEYER, D. L. **PROCESSING EAF DUSTS AND OTHER NICKEL-CHROMIUM WASTE MATERIALS PYROMETALLURGICALLY AT INMETCO**, *Minerals and Metallurgical Processing*, 1992, 169-173.



---

81 - EGOICHEAGA-GARCIA BORJA, **DEVELOPING THE WAEZ PROCESS: SOME NEW POSSIBILITIES FOR THE PREPARATIONS OF THE LOAD IN THE WAEZ PROCESS AND ULTRADEPURATION OF THE VOLATILE FRACTION OBTAINED IN THIS PROCESS.** Third International Conference On The Recycling of Metals 1997, ASM, 387-402.

82 - MOSER, W. S.; MAHIER, G. T. Jr., KNEPPER, R. T.; KUBA, M. R. & PUSATERI, F. J. **METALS RECYCLING FROM STEELMAKING AND FOUNDRY WASTES BY HORSEHEAD RESOURCE DEVELOPMENT,** Electric Furnace Conference Proceedings 1992, 145-157

83 - NEDERLANDS ORGANISATIE VOOR TOEGESPAST-NATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK TNO, Delft, Holanda. VAN ERKEL, J.; **RECOVERY OF Cd AND Ni FROM BATTERIES.** Patente N° US 5407463, 18 de abril de 1992. Disponível na internet: <http://www.patentstorm.us/patents/5407463.html>. Acessado em 06 de dezembro de 2007.

84 - YUE-QING, X.; GUO-JIAN, L.; **THE BATINTREC PROCESS FOR RECLAIMING USED BATTERIES.** Waste Management 24 (2004) 359-363.

85 - FRÖHLICH, S.; SEWING, D.; **THE BATENUS PROCESS FOR RECYCLING MIXED BATTERY WASTE.** Journal of Power Sources 57 (1995) 27-30.

86 - REINHARD, F. P.: **A PROCESS FOR THE RECOVERY OF RAW MATERIALS FROM USED BATTERIES.** In: Brooman, E.W.: Electrochemical Technology applied to environmental problems. The electrochemical society. 1995.

87 - PIETRELLI, L.: **METAL RECYCLING FROM EXHAUSTED BATTERIES.** In: REWAS 99. Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology. Vol. II. p. 675-680. TMS. 1999.

---

88 - Papa Pilhas- **PROGRAMA REAL DE PILHAS E BATERIAS**. [www.bancoreal.com.br/quem\\_somos/apoios\\_patrocinios/tpl\\_apoios\\_patrocinios\\_papa\\_pilhas.shtm](http://www.bancoreal.com.br/quem_somos/apoios_patrocinios/tpl_apoios_patrocinios_papa_pilhas.shtm). Acessado em 18 de outubro de 2007.

89 - PIETRELLI, L.; BELLOMO, B.; FONTANA, D.; MONTEREALI, M.R.; **RARE EARTHS RECOVERY FROM NIMH SPENT BATTERIES**. Hydrometallurgy 66 (2002) 135-139.

90 - VEGLIO F., QUARESIMA R., FORNARI P., UBALDINI S.: **RECOVERY OF VALUABLE METALS FROM ELECTRONIC AND GALVANIC INDUSTRIAL WASTES BY LEACHING AND ELECTROWINNING**. Waste Management 23 (2003) 245-252.

91 - PIETRELLI L., BELLOMO B., FONTANA D., MONTEREALI M.: **CHARACTERIZATION AND LEACHING OF NICKEL AND NIMH SPENT BATTERIES FOR RECOVERY OF METALS**. Waste Management 25 (2005) 221-226.

92 - GENG, M. **ELECTRODE CHARACTERISATION OF MN<sub>2</sub>-BASED ALLOYS FOR NICKEL-METAL HYDRIDE BATTERIES**. Journal of Alloys and Compounds, 206 (1994) L3-L5

93 - SRIVASTAVA, S.; RAMAN, S.S.; SINGH, B.K.; SRIVASTAVA, O.N. **ON THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME NEW AB<sub>5</sub> TYPE MMNi<sub>4.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.4</sub>, LaNi<sub>5-x</sub>Si<sub>x</sub> (X= 0.1, 0.3, 0.5) AND MG-X WT% CFMMNi<sub>5</sub>-Y WT% SI HYDROGEN STORAGE MATERIALS**. International Journal of Hydrogen Energy 25 (2000) 431-440.

94 - BERTUOL, D.A.; BERNARDES, A.M.; TENÓRIO, J.A.S.; **SPENT NIMH BATTERIES – CHARACTERIZATION AND METAL RECOVERY THROUGH MECHANICAL PROCESSING**. Journal of Power Sources, 160, (2006), 1465-1470.

---

95 - HYDRA - MEDUSA - **DIAGRAMAS DE ESPECIAÇÃO**. DISPONÍVEL NA INTERNET: <http://web.telia.com/~u15651596/>. Acessado em 18 de outubro de 2007.

96 - NOGEIRA, C.A.; MARGARIDO, F.; **LEACHING BEHAVIOR OF ELECTRODE MATERIALS OF SPENT NICKEL-CADMIUM IN SULPHURIC ACID MEDIA**. Hydrometallurgy 72 (2004) 111-118

97 - HAVLÍK, T.; SKROBIAN, M.; KAMMEL, R.; CURILLA, J.; CMOREJOVÁ, D.; **REFINING OF CRUDE NICKEL SULFATE OBTAINED FROM COPPER ELECTROLYTE**. Hydrometallurgy 41 (1996) 79-88

98 - ELECTROCHEMICAL SOCIETY SERIES - **MODERN ELECTROPLATING**, Fourth Edition. John Wiley and Sons Inc. New York, EUA, 2000.

99 - BUTLER, JAMES NEWTON. **IONIC EQUILIBRIUM: A MATHEMATICAL APPROCH**. Addison-Wesley Publishing Company, EUA, 1964.

100 - LUPI, C.; PASQUALI, M.; DELL'ERA, A.; **STUDIES CONCERNING NICKEL ELECTROWINNING FROM ACIDIC AND ALKALINE ELECTROLYTES**. Minerals Engineering 19 (2006) 1246-1250.

101 - GOMEZ, E.; PANÉ, S.; VALLÉS, E.; **ELECTRODEPOSITION OF Co-Ni AND Co-Ni-Cu SYSTEMS IN SULPHATÉ-CITRATÉ MEDIUM**. Electrochimica Acta 51 (2005) 146-153.

102 - CIFUENTES, L.; MONDACA, C.; CASAS, J.M.; **THE EFFECTIVENESS OF MEMBRANE SYSTEMS FOR THE SEPARATION OF ANOLYTE AND CATHOLYTE IN A LAB-SCALE COPPER ELECTROWINNING CELL BASED ON REACTIVE ELECTRODIALYSIS**. Minerals Engineering 17 (2004) 803-809.

---

103 - CIFUENTES, L.; GRÁGEDA, M.; CRISÓSTOMO, G.; **ELECTROWINNING OF COOPER IN TWO-AND-THREE-COMPARTMENTS REACTIVE ELECTRODIALYSIS CELLS.** Chemical Engineering Science 61 (2006) 3623-3631.

104 - CIFUENTES, L.; SIMPSON, J.; **TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE CATHODIC AND ANODIC KINETICS IA A COPPER ELECTROWINNING CELL BASED ON REACTIVE ELECTRODIALYSIS.** Chemical Engineering Science 61 (2005) 4915-4923.

105 - LU, J.; DREISINGER, D.B.; COOPER, W.C.; **COOPER ELECTROWINNING FROM DILUTE CYANIDE SOLUTION IN A MEMBRANE CELL USING GRAPHITE FELT.** Hydrometallurgy 64 (2002) 1-11.

106 - HUANG, C.; **EFFECT OF SURFACTANTS ON RECOVERY OF NICKEL FROM NICKEL PLATING WASTEWATER BY ELECTROWINNING.** Water Research. Vol.8, pp 1821-1826, 1995.

107 - HOLM, M and O'KEEFE T.J.; **ELECTROLYTE PARAMETER EFFECTS IN THE ELECTROWINNING OF NICKEL FROM SULFATE ELECTROLYTES.** Minerals Engineering, Vol. 13, N°. 2 , pp. 193-204, 2000.

108 - FORNARI, P.; ABBRUZZESE, C.; **COPPER AND NICKEL SELECTIVE RECOVERY BY ELECTROWINNING FROM ELECTRONIC AND GALVANIC INDUSTRIAL SOLUTIONS.** Hydrometallurgy 52 (1999) 209-222.

109 - LUPI, C.; PILONE, D.; **NiMH SPENT BATTERIES: A RAW MATERIAL TO PRODUCE Ni-Co ALLOYS.** Waste Management 22 (2002) 871-874.

110 - LUPI, C.; PASQUALI, M.; **ELECTROLYTIC NICKEL RECOVERY FROM LITHIUM-ION BATTERIES.** Minerals Engineering, 16 (2003) 537-542.

---

111 - LUPI, C. and PILONE, D.: **ELECTRODEPOSITION OF NICKEL-COBALT ALLOYS: THE EFFECT OF PROCESS PARAMETERS ON ENERGY CONSUMPTION.** Minerals Engineering, Vol. 14, N° 11, (2001) 1403-1410.

112 - JANDOVÁ, J.; VU, H.; DVORAK, P.; **TREATMENT OF SULPHATE LEACH LIQUORS TO RECOVER COBALT FROM WASTE DUSTS GENERATED BY GLASS INDUSTRY.** Hydrometallurgy 77 (2005) 67-73.

113 - BURZYNSKA, L.; RUDNIK, E.; **THE INFLUENCE OF ELECTROLYSIS PARAMETERS ON THE COMPOSITION AND MORPHOLOGY OF Co-Ni ALLOYS.** Hydrometallurgy (2000) 133-149.

114 - FAN, C.; PIRON, D.L.; **STUDY OF ANOMALOUS NICKEL-COBALT ELECTRODEPOSITION WITH DIFFERENT ELECTROLYTES AND CURRENT DENSITIES.** Electrochimica Acta, Vol. 41, N° 10, pp. 1713-1719, 1996.

115 - DOLATI, A.; SABADI, M.; NOURI, E.; GHORBANI, M.; **A STUDY ON THE KINETIC OF THE ELECTRODEPOSITED Co-Ni ALLOY THIN FILMS IN SULFATE SOLUTION.** Materials Chemistry and Physics 102 (2007) 118-124.

116 - GÓMEZ, E.; PANÉ, S.; VALLES, E.; **ELECTRODEPOSITION OF Co-Ni-Cu SYSTEMS IN SULPHATE-CITRATE MEDIUM.** Electrochimica Acta 51 (2005) 146-153.

117 - GOLODNITSKY, D.; ROSENBERG, Y.; ULUS, A.; **THE ROLE OF ANION ADDITIVES IN THE ELECTRODEPOSITION OF NICKEL-COBALT ALLOYS FROM SULFAMATE ELECTROLYTE.** Electrochimica Acta 47 (2002) 2707-2714.

118 - SHARMA, I. G.; ALEX, P.; BIDAYE, A.C.; SURI, A.K.; **ELECTROWINNING OF COBALT FROM SULPHATE SOLUTIONS.** Hydrometallurgy 80 (2005) 132-138.

---

119 - JEFFREY, M.I.; CHOO, W.L.; BREUER, P.L.; **THE EFFECT OF ADDITIVES AND IMPURITIES ON THE COBALT ELECTROWINNING PROCESS.** Minerals Engineering, Vol. 13, No. 12, pp. 1231-1241, 2000.

120 - PRADHAN, N.; SINGH, P.; TRIPATHY, B.C.; DAS, S.C.; **ELECTROWINNING OF COBALT FROM ACIDIC SULPHATE SOLUTIONS-EFFECT OF CHLORIDE ION.** Minerals Engineering, Vol. 14, No. 1, pp. 115-183, 2001.

121 - NJAU, K. N.; WOUDE, M.; VISSER, G. J.; JANSSEN, L. J. J.; **ELECTROCHEMICAL REMOVAL OF NICKEL IONS FROM INDUSTRIAL WASTEWATER.** Chemical Engineering Journal, Vol. 79, Issue 3, pp.187-195, 2000.

122 - YIN, K. M.; LIN, B. T.; **EFFECTS OF BORIC ACID ON THE ELECTRODEPOSITION OF IRON, NICKEL AND IRON-NICKEL.** Surface and Coatings Technology, Vol. 78, Issues 1, pp. 205-210, 1996.

123 - ILEA, P.; POPESCU, I.; URDA, M.; ONICIU, L.; **THE ELECTRODEPOSITION OF MANGANESE FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF MnSO<sub>4</sub>. IV: ELECTROWINNING BY GALVANOSTATIC ELECTROLYSIS.** Hydrometallurgy 46 (1997) 149-156.