

Denise Croce Romano Espinosa

RECICLAGEM DE BATERIAS DE NÍQUEL-CÁDMIO

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
título de Doutor em Engenharia.

CONSULTA
FT-1772

São Paulo
2002

20

Denise Croce Romano Espinosa

RECICLAGEM DE BATERIAS DE NÍQUEL-CÁDMIO

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Doutor em
Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

São Paulo
2002



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
TERMO DE JULGAMENTO
DE
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos 29 dias do mês de novembro de 2002, às 14:00 horas, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, presente a Comissão Julgadora, integrada pelos Senhores Professores Doutores Jorge Alberto Soares Tenório, orientador da candidata, Arthur Pinto Chaves, Andréa de Moura Bernardes, Arlindo Philippi Junior e Claude Henri Paul Lupis, iniciou-se a Defesa de Tese de Doutorado do(a) Sr(a) **DENISE CROCCE ROMANO ESPINOSA**

Título da Tese: "RECICLAGEM DE BATERIAS DE NÍQUEL-CÁDMIO"
 Concluída a arguição, procedeu-se ao julgamento na forma regulamentar, tendo a Comissão Julgadora considerado o(a) candidato(a):

Prof.Dr. Jorge Alberto Soares Tenório..... (*aprovado*)
 Prof.Dr. Arthur Pinto Chaves..... (*aprovado*)
 Profª.Drª. Andréa de Moura Bernardes..... (*APROVADA*)
 Prof.Dr. Arlindo Philippi Junior..... (*aprovado*)
 Prof.Dr. Claude Henri Paul Lupis..... (*aprovado*)

Para constar, é lavrado o presente termo, que vai assinado pela Comissão Julgadora e pela Secretária de Pós-Graduação.

São Paulo, 29 de novembro de 2002.
 A COMISSÃO JULGADORA

Secretária: Elisabete Ap^a F.S.Ramos *Elisabete Ramos*
 Obs.: Resolução 4476, de 17.09.1997 Altera dispositivos do Regimento Geral da USP Art.109 - Imediatamente após o encerramento da arguição da dissertação ou da tese cada examinador expressará seu julgamento em sessão secreta, considerando o candidato aprovado ou reprovado.
 Homologado pela C.P.G. em reunião realizada 09/12/02.

À memória do meu tio e padrinho,
Justiniano José Croce.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pela amizade, pela paciência e pelo constante incentivo nos anos que trabalhamos juntos.

Ao Jean pela ajuda na compra do moinho de facas, pela amizade e pelo apoio.

Aos amigos: Jefferson, Pedro, Cleusa, Marcelo, Alexandre, Paulo, Denise, Marcel, Alexander, Humberto, Estéfano pelo clima sempre bom de convívio e pela amizade e pelas conversas.

Ao Danilo e ao Lívio pelo auxílio na solução de diversos problemas técnicos.

Aos técnicos que auxiliaram na realização de ensaios: Fernanda, Cecília, Cláudia, Jaqueline, Débora, Gilson e Lílian.

À empresa Motorola S.A., na pessoa do Eng. Luiz Ceolato, pelo fornecimento do material que foi estudado.

Ao meu marido Rodrigo pelo amor, compreensão e apoio ao longo destes anos.

Aos meus pais, Augusto e Zaira, pelo carinho, pela compreensão e pelo apoio incondicional.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa de estudos (processo nº98/12708-6) e pelo projeto de auxílio à pesquisa (processo nº 97/14216-0).

Sumário

Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas.....	viii
Resumo	x
Abstract.....	xi
1. Introdução Teórica.....	1
1.1 Sobre a Resolução 257/99 do Conama.....	2
1.2 Cádmió	5
1.3 Níquel	8
1.4 Pilhas e baterias	10
1.4.1 Pilhas à base de zinco	11
Pilhas secas.....	11
Pilhas alcalinas	12
1.4.2 Baterias recarregáveis	13
Baterias de níquel-cádmió	16
Baterias de níquel –metal hidreto	20
Baterias de íons de lítio.....	25
Baterias de chumbo ácido.....	30
1.5 Legislação.....	34
1.6 Reciclagem de pilhas e baterias	36
1.6.1 Rotas para reciclagem de pilhas e baterias.....	37
1.6.2 Processos para a reciclagem de pilhas e baterias.....	40
Processo Inmetco	43
Processo Accurec	46
Processo TNO	48
Processo SAB NiFe	51
Processo Snam - Savam	52
Processo Eveready	53
Reciclagem de baterias de níquel-metal hidreto e íons de lítio.....	54
Processo Sumitomo	57
Processo Recytec.....	58
Processo Waelz	60
Processo TERA	62
Processo Batenus.....	62
1.7 Coleta e destinação.....	63

1.8 Termodinâmica da destilação do cádmio.....	67
1.8.1 Sem a utilização de agente redutor	67
1.8.2 Utilizando redutor	70
2. Objetivos.....	72
3. Materiais e Métodos.....	73
3.1 Desmantelamento manual e caracterização das baterias	74
3.2 Condicionamento da sucata de baterias de níquel-cádmio para o tratamento pirometalúrgico	75
3.2.1 Equipamentos	76
3.2.2 Rota I	76
3.2.3 Rota II	77
3.3 Ensaios preliminares	78
3.4 Montagem do equipamento para destilação do cádmio	80
3.5 Manufatura dos cadinhos	83
3.6 Destilação do cádmio.....	84
3.6.1 Destilação a vácuo.....	85
3.6.2 Destilação em atmosfera inerte	87
3.6.3 Redução com carbono.....	89
3.6.4 Caracterização dos produtos	90
3.7 Ensaios termogravimétricos	91
3.7.1 Ensaios a vácuo.....	92
3.7.2 Ensaios sob atmosfera de nitrogênio.....	94
3.7.3 Ensaios com adição de redutor e sob atmosfera de nitrogênio	95
3.7.4 Redutores	96
4. Resultados e Discussão.....	97
4.1 Desmantelamento manual das baterias	97
4.2 Caracterização eletrodos	101
4.2.1 Análise química.....	101
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura e EDS.....	103
4.2.3 Análise granulométrica e área específica dos eletrodos.....	107
4.2.4 Difração de raios-X	109
4.3 Condicionamento das baterias de níquel-cádmio para o tratamento pirometalúrgico	112
4.3.1 Rota I	113
4.3.2 Rota II	114
4.3.3 Rota de tratamento escolhida	116
4.4 Ensaios preliminares	119

4.5 Destilação do cádmio.....	126
4.5.1 Destilação a vácuo.....	127
4.5.2 Destilação em atmosfera inerte	135
4.5.3 Redução com carbono.....	139
4.5.4 Caracterização dos produtos	141
4.6 Ensaio termogravimétrico	145
4.6.1 Ensaio a vácuo.....	145
4.6.2 Ensaio com atmosfera de nitrogênio.....	158
4.6.3 Ensaio com adição de redutor e sob atmosfera de nitrogênio ...	159
4.6.4 Redutores	162
5. Análise dos resultados.....	165
5.1 Efeito da temperatura e do tempo de processamento	166
5.2 Redutor.....	168
5.3 Evolução dos processos	170
5.4 Possibilidade de desenvolvimento de um processo único para todas as baterias	173
5.5 Disposição de pilhas e baterias em aterros	176
5.6 Sistemas e metas de coleta	177
6. Conclusões.....	182
Referências Bibliográficas	185

Lista de Figuras

Figura 1 – Comparação do consumo de cádmio estimado para cada uma de suas principais aplicações em 1980 e 1990 nos EUA.	6
Figura 2 – Comparação do consumo de cádmio estimado para cada uma de suas principais aplicações em 1981, 1984 e 1989 na Alemanha.	7
Figura 3 – Desenho esquemático de um acumulador de NiCd selado cilíndrico.	19
Figura 4 – Esquema em corte de um acumulador de NiMH.	21
Figura 5 – Densidade de energia de vários tipos de baterias recarregáveis, presente (não hachurado) e futuro (hachurado) baseados nos eletrodos.	25
Figura 6 – Número de células vendidas mundialmente nos anos de 1995 e 1996 (dados de <i>Battery Association of Japan (1997)</i>).	26
Figura 7 – Esquema do mecanismo de carga e descarga um acumulador de íons de lítio.	28
Figura 8 – Corte do acumulador cilíndrico de íons de Li utilizado em telefones celulares.	30
Figura 9 – Fluxograma do processo pirometalúrgico de reciclagem de baterias de Pb.	33
Figura 10 – Esquema do processo Inmetco usado para o tratamento de baterias e resíduos até 1995.	44
Figura 11 – Esquema do processo Accurec.	48
Figura 12 – Fluxograma do processo TNO para reciclagem de baterias de NiCd.	50
Figura 13 – Fluxograma do processo TNO para tratamento de pilhas secas e alcalinas.	51
Figura 14 – Fluxograma do processo Sumitomo.	58
Figura 15 – Fluxograma do processo Recytec.	60
Figura 16 – Valores de P_{O_2} em função de P_{Cd}	69
Figura 17 – Valores de pressão total em função da temperatura.	69
Figura 18 – Curvas de ΔG° em função temperatura para a formação de CO, NiO e CdO. As indicações F e E na curva do CdO indicam respectivamente a passagem do Cd de sólido para líquido e de líquido para vapor.	71
Figura 19 – Esquema do aparato experimental utilizado nos ensaios preliminares.	79
Figura 20 – Equipamento utilizado para a realização dos ensaios de destilação a vácuo.	81
Figura 21 – Detalhe da montagem do medidor de vácuo.	82

Figura 22 – Condensadores usados nos ensaios com atmosfera de nitrogênio.....	83
Figura 23 – Esquema das camadas constituintes de um acumulador de NiCd selado. A seta indica o sentido que o sistema é enrolado.....	97
Figura 24 – Principais componentes das baterias de NiCd.....	98
Figura 25 – Fração em peso dos principais componentes (a) das baterias de celular de NiCd e (b) dos acumuladores encontrados no interior das baterias.....	100
Figura 26 – Imagem do material do eletrodo negativo obtida em MEV, elétrons secundários.....	104
Figura 27 – Espectro de EDS de partículas do eletrodo negativo.....	104
Figura 28 – Imagem do material do eletrodo positivo obtida em MEV, elétrons secundários. (a) Vista mais geral. (b) Detalhe de um dos tipos partícula.....	106
Figura 29 – Espectros de EDS: (a) Matriz (b) de partículas do eletrodo positivo Figura 28b.....	107
Figura 30 – Análise granulométrica de amostras dos eletrodos positivo e negativo de acumuladores de NiCd.....	108
Figura 31 – Espectro de difração de raios-X do eletrodo negativo.....	109
Figura 32 – Espectro de difração de raios-X do eletrodo positivo.....	110
Figura 33 – Fluxograma do processo utilizado para o tratamento físico da sucata de baterias de NiCd.....	118
Figura 34 – Material proveniente do procedimento mostrado na Figura 33 e que foi usado nos ensaios de destilação do cádmio.....	118
Figura 35 - Espectro de difração de raios-X da amostra que permaneceu no cadinho do ensaio EPO900a (Temperatura 900°C, atmosfera O ₂ e tempo de residência de 1h).....	120
Figura 36 - Espectro de EDS da amostra de material condensado no ensaio EPO900a (T = 900°C e atmosfera: O ₂).....	121
Figura 37 – Espectro de difração de raios-X do material condensado no ensaio EPO900b (T = 900°C e atmosfera: O ₂).....	122
Figura 38 - Espectro de difração de raios-X da amostra que permaneceu no cadinho proveniente do ensaio EPO1450 (T = 1450°C e atmosfera: O ₂)...	123
Figura 39 - Espectro de difração de raios-X da amostra material condensado proveniente do ensaio EPO1450 (T = 1450°C e atmosfera: O ₂).....	123
Figura 40 – Espectro de difração de raios-X da amostra que permaneceu no cadinho no ensaio EPI900 (T = 900°C e atmosfera: Ar).....	125
Figura 41 – Espectro de difração de raios-X da amostra condensada no ensaio EPI900 (T = 900°C e atmosfera: Ar).....	125
Figura 42 – Espectro de difração de raios-X do material que permaneceu no cadinho ao final do ensaio VT900 (T = 900°C, vácuo e tempo de residência: de 1h).....	128

Figura 43 – Espectro de difração de raios-X da amostra de material condensado no ensaio VT900 (T = 900°C, vácuo e tempo de residência de 1h).	128
Figura 44 – Espectro de difração de raios-X do material que permaneceu no cadinho em ensaio ME900 (T = 900°C, vácuo, carga: mistura dos eletrodos).....	131
Figura 45 – Espectro de difração de raios-X da amostra de material condensado em ensaio realizado a 900°C a vácuo com a carga da mistura dos eletrodos. Ensaio ME900.....	131
Figura 46 – Redução de Cd (em % peso) em função do tempo de tratamento para os ensaios VD7 e VD9, nas temperaturas de 700 e 900°C, respectivamente.	134
Figura 47 – Comparação dos resultados obtidos nos ensaio VT (a vácuo) e NT (atmosfera inerte de N ₂).....	137
Figura 48 – Concentração de Cd do material que permaneceu no cadinho em função do tempo de ensaio. Resultados obtidos por análise química por espectroscopia de absorção de raios-X.....	138
Figura 49 – Concentração de Cd nas amostras que permaneceram no cadinho ao final dos ensaios da série RDe.....	140
Figura 50 – Concentração de Cd nas amostras que permaneceram no cadinho ao final dos ensaios da série RD.....	140
Figura 51 – Foto do material condensado.	142
Figura 52 - Análise granulométrica para o material que ficou no cadinho nos ensaios de redução com vácuo, nitrogênio e com antracito (reductor).	144
Figura 53 – Curva TG do ensaio V950PC (T = 950°C, vácuo).	146
Figura 54 – Porcentagem de eliminação de Cd do eletrodo negativo em função do tempo.	147
Figura 55 – Variação do tempo para eliminação do cádmio da amostra em função da temperatura de ensaio.	148
Figura 56 – Partículas do material de que permaneceu no cadinho após o ensaio V900PC.....	149
Figura 57 – (a) Detalhe do precipitado mais claro encontrado sobre as partículas mostradas na Figura 56. (b) EDS da matriz.....	150
Figura 58 – Curva TG do ensaio V1000PP.	151
Figura 59 – Porcentagem de eliminação de Cd do eletrodo positivo.....	152
Figura 60 – Variação do tempo para eliminação do cádmio da amostra com a temperatura de ensaio. Comparação dos resultados para o eletrodo negativo e positivo.....	153
Figura 61 – Partículas do material que permaneceu no cadinho ao final do ensaio V950PP.....	155

Figura 62 – (a) Detalhe da Figura 61 evidenciando material precipitado (claro, marcado com a letra “p”) sobre a matriz (escura) da amostra. (b) Espectro de EDS do precipitado mais claro mostrado com a letra “p”. (c) Espectro de EDS da matriz.	157
Figura 63 – Curva TG dos ensaios N850PC e N950PC.	159
Figura 64 – Curva TG do ensaio N900PCC.	160
Figura 65 – Perdas de massa associadas à decomposição do CdO e à evaporação do Cd.	161
Figura 66 – Curva do ensaio de TG do antracito e do tecido.	162

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Quadro comparativo entre as baterias recarregáveis portáteis disponíveis no mercado.....	15
Tabela 2 – Composição química típica dos eletrodos	23
Tabela 3 – Composição química do copo e grade do acumulador.....	23
Tabela 4 – Ensaio preliminares.....	80
Tabela 5 – Relação dos ensaios de destilação do Cd a vácuo.	86
Tabela 6 – Relação dos ensaios de destilação do Cd utilizando nitrogênio como atmosfera e carga de acumuladores moídos.....	88
Tabela 7 – Relação dos ensaios de destilação do Cd utilizando nitrogênio como atmosfera e carga de acumuladores moídos com adição de antracito.....	90
Tabela 8 – Ensaio termogravimétricos a vácuo.	93
Tabela 9 – Ensaio termogravimétricos sob atmosfera de nitrogênio. Carga: eletrodo negativo.	94
Tabela 10 – Ensaio termogravimétricos com adição de redutor e sob atmosfera de nitrogênio. Carga: eletrodo negativo.....	96
Tabela 11 – Resultado do desmantelamento manual das baterias e dos acumuladores que tinham a tela metálica como base para os dois eletrodos.	99
Tabela 12 – Resultados das análises químicas dos eletrodos por fluorescência de raios-X. Resultados expressos em porcentagem em peso.....	102
Tabela 13 – Resultados dos ensaios de BET para os eletrodos negativo e positivo.	108
Tabela 14 – Concentração dos principais componentes dos eletrodos calculada a partir da análise química por fluorescência de raios-X considerando-se o oxigênio e hidrogênio.	111
Tabela 15 – Resultado da separação magnética das amostras obtidas na moagem em moinho de facas das baterias inteiras.....	113
Tabela 16 – Ensaio granulométrico da amostra obtida após a moagem em britador de impacto.	114
Tabela 17 – Separação magnética dos produtos que continham metais. ...	115
Tabela 18 – Resultado das análises químicas do Cd contido nas amostras que ficaram no cadinho nos ensaios VT. Resultados em porcentagem em peso.....	129
Tabela 19 – Resultados das análises químicas do material que permaneceu no cadinho após cada ensaio VD7.....	132

Tabela 20 – Resultados das análises químicas do material que permaneceu no cadinho após cada ensaio VD9.	133
Tabela 21 – Resultados das análises químicas do material que permaneceu no cadinho nos ensaios da série NT.....	136
Tabela 22 – Resultado da análise química do Cd obtido em ensaio a 900°C, a vácuo e tempo de residência de 2h.....	142
Tabela 23 – Análise química das frações obtidas na análise granulométrica do material que ficou no cadinho do ensaio de destilação do Cd a vácuo.	145

Resumo

O consumo de pilhas e baterias tem crescido com o aumento do uso de produtos portáteis. As pilhas e baterias podem conter metais pesados e portanto alguns cuidados precisam ser tomados na sua disposição. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) formulou uma resolução (nº 257) que regulamenta o descarte de pilhas e baterias. Pela resolução do Conama, as baterias de NiCd não podem ser dispostas juntamente com o lixo doméstico. Uma solução para a disposição das baterias de NiCd esgotadas é a reciclagem. Os objetivos desta tese são caracterizar as sucatas de baterias de NiCd usadas em telefonia celular, estudar a reciclagem deste tipo de bateria através do processamento pirometalúrgico para a destilação do cádmio em condições diferentes (sob vácuo, com atmosfera de gás inerte e, com adição de redutor e atmosfera de gás inerte) e, comparar os resultados de destilação para os diferentes processos estudados. Na caracterização da sucata de baterias de NiCd, inicialmente algumas baterias foram desmanteladas manualmente para a separação de seus componentes internos e entendimento de sua construção. Os eletrodos foram caracterizados por análise química, difração de raios-X, análise granulométrica, análise de área específica e microscopia eletrônica de varreduras com análise de micro-regiões. Foi estudado um procedimento usando operações unitárias de Tratamento de Minérios para o condicionamento da sucata para o tratamento pirometalúrgico de destilação do cádmio. Foi montado em equipamento experimental para a destilação do cádmio sob vácuo ou sob atmosfera de nitrogênio. Este equipamento é composto essencialmente por um forno elétrico tubular com uma retorta de aço inoxidável, um condensador de cobre refrigerado a água e uma bomba de vácuo. Para os ensaios com atmosfera de nitrogênio a bomba de vácuo era desacoplada e um flange, que permitia a entrada de gases, acoplado, também era utilizado um segundo condensador por dentro da retorta. A destilação do cádmio também foi estudada por termogravimetria, tendo como carga dos ensaios o material dos eletrodos. Os resultados mostraram que o material orgânico existente no interior dos acumuladores age como redutor, tal fato fica evidente nos ensaios de simulação a vácuo e com nitrogênio, nos quais obteve-se um material metálico composto principalmente de níquel, ferro e cobalto. Este material metálico pode ser separado em duas frações, uma maior que 2,38mm composta de aço e outra menor que 2,38mm com composição aproximada de Ni-20%Co. Obteve-se ainda cádmio metálico com pureza superior a 99,95%. A destilação do cádmio é um processo dependente da temperatura, entretanto este efeito é mais significativo para temperaturas inferiores a 900°C.

Palavras chave: reciclagem, baterias, níquel, cádmio, cobalto, pirometalurgia, resíduos urbanos.

Abstract

The use of batteries is increasing in the last decade along with the use of portable devices. Batteries may contain heavy metals, so their disposal must be controlled. Conama (Conselho Nacional do Meio Ambiente – part of the Brazilian Environmental Agency) formulated a law that rule the disposal of batteries. Brazil is the only country in the Latin America that has a law concerning the disposal of batteries. The consumer batteries cannot be disposed of along with the municipal waste and their recycling is encouraged. This thesis' objectives are to characterize spent NiCd batteries (used in mobile telephones), to study the pyrometallurgical processes for the recycling of this kind of battery through cadmium distillation under different conditions (vacuum, nitrogen atmosphere and reductor addition to the charge) and, to compare the cadmium distillation results for the studied conditions. The characterization was carried out, initially, through the manual dismantling of some batteries and the separation of the internal components of the batteries. The electrodes were characterized by chemical analysis, specific surface area analysis, size separation, X-ray diffraction and scanning electronic microscopy with microprobe analysis. The spent batteries were prepared to the cadmium distillation process using unit operations of mining treatment. An experimental set-up was build to distillate the cadmium from NiCd batteries under vacuum and under nitrogen atmosphere. This set-up is composed essentially of an electric furnace, a stainless steel retort, a cooper water-cooled condenser attached to the retort and a vacuum pump. In the tests with nitrogen atmosphere, a flange that allowed the nitrogen into the chamber was attached to the set-up, the vacuum pump was detached and a second water-cooled condenser was inserted into the chamber. The cadmium distillation was also studied by thermogravimetric tests; the charge for the thermogravimetric tests was the material of the electrodes. The results showed that the organic material that is an internal part of the NiCd batteries acted as reductor in the distillation tests. The material that remained in the crucible at the end of the distillation tests was composed of metal fragments (steel) and metal dust (Ni-20% Co). The cadmium purity was higher than 99,95%. Cadmium distillation from its oxide is a temperature dependent process, however the temperature effect was stronger for temperatures lower than 900°C.

Keywords: recycling, battery, nickel, cadmium, cobalt, pyrometallurgy, municipal waste

1. Introdução Teórica

A destinação das pilhas e baterias a aterros urbanos deve-se ao fato deste tipo de resíduo ser decorrente do consumo pela população. Assim como estes resíduos, existem outros tipos de resíduos urbanos igualmente "perigosos". A palavra "perigosos" citada anteriormente foi destacada, pois não existe este tipo de classificação para resíduos urbanos, a classificação como resíduo sólido perigoso é utilizada apenas para resíduos sólidos industriais.

Segundo o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), cerca de 1% do lixo urbano é constituído por resíduos sólidos contendo elementos tóxicos⁽¹⁾. Estes resíduos são provenientes de lâmpadas fluorescentes, termômetros, latas de inseticidas, pilhas, baterias, latas de tinta, entre outros produtos que a população joga no lixo, pois não sabe que se trata de resíduos perigosos contendo metais tóxicos ou elementos tóxicos ou, não tem alternativa para descartar esses resíduos.

As pilhas e baterias apresentam em sua composição metais tóxicos considerados perigosos à saúde humana e ao meio ambiente. Segundo a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) nº 257, de 30 de junho de 1999, os fabricantes e importadores de pilhas e baterias tiveram prazo de 2 anos para implantar sistemas de reutilização, reciclagem, tratamento e/ou disposição final de baterias que não atendam os limites mínimos de Cd, Pb e Hg⁽²⁾.

Uma maneira de reduzir o impacto ambiental do uso de pilhas e baterias é a substituição de produtos antigos por novos que propiciem maior tempo de uso, como por exemplo, o uso de pilhas alcalinas ou de baterias

recarregáveis no lugar de pilhas comuns. Outra maneira de reduzir o impacto ambiental causado pelo descarte de pilhas e baterias usadas é o desenvolvimento tecnológico visando a diminuição ou eliminação de metais tóxicos na constituição desses produtos, como já está sendo feito com as pilhas que não contém mercúrio.

1.1 Sobre a Resolução 257/99 do Conama

O Conama, em 30 de junho de 1999 regulamentou a fabricação e o descarte de pilhas e baterias. A seguir serão transcritos trechos desta resolução do Conama.

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

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

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

reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final ambientalmente adequada...”

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

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

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

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

Os fabricantes e importadores deverão implementar sistemas de coleta, transporte, armazenamento, reutilização, reciclagem tratamento e/ou disposição final, em prazos definidos na resolução. As pilhas e baterias que

estiverem dentro das especificações acima poderão ser dispostas pela população juntamente com os resíduos domiciliares.

A resolução parece bastante conservadora, uma vez que a maioria dos limites propostos já está dentro do que os fabricantes de pilhas alcançam há alguns anos. Assim, principalmente as baterias de NiCd e chumbo-ácido estão sujeitas a maior controle pelas empresas.

Destaca-se que o efeito dos metais pesados depende muito do seu estado no produto. Por exemplo, usa-se Hg nos amálgamas dentários. A resolução permitirá até 250ppm (0,025%) de Hg nas pilhas, entretanto não se considera que o mesmo está, em sua maioria, solúvel nas pilhas e, portanto, estas seriam consideradas resíduo classe 1, se submetidas à mesma sistemática de classificação de resíduos industriais.

As baterias de NiCd não estão dentro dos limites estabelecidos pela legislação, uma vez que elas contêm cerca de 17% de Cd^(3,4). Isso faz com que sua coleta e destinação sejam regulamentadas pela resolução 257/99 do Conama. A reciclagem das baterias de NiCd é uma das alternativas propostas pela resolução para a destinação desse tipo de baterias. A lei de crimes ambientais, nº 9605, prevê punição aos infratores flagrados jogando estes materiais no lixo comum: 1 a 4 anos de prisão e multa. O Brasil é o único país da América do Sul que já tem leis sobre o assunto⁽⁵⁾.

Atualmente as empresas que comercializam baterias que necessitam de coleta e destinação adequadas já tem um sistema de coleta organizado e a destinação das baterias recolhidas depende da empresa. Segundo Reidler⁽⁶⁾, que estudou a situação atual das pilhas e baterias no município de São Paulo, o maior problema detectado no sistema de coleta e destinação

das pilhas e baterias foi o desconhecimento da legislação por parte da população e de comerciantes.

1.2 Cádmio

A abundância do cádmio na crosta terrestre é cerca de 0,2 ppm. Este metal foi descoberto na Alemanha, em 1817, sendo que este país foi o principal produtor de cádmio até a Primeira Guerra Mundial. O minério de cádmio é encontrado associado ao minério de zinco, assim ele é geralmente produzido como subproduto na produção de zinco primário. A concentração de cádmio no concentrado de zinco é de cerca de 0,3 a 0,5% e, estima-se que entre 90 e 98% deste cádmio seja recuperado. Cerca de 3kg de cádmio são produzidos para cada tonelada de zinco⁽⁷⁾.

O cádmio é consumido predominantemente em países industrializados, os maiores consumidores de cádmio sendo EUA, Japão, Bélgica, Alemanha, Grã Bretanha e França. Estes países representam cerca de 80% do consumo mundial. Suas principais aplicações são como componente de baterias de NiCd, revestimento contra corrosão, pigmento, estabilizante para PVC, além de ser elemento de liga para indústria eletrônica⁽⁸⁾.

Logo após a sua descoberta, o cádmio era utilizado basicamente na forma de sulfeto como pigmento de tintas. O sulfeto de cádmio imprime uma cor amarela às tintas. No início do século XX os amálgamas dentários eram composto essencialmente por 26% Cd e 74%Hg⁽⁷⁾.

Durante a Segunda Guerra Mundial, nos EUA, do total de cádmio utilizado no país, apenas cerca de 1% era destinado para a produção de baterias, já 70% era usado em revestimento. Em 1989, este panorama de utilização já havia mudado drasticamente, sendo que o cádmio utilizado na produção de baterias subiu para 35%, enquanto que a porcentagem usada em revestimento caiu para cerca de 30%⁽⁷⁾. A Figura 1 mostra a porcentagem de cádmio consumido em suas principais aplicações, em relação ao total do consumo nos EUA nos anos de 1980, 1990 e 2000^(7,9). A Figura 2 mostra esta porcentagem para a Alemanha nos anos de 1981, 1984 e 1989⁽¹⁰⁾.

Em 1996, cerca de 60% do cádmio consumido nos países ocidentais era na fabricação de baterias; este número sobe para 91% no Japão⁽¹¹⁾.

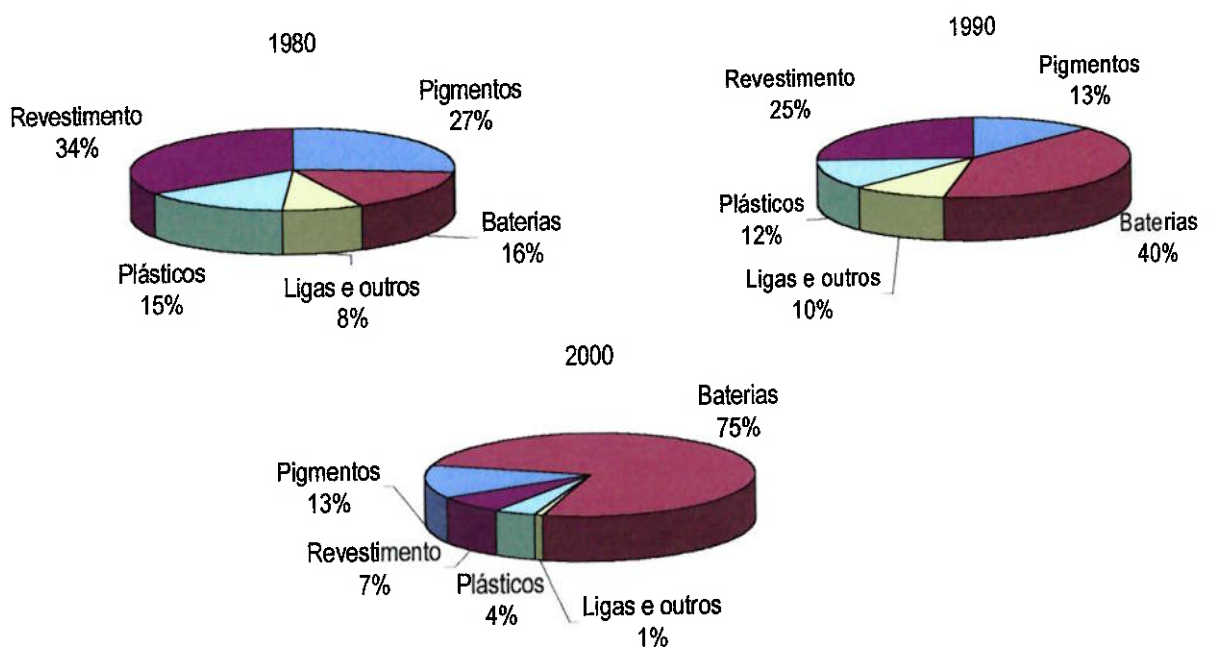


Figura 1 – Comparação do consumo de cádmio estimado para cada uma de suas principais aplicações em 1980 e 1990 nos EUA.

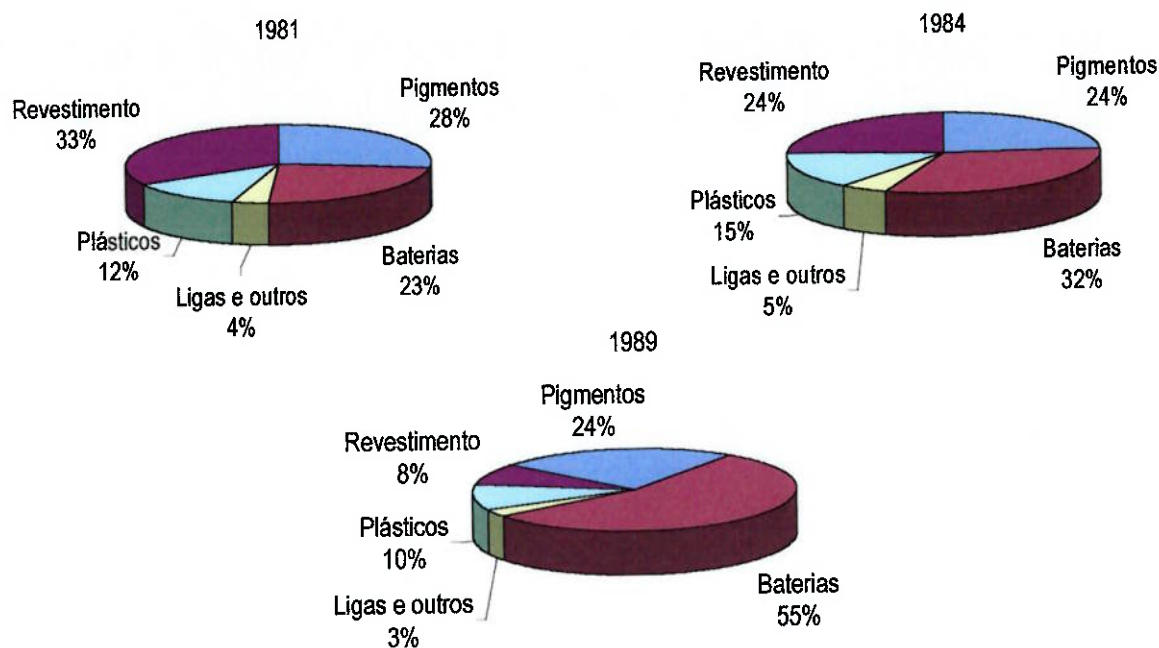


Figura 2 – Comparação do consumo de cádmio estimado para cada uma de suas principais aplicações em 1981, 1984 e 1989 na Alemanha.

Os efeitos prejudiciais à saúde associados à exposição ao cádmio começaram a ser divulgados na década de 40, mas a pesquisa sobre seus efeitos aumentou bastante na década de 60 com a identificação do cádmio como o principal responsável pela Doença *itai-itai*, que acometeu a população da bacia do Rio Jinzu, no Japão, na década de 1950. Esta doença atingiu principalmente mulheres japonesas idosas que tinham consumiam arroz altamente contaminado com cádmio⁽¹²⁾, e era caracterizada por múltiplas fraturas ósseas espontâneas⁽¹³⁾. Além das fraturas ósseas, a população desta região ainda foi acometida por disfunção renal irreversível e progressiva⁽¹⁴⁾.

Apesar do cádmio não ser essencial para o organismo dos mamíferos, ele segue os mesmos caminhos de metais essenciais ao

desenvolvimento como o zinco e o cobre no organismo. A meia-vida do cádmio em seres humanos é de 20-30 anos, ele se acumula principalmente nos rins, no fígado e nos ossos, podendo levar à disfunções renais crônicas e osteoporose^(12,13,14).

Em geral, a concentração de cádmio no sangue em pessoas fumantes é cerca de quatro a cinco vezes maior que em não-fumantes, e a concentração de cádmio no rim é cerca de duas a três vezes maior em fumantes do que em não-fumantes. Outra fonte importante de cádmio é a alimentação, a concentração de cádmio varia muito com o tipo de alimento, mas em geral cereais, vegetais e batata são os tipos de alimentos que contribuem mais para a exposição ao cádmio⁽¹³⁾.

1.3 Níquel

O níquel foi encontrado pela primeira vez na forma de impurezas no minério de cobre. Em 1715, Alex Fredrik Cronsted isolou-o pela primeira vez. Pouco deste minério foi extraído até 1875, quando minas na Nova Caledônia foram descobertas. O interesse comercial pelo níquel começou a crescer a partir de 1820, inicialmente ligas de níquel foram introduzidas na Europa para substituir a prata. A produção comercial de chapas de aço-níquel iniciou-se em 1885. O maior desenvolvimento na sua utilização ocorreu na indústria bélica, na produção de armas, e a partir daí começou sua utilização mais diversificada como pontes, estruturas, trilhos ferroviários, componentes automobilísticos, etc^(13,15).

No final da década de 1990, cerca de 60% do níquel produzido no mundo era utilizado na fabricação de aços inoxidáveis, sendo este fator determinante no preço do níquel. Uma das especificações para aço inoxidável consiste em aços contendo pelo menos 11% de cromo em sua composição. A função do níquel no aço inoxidável é principalmente para austenitizar sua estrutura. Uma faixa de composição típica para um aço inoxidável contendo níquel é cerca de 6% a 22% de níquel com 18% de cromo⁽¹⁵⁾. A produção destes tipos de aço vem crescendo nos últimos anos, devendo aumentar assim o consumo de níquel, pois os poucos substitutos para o níquel levam a um aumento de preço ou diminuição do desempenho do produto⁽¹⁶⁾.

Assim como o petróleo, o níquel é uma commodity crítica em períodos de guerra. Hoje o níquel e cobalto são utilizados na produção de superligas para motores de aeronaves e mísseis teleguiados. Também são utilizados na fabricação de chapas de aço inoxidável extremamente resistentes à corrosão, como em submarinos e navios, aquecedores alimentícios e equipamentos de armazenamento de petróleo^(15,16).

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 me geral. Casos de alergia ao níquel cresceram consideravelmente no século 20 com o aumento do uso de produtos feitos de ligas de níquel. A alergia ao níquel afeta de 15-20% 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, por exemplo, por usarem bijuterias. A sensibilização ao níquel ocorre pelo contato

direto e prolongado com a pele com itens que liberam níquel (relógios, botões de jeans, zíperes, armação de óculos, bijuterias). O manuseio de itens que contenham níquel como moedas, ferramentas, tesouras e chaves, pode contribuir para a exposição ao metal⁽¹³⁾.

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⁽¹³⁾. Além disso, apenas as moedas de 1 e 2 euros contêm níquel as outras moedas são feitas de aço coberto com cobre (1, 2 e 5 centavos de euro) ou uma liga conhecida como Ouro Nórdico (Cu89Al5Zn5Sn1). Esta decisão foi tomada para que o contato da população com o níquel fosse diminuído⁽¹⁷⁾.

Além de causar alergias, o níquel ainda é reconhecido por aumentar o risco de câncer pulmonar e gastrointestinal e de causar uma alta incidência de tumores malignos locais⁽¹⁸⁾.

1.4 Pilhas e baterias

Apesar dos termos *pilha*, *acumulador* e *bateria* terem significados distintos na língua portuguesa, há uma confusão no uso popular destes termos. A seguir estão as definições suas definições segundo o Dicionário Aurélio Básico da Língua Portuguesa⁽¹⁹⁾:

Pilha eletroquímica: sistema que transforma energia química em elétrica à custa de reações que se passam em dois eletrodos metálicos, imersos em uma solução ou em diferentes soluções.

Acumulador: sistema eletroquímico capaz de converter energia química em energia elétrica operando em condições de quase-reversibilidade, o que permite carregá-lo eletricamente pela transformação direta de energia elétrica em energia química.

Bateria. Conjunto de acumuladores ou de pilhas elétricos associados em série ou em paralelo, para produzir uma diferença de potencial maior, no primeiro caso, ou maior durabilidade, no segundo.

No Dicionário Michaelis ainda há a definição de pilha secundária, que coincide com a definição de acumulador⁽²⁰⁾:

O termo acumulador praticamente não é utilizado, o que pode ser observado na própria resolução 257 do Conama, que trata da disposição de pilhas e baterias. Pilha é o termo geralmente utilizado para as pilhas alcalinas e secas. Já outros tipos de pilhas e acumuladores, geralmente são denominados de baterias.

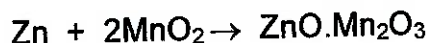
No capítulo de Introdução Teórica será utilizada a nomenclatura mais usual, como a utilizada na resolução 257 do Conama, para facilitar a leitura. No capítulo de resultados e discussão, para evitar confusões, o termo bateria será utilizado para designar um conjunto de acumuladores.

1.4.1 *Pilhas à base de zinco*

Pilhas secas

A pilha seca é o tipo de pilha mais popular principalmente em países menos desenvolvidos. A geração de energia na célula baseia-se na

oxidação do zinco e na redução parcial do dióxido de manganês. A reação global da célula é representada pela equação⁽²¹⁾:



Existem basicamente dois tipos de pilhas secas, as do tipo Leclanché e as zinco-cloreto. Ambas as células são muito semelhantes, a distinção entre elas é dada pela composição do eletrólito. Na célula Leclanché o eletrólito é uma solução de cloreto de amônio e cloreto de zinco. Já nas células zinco-cloreto, o eletrólito é constituído apenas de cloreto de zinco⁽²¹⁾.

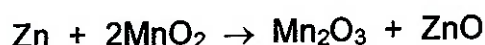
O sistema é constituído basicamente por um copo de zinco externo, que atua como cátodo. No interior deste recipiente é colocado o dióxido de manganês, que atua como ânodo. O eletrólito é composto de solução aquosa de cloretos de zinco e de amônio. Adiciona-se ainda carbono em pó ao dióxido de manganês com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica e para aumentar a capacidade de retenção do eletrólito⁽²¹⁾.

Cádmio e mercúrio costumavam ser usados como adições para inibir a corrosão. Chumbo é adicionado ao zinco para melhorar a conformabilidade do material. Entretanto, devido às restrições ambientais a concentração desses elementos tem decrescido nos últimos anos.

Pilhas alcalinas

As pilhas alcalinas podem ser consideradas menos agressivas ao meio ambiente do que as pilhas secas por terem maior tempo de vida útil e também por serem praticamente livres de Hg, Cd e Pb.

A reação global de descarga de uma pilha alcalina pode ser expressa como⁽²¹⁾:



Assim, o princípio é basicamente o mesmo das pilhas secas, ou seja, o de oxidação do zinco e redução parcial do dióxido de manganês. Todavia, o sistema tem alterações que permitem um melhor desempenho. As principais alterações estão na pureza dos materiais e na sua forma⁽²¹⁾.

O copo de zinco das pilhas secas é substituído por zinco em pó. Assim, existe maior quantidade de área de superfície para as reações. Outra alteração é o uso de eletrólito básico, o que reduz a corrosão do zinco, evitando assim a adição dos inibidores de corrosão (Pb e Hg). O eletrólito é uma solução aquosa que contém cerca de 30% em peso de KOH, contendo ainda hidróxido de zinco ou zincato. Usa-se dióxido de manganês eletrolítico no lugar do minério de manganês das pilhas secas⁽²¹⁾.

Existem também diferenças estruturais. No centro é colocado um pino de aço, que atua como pólo positivo, o qual é recoberto pela mistura do pó de zinco e eletrólito. Este núcleo é envolvido por dióxido de manganês compactado na forma de anéis⁽²¹⁾.

1.4.2 Baterias recarregáveis

As baterias recarregáveis representam, em 1994, cerca de 8% do mercado europeu de pilhas e baterias. Dentre elas pode-se destacar a de níquel-cádmio (NiCd) devido à sua grande representatividade: cerca de 70%

das baterias recarregáveis portáteis são de NiCd. O volume global de baterias recarregáveis vem crescendo 15% ao ano⁽²²⁾.

As baterias recarregáveis de NiCd podem ser divididas em dois tipos distintos: as portáteis e as para aplicações industriais e propulsão. Os principais usos das baterias de NiCd são: aparelhos domésticos (aspiradores de pó, processadores de alimento etc.), comunicação (equipamento de vídeo, telefones sem fio etc.), ferramentas (furadeiras, serras etc.), eletrônica (laptops, palm tops etc.), brinquedos (carros de rádio controle etc.), luzes de emergência, usos militares (detonadores, mísseis etc.), aviação (motor de partida da turbina etc.), iluminação de trens e metrô, força auxiliar em uma infinidade de aplicações e propulsão (veículos elétricos e autômatos)⁽²³⁾.

Atualmente, cerca de 75% das baterias de NiCd produzidas nos países ocidentais são utilizadas em equipamentos domésticos. Os outros 25% são empregadas em indústrias e aplicações de emergência como: sala de operações de hospitais e suprimento de energia de emergência para telefonia⁽²⁴⁾.

Com o aumento da utilização de aparelhos sem fio, laptops, telefones celulares e outros produtos eletrônicos, a demanda de baterias recarregáveis aumentou. Devido ao elevado teor de Cd, a destinação das baterias de NiCd é regulamentada em vários países do mundo. Isso fez com que alternativas fossem procuradas com o intuito de substituir as baterias de NiCd por outros tipos de baterias recarregáveis. As baterias de NiCd vêm sendo substituídas por baterias de níquel – metal hidreto (NiMH) e por baterias de íons de Li.

As baterias recarregáveis de níquel metal hidreto (NiMH) são aceitáveis em termos ambientais e tecnicamente podem substituir as de NiCd em muitas de suas aplicações, mas o preço de sua produção ainda é elevado quando comparado ao das de NiCd ⁽²³⁾.

Na década de 1990, foi colocado no mercado mais um tipo de bateria recarregável visando uma opção à utilização da bateria de NiCd. Este novo tipo de bateria é o de íons de lítio. A Tabela 1 mostra algumas características dos três tipos de baterias recarregáveis citados anteriormente ⁽²⁵⁾.

Tabela 1 – Quadro comparativo entre as baterias recarregáveis portáteis disponíveis no mercado ⁽²⁵⁾.

	NiCd	NiMH	Íons de Li
Densidade de Energia (Wh/kg)	40-60	60-80	100
Ciclo de Vida	1500	500	500-1000
Tempo de carga rápida	1h	2-4h	8-15h
Tolerância à sobrecarga	Moderada	baixa	Muito baixa
Custo típico (US\$) †	50	70	100
Uso comercial desde	1950	1990	1991

* quantidade de ciclos de carga/descarga para a capacidade da bateria decair de 100% para 80%.

† Preço em dólares americanos de maio/98.

As baterias de NiCd apresentam uma tecnologia madura e bem conhecida, enquanto os outros dois tipos são recentes e ainda não conquistaram inteiramente a confiança do usuário. Na Europa, havia um projeto para banir as baterias de NiCd do mercado, mas a EPBA (European Portable Battery Association) era contra esta medida dizendo que as novas baterias recarregáveis ainda não apresentam uma versatilidade tão boa

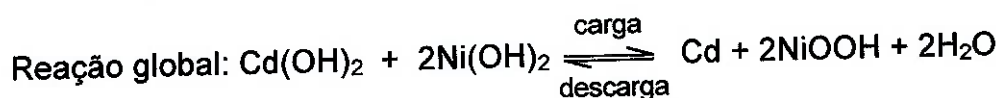
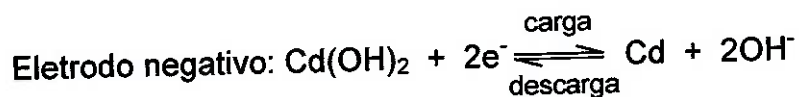
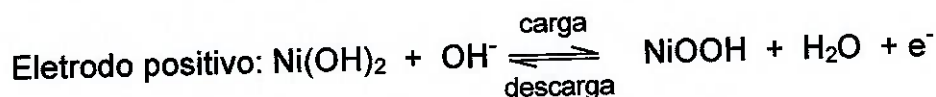
quanto a de NiCd, com isso cerca de 70% das baterias portáteis recarregáveis ainda eram de NiCd em 2000 ⁽²⁶⁾.

Baterias de níquel-cádmio

A tecnologia de pilhas alcalinas de níquel-cádmio foi desenvolvida em 1899 por Waldemar Jungner. Nesta época, os materiais constituintes da bateria eram raros e caros, limitando a utilização da bateria a situações muito especiais nas quais o preço não era um fator determinante. Em 1932, Shlecht e Ackermann inventaram os eletrodos porosos de níquel, nestes eletrodos eram depositados os materiais ativos da bateria, isto aumentou a área de contato do eletrodo permitindo uma melhor cinética na reação da bateria. Este avanço no material dos eletrodos foi significativo para o desenvolvimento das baterias seladas ^(23,27).

Em 1947, Neumann, conseguiu recombinar os gases oriundos da reação da bateria, o que permitiu a criação da bateria de níquel-cádmio selada. Até então as baterias utilizadas eram abertas (ventiladas) para permitir a exaustão dos gases formados. Estes avanços foram os determinantes para a evolução desta bateria até o seu estado atual ^(23,27).

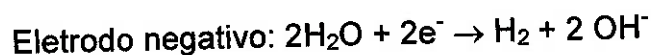
As baterias de níquel-cádmio têm um cátodo de Cd, que se transforma em $\text{Cd}(\text{OH})_2$, e um ânodo de NiOOH, que se transforma em $\text{Ni}(\text{OH})_2$. As reações de carga e descarga podem ser descritas simplificadaamente como ^(28,29,30).



Esta reação pode ser revertida através da passagem de corrente elétrica no sistema durante a fase de carga da bateria.

As baterias de NiCd podem ser classificadas em dois tipos: as abertas e as fechadas. As baterias abertas normalmente são empregadas em aplicações industriais. As baterias industriais precisam de altas taxas de carga e descarga e necessitam de eventual reposição de eletrólito ou água⁽³⁾.

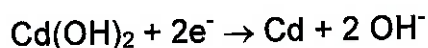
Para manter a capacidade, as células precisam ser carregadas pelo menos até cerca de 10% acima do seu limite (*overcharged*). Como resultado, o Cd(OH)₂ do eletrodo negativo é completamente consumido. Durante a sobrecarga oxigênio é gerado no eletrodo negativo enquanto hidrogênio é liberado no eletrodo positivo, conforme ilustram as reações⁽³¹⁾:



Nas baterias seladas, busca-se evitar a formação de hidrogênio e promover a reação do oxigênio com o Cd, para os eventuais períodos de

sobrecarga. Evita-se a evolução de hidrogênio fazendo-se com que sempre haja um excesso de hidróxido de Cd com relação ao de níquel. No caso do oxigênio, promove-se a melhor difusividade do mesmo usando eletrodos com bastante porosidade, limitando-se a quantidade de água no eletrólito e aumentando a quantidade de Cd. A formação de hidrogênio tem que ser evitada, pois a combinação do hidrogênio no eletrodo negativo é uma reação extremamente lenta.

Outra forma de evitar a formação de hidrogênio é a adição de Cd(OH)_2 ao eletrodo positivo. Assim ao invés da formação de hidrogênio ocorreria a reação:



O resultado líquido do processo de sobrecarga é a evolução de oxigênio no eletrodo positivo, seguido da difusão do mesmo e a oxidação do Cd no eletrodo negativo.

As baterias seladas ou fechadas normalmente são para uso doméstico, elas ainda são classificadas pelo seu formato: botão, retangular e cilíndrico⁽³²⁾.

No caso de baterias de NiCd para telefonia celular, as mais comuns são as cilíndricas. Um conjunto de baterias cilíndricas fica inserido dentro de uma cápsula de plástico resistente a choque, por exemplo, plástico tipo ABS (co-polímero composto de Acrilo-nitrila, Butadiêno e Estireno).

A Figura 3 mostra um esquema das baterias de NiCd cilíndricas seladas. Estas baterias são constituídas por eletrodos sinterizados enrolados a partir do núcleo.

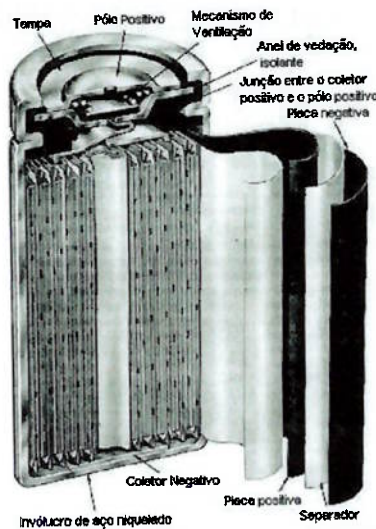


Figura 3 – Desenho esquemático de um acumulador de NiCd selado cilíndrico⁽³³⁾.

Os principais materiais que constituem uma bateria são: isoladores, eletrodo positivo, separadores, eletrodo negativo e copo metálico⁽²⁹⁾.

O copo metálico é de aço niquelado. O eletrodo negativo é feito com uma massa de Cd e CdO ou Cd(OH)₂. O eletrodo positivo é constituído por uma placa de Ni contendo orifícios e uma pasta constituída de hidróxidos de Ni, Co e Cd. Grafite e óxido de ferro em pó são normalmente adicionados para aumentar a condutividade elétrica dos póis de hidróxidos de níquel e de cádmio.^(3, 29,31, 34)

Pó de cobalto, hidróxido de cobalto ou outras formas de cobalto são adicionados a eletrodos de níquel com a finalidade de melhorar o desempenho do acumulador. Estes eletrodos são usados em acumuladores de níquel-cádmio, níquel-metal hidreto e níquel-hidrogênio. Esses compostos de cobalto são usados para recobrir as partículas de hidróxido de

níquel, causando assim um aumento na diferença de potencial entre a reação de oxidação do hidróxido de níquel (desejada) e a reação de descarga de oxigênio (não desejada)⁽³⁵⁾.

O eletrólito é uma solução de 25 a 35% de KOH que fica embebido num separador. Este separador é feito de um material que permaneça estável nas temperaturas de operação e que seja presente resistência mecânica suficiente para a operação de manufatura das baterias. Outra característica importante do separador é sua permeabilidade ao oxigênio, nas baterias seladas, o separador precisa ser permeável ao oxigênio, já, nas baterias abertas, ele precisa ser impermeável à passagem de oxigênio. Em geral, usam-se telas de poliamidas (como nylon), polietileno ou polipropileno nas baterias seladas. Nas baterias abertas, o separador é composto por celofane com nylon ou polipropileno microporoso ou polietileno, por exemplo^(36,37).

Baterias de níquel –metal hidreto

O surgimento das baterias de NiMH se deve ao sucesso do sistema gasoso níquel-hidrogênio, quando consideramos suas propriedades elétricas. Porém, devido a dificuldades na fabricação do sistema gasoso, ao uso de eletrodos de platina e ao alto controle de qualidade, sua utilização foi empregada apenas em aplicações de alto custo, cuja eficiência de processo é mais importante que o custo (aeroespaciais, por exemplo). Uma das soluções encontradas foi a substituição do hidrogênio na forma gasosa por hidretos.

Após varias pesquisas, limitou-se ao interesse a dois hidretos metálicos: LaNi_5 e MnNi_5 . Os acumuladores de NiMH atuais utilizam-se de variações destes materiais⁽³⁷⁾. Neles estes hidretos são presos a uma grade metálica porosa, por prensagem ou através de uma pasta (via úmida).

Uma bateria de celular constitui-se em quatro a cinco acumuladores envolvidos por uma embalagem plástica. Uma bateria de celular de NiMH segue o mesmo principio, contendo cinco acumuladores ligados em série. Cada acumulador pode ser dividido em nove partes⁽³⁸⁾, conforme mostrado na Figura 4. Estas partes são: 1, eletrodo positivo, 2, separador, 3, eletrodo negativo, 4, gaxeta, 5, ventilação, 6, disco de PVC isolante, 7, terminal positivo, 8, selo de proteção contra variações térmicas, 9, copo metálico.

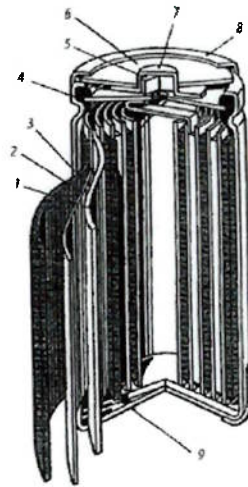


Figura 4 – Esquema em corte de um acumulador de NiMH⁽³⁸⁾

A constituição básica de cada uma das partes dos acumuladores de NiMH está descrita a seguir^(39.):

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

Separador: material não entrelaçado com característica isolante que consiga reter eletrólito para transporte iônico;

Eletrodo negativo: liga armazenadora de hidrogênio numa grade fina e flexível;

Gaxeta: tampa para vedar hermeticamente as partes inferior e superior do acumulador;

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

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

Terminal positivo: pólo positivo do acumulador, de aço niquelado;

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

Copo metálico: copo de aço niquelado que, além de constituir o esqueleto do acumulador, serve como terminal negativo.

Os acumuladores de NiMH para aplicações domésticas podem apresentar dois formatos distintos: cilíndrico e prismático, sendo que os cilíndricos pesam 25g e os prismáticos 17g⁽⁴⁰⁾.

A Tabela 2 mostra os elementos comumente encontrados nos eletrodos do sistema NiMH, e a Tabela 3 mostra a composição dos principais componentes metálicos deste tipo de bateria.

Tabela 2 – Composição química típica dos eletrodos⁽⁴¹⁾

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

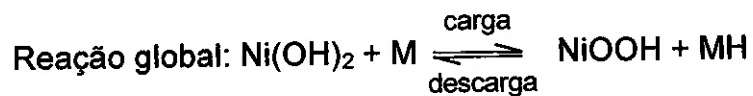
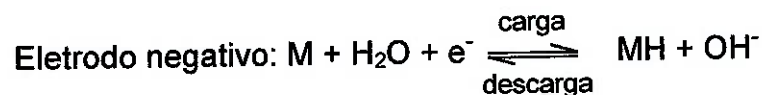
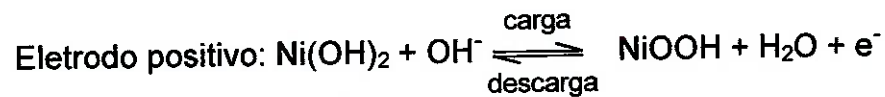
* Elementos como Fe, Si, Cr podem ocasionalmente ser encontrados

Tabela 3 – Composição química do copo e grade do acumulador⁽⁴²⁾

Parte	Composição
Corpo	91,1% Fe, 7,3% Ni
Grade	80,5% Ni, 3,4% Co, 1,6% Fe

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

Podemos considerar as seguintes reações no funcionamento geral do acumulador de NiMH⁽³⁷⁾:



Lupi *et al.*⁽⁴⁰⁾ caracterizaram acumuladores de NiMH cilíndricos e prismáticos encontrados no interior de baterias de celular. Eles chegaram à conclusão que cerca de 22,9% em peso dos acumuladores cilíndricos é devido ao invólucro metálico (corpo) dos acumuladores, já para os acumuladores prismáticos, o invólucro metálico representa cerca de 38% do peso. O eletrodo positivo representa cerca de 27,3% dos acumuladores cilíndricos e 24,1% dos prismáticos. Cerca de 5,4% em peso dos acumuladores cilíndricos é referente a separadores, enquanto para os prismáticos este valor é de cerca de 3,9%. O eletrodo positivo pode ser dividido em 2 partes, a massa ativa e um substrato metálico (grade). Nos acumuladores cilíndricos a massa ativa do eletrodo positivo representa cerca de 36,3% e a grade cerca de 5,7%. Nos acumuladores prismáticos a massa ativa representa 22,5% e a grade 5%. O filme plástico usado para envolver os acumuladores representa cerca de 1,2% do peso dos acumuladores cilíndricos e 1,5% do peso dos acumuladores prismáticos.

Baterias de íons de lítio

A bateria de íons de lítio recarregável tem uma capacidade de armazenamento 40% maior do que uma bateria de NiCd de tamanho equivalente.

Por causa disto, as baterias recarregáveis de íons de Li são consideradas como a melhor opção de armazenamento de energia para os aparelhos eletrônicos atuais. Outro motivo que destaca esse tipo de bateria é a sua alta densidade de energia ⁽⁴³⁾ (Figura 5).

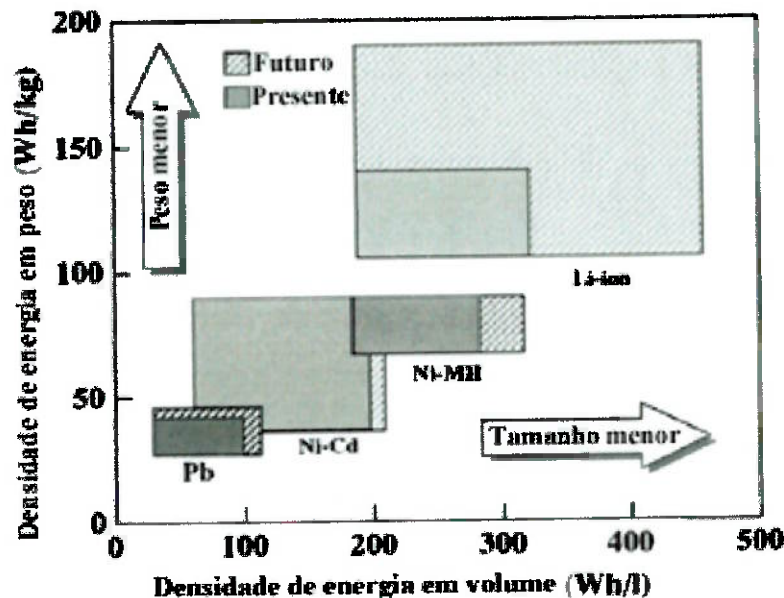


Figura 5– Densidade de energia de vários tipos de baterias recarregáveis, presente (não hachurado) e futuro (hachurado) baseados nos eletrodos⁽⁴³⁾.

Como se pode ver na Figura 5, as baterias recarregáveis de íons de Li tem a vantagem de ter 1,5 vezes o volume, 1,5 a 2 vezes a densidade de energia em peso, além disto elas apresentam aproximadamente 3 vezes a voltagem (~3,6V) de uma bateria de NiCd, por exemplo. As altas

performances desta bateria têm levado a vários desenvolvimentos recentes em telefones celulares, computadores pessoais com monitores de cristal líquido (LCD) e computadores de alta velocidade (Figura 6). Por exemplo, uma bateria de celular, pesando 95g e contendo uma célula de íons de Li com as dimensões de 46mm de largura, 22mm de comprimento e 11mm de espessura, pode operar durante 6h de conversação e 600h em espera⁽⁴³⁾.

Por causa da grande demanda do mercado consumidor de eletrônicos e, também, de veículos elétricos, vem sendo realizado um desenvolvimento na densidade de energia, corrente de saída, segurança e custo das baterias de íons de Li.

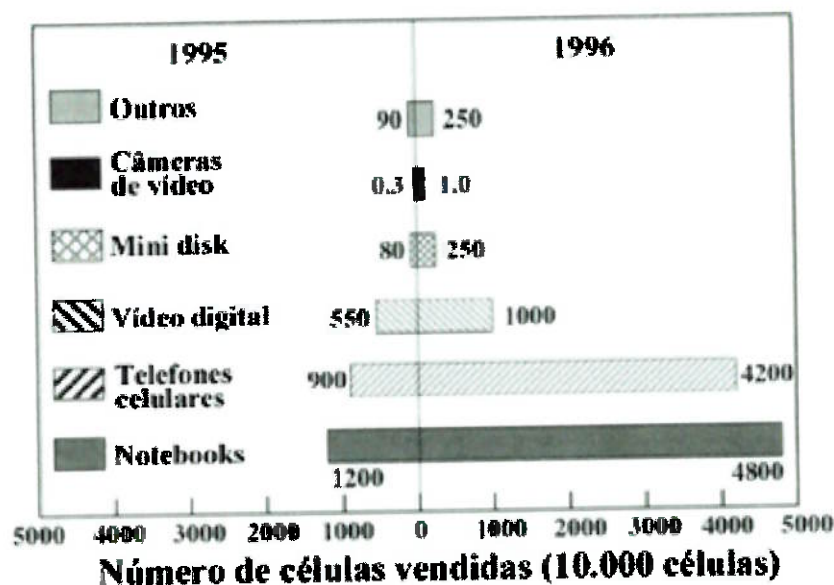


Figura 6– Número de células vendidas mundialmente nos anos de 1995 e 1996 (dados de *Battery Association of Japan (1997)*)⁽⁴³⁾.

Quanto aos aspectos químicos e físicos das baterias secundárias de íons de Li, é necessário entender porque as baterias primárias de Li evoluíram para as baterias recarregáveis de íons de Li. Na década de 1970,

as baterias primárias de Li começaram a ser comercializadas. Este tipo pode ser encontrado em várias conformações e os exemplos mais comuns são as baterias em forma de botão, usadas amplamente em relógios e agendas eletrônicas, e aquelas em forma cilíndrica, amplamente difundida no mercado brasileiro.

Na década de 1980, foi feito um esforço no sentido de se desenvolver uma bateria recarregável de lítio, mas devido a problemas de superaquecimento durante a carga da bateria esta não pôde ser comercializada. Outro problema encontrado foi o fato deste tipo de bateria não ter um ciclo de vida longo o suficiente comparado com os outros tipos de baterias secundárias no mercado.

No intuito de se resolver esse problema, o lítio metálico utilizado nas baterias primárias foi substituído por LiCoO_2 . Contudo, essas baterias não deixaram de usar os íons de lítio nas reações.

Esta substituição ocorreu por motivos de segurança, já que as baterias de Li metálico apresentam densidade de energia mais elevada que as baterias não metálicas de lítio e não haveria outro motivo para tal mudança. Essa troca de material metálico por não metálico viabilizou a comercialização dessas baterias⁽²⁵⁾.

Temos, na bateria, dois eletrodos. O positivo é formado por Li, enquanto o negativo pode ser feito de diversos materiais, como SO_2 , FeS_2 , monofluoreto de carbono, e, principalmente, MnO_2 ^(4, 44).

Existe uma diferença entre as baterias de íons de Li recarregáveis e as não recarregáveis. O eletrodo negativo utilizado na primeira difere do da segunda. Enquanto as baterias primárias usam o lítio metálico, as

secundárias utilizam um material do tipo Li_xMA_2 no eletrodo positivo, grafite no eletrodo negativo e LiPF_6 como eletrólito. Alguns exemplos de materiais usados no eletrodo negativo são LiCoO_2 , LiNiO_2 e LiMn_2O_4 (Figura 7). Estes materiais, quando no eletrodo positivo, estão juntamente com carbono e com um polímero cuja função é de fixar o óxido de lítio e o C à lâmina metálica deste eletrodo. Esse polímero é o PVDF ($[\text{CH}_2\text{CF}_2]_n$)⁽⁴³⁾.

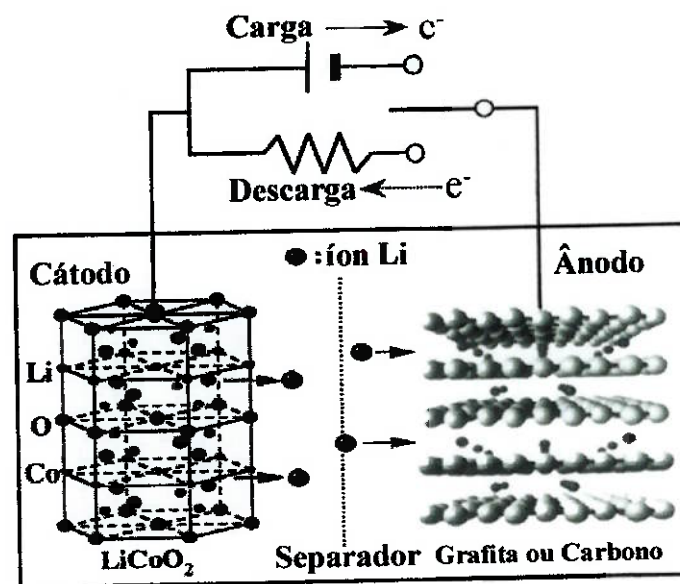


Figura 7– Esquema do mecanismo de carga e descarga um acumulador de íons de lítio⁽⁴³⁾.

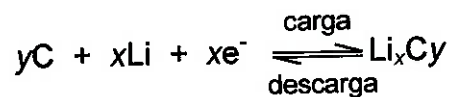
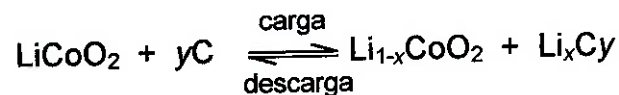
Entre os dois eletrodos é colocado um separador de polietileno (PE) e de polipropileno (PP). Este separador tem cerca de $25\mu\text{m}$ de espessura (Figura 8)⁽⁴³⁾.

O eletrólito é um líquido orgânico como o EC+DEC (EC é etileno carbonato e DEC é dietil carbonato^(45,46)) ou outro tipo de polímero estável a altas voltagens. No eletrólito de sal de lítio são dissolvidas substâncias como LiClO_4 e LiBF_4 , além do LiPF_6 já citado⁽⁴⁷⁾.

As reações de carga e descarga da célula de íons de lítio podem ser vistas pelo equacionamento a seguir:



Num exemplo mais específico tendo LiCoO_2 como cátodo, tem-se⁽⁴³⁾:



A presença de lítio metálico não é observada em nenhuma etapa do ciclo de carga e descarga. Isso mostra que ao usar este tipo de bateria haverá maior segurança do que trabalhar com o lítio metálico.

A recuperação dos metais tem muito valor, pois o lítio custava, em 1998, US\$ 95,44/kg enquanto que o cobalto custa US\$ 47,20/kg^(48,49). O Li custa duas vezes mais que o Co, porém este está presente (em massa) na bateria 8,5 vezes mais que o lítio, porque a fórmula estrutural do óxido de lítio e cobalto é LiCoO_2 ⁽⁴³⁾.

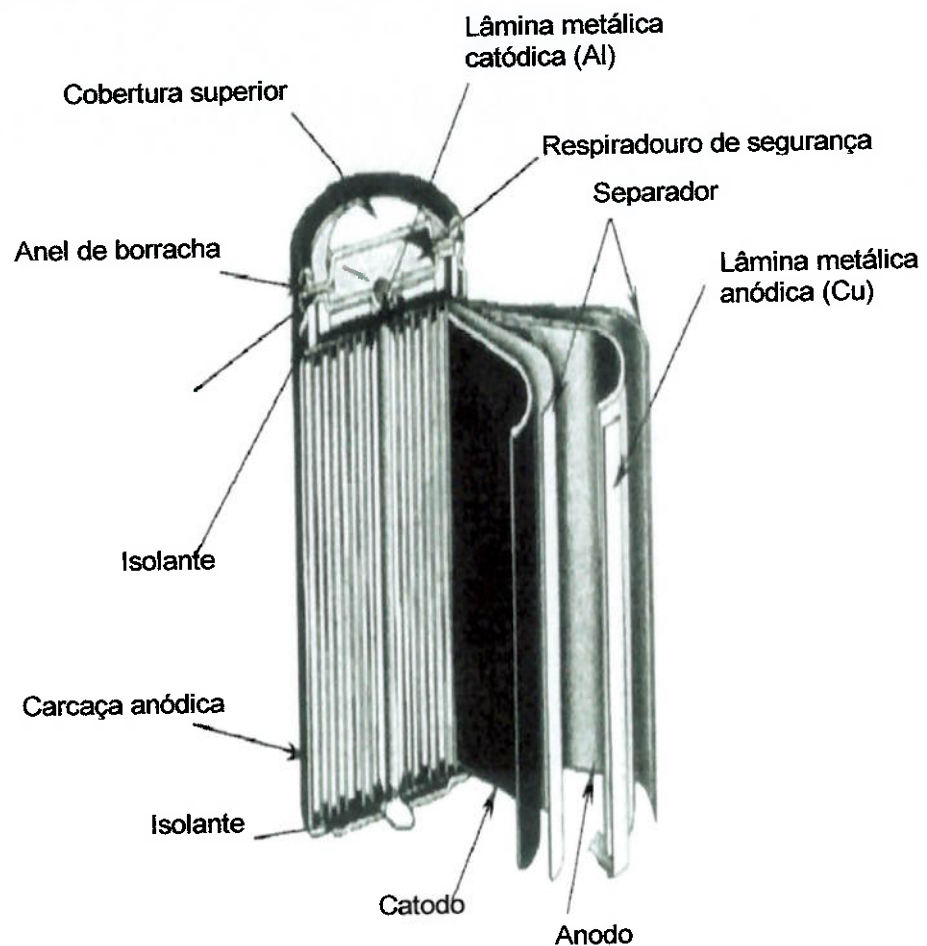


Figura 8 – Corte do acumulador cilíndrico de íons de Li utilizado em telefones celulares⁽⁴³⁾.

Baterias de chumbo ácido

As baterias de chumbo-ácido normalmente são compostas por duas placas: uma de liga de Pb e outra à base de PbO_2 . Durante a descarga da bateria, forma-se PbSO_4 . A placa à base de PbO_2 é essencialmente composta por uma grade de liga de Pb na qual é impregnada a pasta de PbO_2 . As grades normalmente são feitas de ligas contendo baixos teores de Ca, Sb e Sn. O eletrólito usado é uma solução de ácido sulfúrico^(21,38,50).

Uma caixa de polipropileno comporta o eletrólito e mais um conjunto de seis células ligadas em série.

Situação brasileira do chumbo

Devido à escassez de minérios de chumbo no Brasil, a partir de 1995 a produção de chumbo primário foi extinta. Entretanto, a demanda de chumbo continuou crescendo, principalmente devido ao aumento de indústrias do setor automotivo⁽⁵¹⁾.

Como não existe produção de metal primário desde 1995 no Brasil e sendo o montante de sucatas de baterias restrito, a demanda interna só poderia ser suprida com importação de matéria prima. No caso dos secundaristas, a matéria prima é composta de cerca de 90% de baterias⁽⁵²⁾. Havia no país uma capacidade instalada na metalurgia secundária do chumbo, compatível com a demanda interna, todavia, após o Brasil se tornar integrante da Convenção da Basiléia, em 1997, a entrada de baterias no país ficou impedida. Segundo a Convenção da Basiléia⁽⁵³⁾ não é permitido o intercâmbio de resíduos perigosos entre países, sendo que as baterias automotivas de chumbo são consideradas resíduos perigosos devido à alta concentração deste metal.

Conseqüentemente, recentemente houveram muitas turbulências no mercado, causadas pela falta de oferta de matéria prima comparada com a demanda e com a capacidade instalada e, além disso, existe uma competição desigual em termos de atendimento às exigências ambientais.

As interrupções da produção primária associada ao aumento da demanda tornaram o mercado de chumbo bastante propício a partir da segunda metade da década de 1990.

Por outro lado, houve maior fiscalização por parte dos órgãos ambientais com relação às empresas do setor. O setor possui empresas de diferentes tamanhos, variando entre médias e pequenas empresas. As pequenas empresas normalmente possuem piores condições de equipamentos de processamento e de controle ambiental, entretanto são mais difíceis de serem fiscalizadas pelos órgãos ambientais. Assim, existe uma competição desigual neste setor.

Processo de reciclagem

O processo de reciclagem de baterias de chumbo-ácido é bastante semelhante ao de produção de chumbo primário, as principais diferenças estão na preparação do material antes da redução, o que se reflete no tamanho da instalação, pois não existe a necessidade de sinterização.

A seqüência de etapas de reciclagem normalmente é composta pela separação do invólucro plástico (com martelo ou serra), remoção do ácido, separação do plástico, do chumbo metálico e da pasta, redução, refino e lingotamento^(51,54).

Recupera-se, no processo de reciclagem, o ácido, o polipropileno e o chumbo. A Figura 9 apresenta um fluxograma básico do processo de reciclagem de baterias de chumbo.

Os processos de redução mais usados no mundo são: fornos rotativos, fornos de cuba e fornos de revérbero.

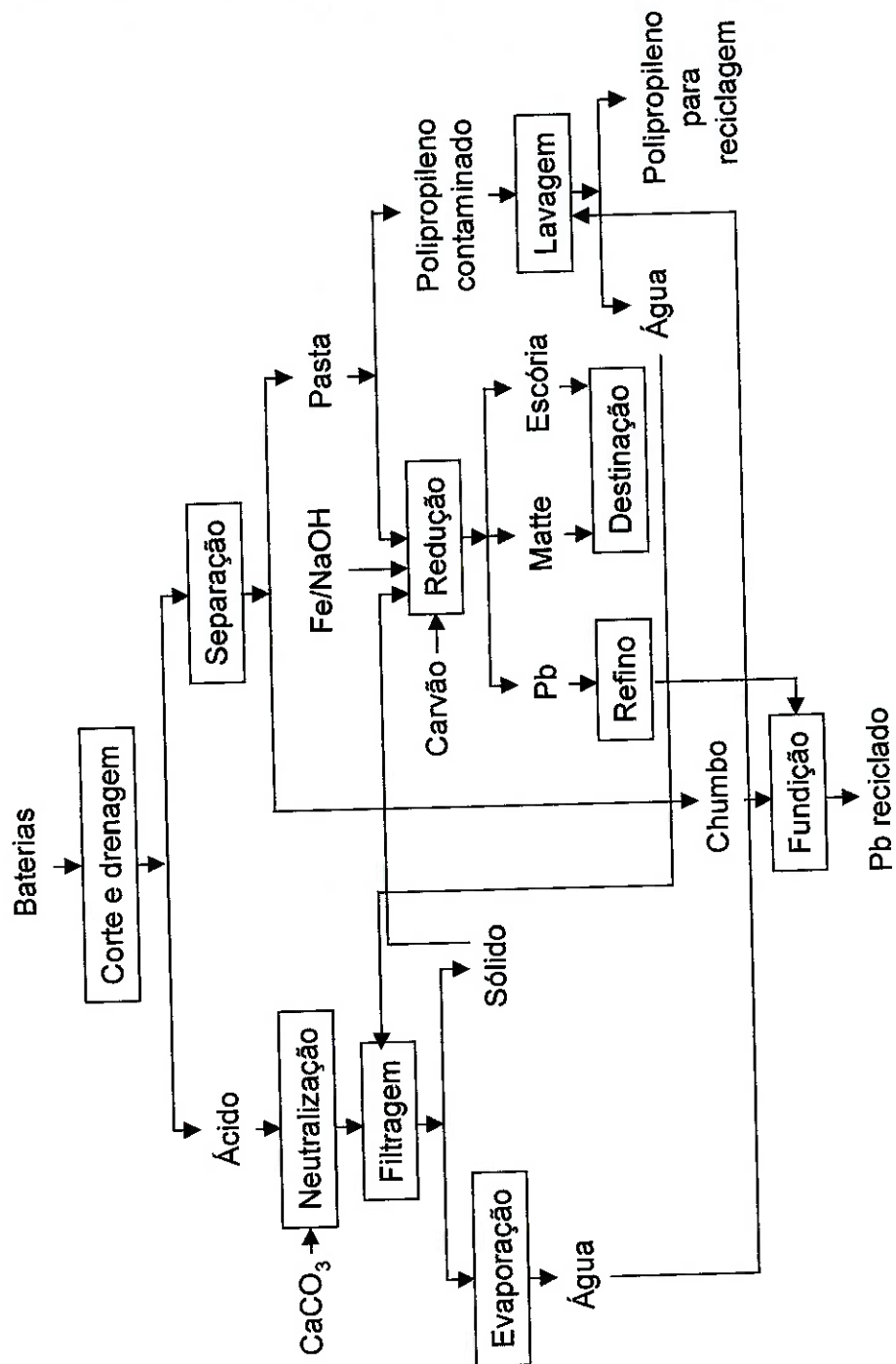


Figura 9 – Fluxograma do processo pirometalúrgico de reciclagem de baterias de Pb.

O tratamento dos gases que saem do forno é feito com filtros de mangas. Ou seja, as tecnologias correntes são bastante convencionais, tanto para a reciclagem quanto para o tratamento dos efluentes.

1.5 Legislação

As legislações específicas para pilhas e baterias portáteis em geral foram implementadas na década de 1990. De uma forma geral o foco está na restrição do Hg em pilhas alcalinas e secas e tipo botão e também nas baterias de NiCd. Entretanto, em alguns países como Suíça, Noruega, Suécia e Alemanha, a exigência para a coleta é geral, não se limitando a tipos específicos de pilhas ou baterias^(55,56).

Muitos tipos de pilhas e baterias possuem metais pesados e tóxicos em sua composição. Assim, esses materiais são potencialmente perigosos. Nos aterros sanitários, esses materiais são a principal fonte de Hg e Cd, os quais podem ser lixiviados e, portanto causar contaminações ao solo e aos lençóis freáticos. Em 1989, 54% do Cd e 88% do Hg contido nos aterros sanitários é proveniente desses materiais. Além disso, outras substâncias tóxicas, cloreto de amônio e hidróxido de potássio, também são normalmente usados como base do eletrólito⁽⁵⁷⁾.

A tendência observada é a eliminação de Hg em pilhas secas e alcalinas e o incentivo ao uso de sistemas com maior vida útil, como os acumuladores secundários. As baterias de NiCd apresentam tendência de diminuição do seu consumo, entretanto trata-se de um tipo de bateria para o

qual existe tecnologia reciclagem, enquanto que praticamente todas as outras baterias portáteis não são totalmente recicláveis.

A legislação específica para pilhas e baterias que se aplica em todos os estados dos EUA passou a vigorar a partir de 1996 (*Mercury-Containing and Rechargeable Battery Management Act*)⁽⁵⁸⁾.

A legislação da Comunidade Européia foi aprovada em 1991 (91/157/EEC - *Batteries and Accumulators Directive*). Em resumo esta diretiva visava limitar a concentração de mercúrio, cádmio e chumbo nas pilhas, padronizar a identificação das pilhas que podem ser recicladas e desenvolver programas de reciclagem^(55,56).

Além disso, a diretiva européia, visa atingir metas progressivas, como até 2008 desenvolver o sistema de coleta de tal forma que 75% das pilhas e baterias domésticas e 95% das baterias industriais sejam coletadas, até 2009 todo o Cd deve ser eliminado e, recuperar 55% dos materiais através de processos de reciclagem.

A tendência é que todas as pilhas e baterias sejam coletadas em todos os países da Europa, principalmente as de NiCd.

A proposta da Associação Européia de Fabricantes de Pilhas é limitar a quantidade de Hg nas pilhas em 5ppm e a coleta de todos os tipos de pilhas e baterias em 2003⁽⁵⁵⁾.

A legislação austríaca é mais restritiva que a diretiva da Comunidade Européia, pois requer a coleta de todos os tipos de baterias. Neste caso, a responsabilidade pela coleta e destinação fica a cargo dos fabricantes e importadores. O plano da Agência de Proteção Ambiental da Dinamarca é a partir de 2002, coletar pelo menos 75% das pilhas e baterias. Na Alemanha,

desde 1998 (Germany's Batteries Ordinance), a responsabilidade de coleta e destinação também recai sobre o fabricante ou importador. Os consumidores são obrigados a devolver qualquer tipo de pilha, de qualquer fabricante ou comerciante a um sistema de coleta no qual todos os fabricantes participam. Estima-se que 900 milhões de pilhas de uso doméstico, o que equivale a aproximadamente 30.000 toneladas de pilhas, sejam devolvidas anualmente⁽⁵⁵⁾.

Existem poucas empresas capacitadas para reciclar pilhas na Europa. Destaca-se a Accurec Deutschland em Mühlheim (Alemanha), com o processo TERA, que é subsidiada pelo Ministério do Meio Ambiente alemão. Existem também restrições quanto ao uso de metais tóxicos em pilhas, sendo que as pilhas que contêm esses metais devem conter identificação.

A Agência de Proteção Ambiental de Taiwan estabelece o recolhimento decrescente de taxas com a quantidade de metais tóxicos presentes, visando estimular a redução destes elementos⁽⁵⁵⁾.

1.6 Reciclagem de pilhas e baterias

Devido a pressões políticas e novas legislações ambientais, que regulamentaram a destinação de pilhas e baterias em diversos países, alguns processos foram desenvolvidos visando a reciclagem desses produtos.

Em 1999, na Europa, cerca de 76% das baterias de NiCd de uso doméstico ainda eram colocadas em aterros ou incineradas⁽⁵⁹⁾. Este panorama era semelhante nos EUA⁽⁶⁰⁾. A agência ambiental dos EUA –

Environmental Protection Agency (EPA) estima que, em 1999, as baterias de NiCd representavam apenas 0,1% em peso do lixo urbano. Entretanto, elas eram a maior fonte de cádmio nos incineradores; era estimado que cerca de 75% do cádmio encontrado em incineradores de resíduos urbanos fosse proveniente de baterias de NiCd⁽⁶⁰⁾.

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

1.6.1 Rotas para reciclagem de pilhas e baterias

Existem basicamente três rotas para a reciclagem de baterias de NiCd: a de separação dos componentes através de operações unitárias de Tratamento de Minérios, a rota pirometalúrgica e a rota hidrometalúrgica⁽⁶¹⁾.

Separação dos componentes das baterias utilizando operações unitárias de Tratamento de Minérios

Esta rota aplica-se principalmente para baterias industriais de grande porte. As baterias são tratadas para separação de materiais de interesse ou para concentração do material de interesse, que posteriormente seria recuperado por outro processo. Muitas vezes este tipo de tratamento é a

primeira etapa do processo de reciclagem, ou seja, é o tratamento inicial da sucata para um posterior processo de reciclagem.

No caso de baterias de NiCd pode-se recuperar boa parte do Ni contido nas baterias industriais com mais de 2kg, obtendo-se também um composto com alto teor de Cd que pode ser tratado por um processo pirometaúrgico para destilação e recuperação do cádmio, por exemplo. Além da separação do eletrodo de Cd, recupera-se o material do invólucro da bateria, o eletrólito e placas de Ni^(62,63,64).

As operações com Tratamento de Minérios usam apenas mecanismos físicos, sendo por isto mais baratas que quaisquer outras. Assim, mesmo sendo limitadas quanto aos resultados, podem baratear substancialmente o custo do processamento subsequente.

Rota hidrometalúrgica

A reciclagem por via hidrometalúrgica 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, ou eletrólise. Ou ainda a solução pode ser separada por extração por solvente. Na extração por solvente usa-se um solvente orgânico que se liga com o íon metálico separando-o da solução, posteriormente o metal pode ser recuperado por eletrólise ou por precipitação^(40,65,66,67).

Cerriuti *et al.*⁽⁶⁸⁾ estudaram a bio-dissolução de baterias de NiCd usando *Thiobacillus ferrooxidans*. Eles chegaram á conclusão que esta técnica fornece resultados semelhantes ao processo de lixiviação usando

ácido sulfúrico e podendo representar uma economia, uma vez que não faz uso de um ácido concentrado.

Nogueira *et al.*⁽⁶⁹⁾ estudaram a recuperação de Cd, Ni e Co de baterias de NiCd por extração por solvente. Este processo consiste basicamente na lixiviação ácida das baterias, seguida de extração por solvente orgânico. A extração por solvente é dividida em duas etapas, primeiramente separa-se o Cd contido na solução do Ni e do Co, obtendo-se uma segunda solução que contém principalmente Cd e uma terceira que contém o Ni e o Co. Nesta última solução se usa outro extratante para separar o Ni do Co. Assim, ao final do processo obtêm-se três soluções, uma rica em Cd, outra em Ni e outra em Co. Esses metais podem ser recuperados por precipitação ou eletrólise.

Um exemplo de processo hidrometalúrgico para a reciclagem de pilhas e baterias de NiCd é o TNO da Holanda^(70,71). A principal vantagem do processo hidrometalúrgico está no fato deste utilizar menor quantidade de energia durante o processo, mas ele gera resíduos que precisam ser tratados posteriormente.

Rota pirometalúrgica

Esta rota 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 do Hg pode-se recuperar o zinco por destilação⁽⁷²⁾. No caso das baterias de NiCd o cádmio pode ser destilado^(73,74).

Existem hoje dois processos pirometalúrgicos principais para a reciclagem de baterias de NiCd. Um processo que faz a destilação do cádmio ao ar, neste caso o cádmio é recuperado na forma de óxido de cádmio em pó. O outro processo é o de destilação do Cd em forno fechado com atmosfera controlada. Neste processo obtém-se Cd metálico em pó e uma liga com alto teor de Ni^(63,70,74,75).

Um terceiro processo foi proposto por Cox e Fray⁽⁵⁹⁾, que é a cloração da bateria, os autores conseguiram recuperar cloreto de cádmio. Neste processo cloro gasoso ou ácido clorídrico é colocado em contato com a bateria, há a formação do cloreto de cádmio, mas o níquel e o cobalto continuam estáveis em suas formas iniciais. O conjunto é então aquecido a 1233K para a destilação do cloreto de cádmio.

Exemplos de processos pirometalúrgicos atualmente em operação no mundo são o Snam na França, o Sab Nife na Suécia e o Inmetco nos EUA. A vantagem desta rota em relação à hidrometalúrgica está no fato destes processos não gerarem resíduos perigosos que necessitem de tratamento para serem dispostos. A desvantagem é o consumo de energia, uma vez que são utilizadas temperaturas da ordem de 800 a 1000°C. A comparação energética em relação ao processo hidrometalúrgico não é simples, uma vez que processos hidrometalúrgicos utilizam eletrólise para a recuperação dos metais e, portanto, consomem energia elétrica⁽⁷⁰⁾.

1.6.2 Processos para a reciclagem de pilhas e baterias

Existem diversos processos para a reciclagem de pilhas e baterias no mundo. Algumas vezes estes processos são específicos para reciclagem de

pilhas e baterias, outras vezes as pilhas e 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, que é utilizado na reciclagem de todos os tipos de pilhas. Não é indicado para a reciclagem de baterias de NiCd ⁽⁷⁶⁾.
- **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. As baterias de NiCd não são recicladas neste processo. O investimento deste processo é menor que o Sumitomo entretanto os custos de operação são maiores ^(76,77,78).
- **Atech** – Baseado em tratamento físico da sucata de pilhas e portanto, com custo inferior aos processos hidrometalúrgicos ou pirometalúrgicos, utilizado na reciclagem de todas as pilhas ^(61,76).
- **Snam-Savam** – Processo francês, totalmente pirometalúrgico para reciclagem de baterias de NiCd ⁽⁷⁹⁾.
- **Sab-Nife** – Processo sueco, totalmente pirometalúrgico para reciclagem de baterias de NiCd ^(75,80).
- **Inmetco** (International Metal Reclamation Company) – Processo norte americano da The International Nickel Company (Inco) , desenvolvido inicialmente com o objetivo de se 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 de NiCd se enquadram nestes outros tipos de resíduos ^(81,82).

- **Waelz** – 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 ^(83,84).
- **TNO** – Processo hidrometalúrgico holandês para 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 de NiCd. A rota para reciclagem de pilhas nunca não foi implementada comercialmente ^(70,71).
- **Accurec** – Processo pirometalúrgico alemão para a reciclagem de pilhas e baterias. Trata baterias de NiCd separadamente ⁽⁸⁵⁾.

Nos processos pirometalúrgicos, as baterias de NiCd são recuperadas separadamente, principalmente devido à presença do cádmio, que promove algumas dificuldades na recuperação do mercúrio e do zinco por destilação, uma vez que o Cd também é um metal volátil.

Na França, isto é feito utilizando-se o processo Snam-Savam e na Suécia utiliza-se o processo Sab-Nife. Ambos processos fazem uso de um forno totalmente fechado, no qual o cádmio é destilado a uma temperatura entre 850 e 900 °C, conseguindo-se cádmio com pureza superior a 99,95 % ⁽⁸⁶⁾. O níquel é recuperado em fornos elétricos por fusão e redução.

A produção de óxido de cádmio em fornos abertos é descartada devido ao fato de se ter uma condição de trabalho extremamente insalubre.

Nos EUA, a empresa Inmetco, que é uma subsidiária da INCO, é a única empresa que tem a permissão de reciclar baterias de NiCd utilizando processo a alta temperatura. O processo utilizado pela Inmetco, assim como o Snam-Savam e o Sab-Nife, é baseado na destilação do cádmio. Neste processo, o níquel recuperado é utilizado pela indústria de aço inoxidável. O cádmio fica nos fumos misturado com zinco e chumbo, a mistura vai para uma outra empresa, para separação posterior ⁽⁸⁷⁾.

Processo Inmetco

O processo Inmetco (International Metals Reclamation Company, Inc.) foi inicialmente projetado para a recuperação de Fe, Zn e Pb de poeiras de aciaria elétrica^(88,89,90,91,92,93). O processo consiste basicamente em se fazer a pelletização da poeira juntamente com um agente redutor a base de carbono. As pelotas auto-redutoras são colocadas num forno de redução de soleira rotativa onde se trabalha com temperaturas de até 1350°C. As pelotas possuem diâmetro de cerca de 12 mm e a altura do leito do forno corresponde a três camadas de pelotas.

Devido às elevadas taxas de aquecimento, a redução dos óxidos é feita em no máximo 15 minutos. No processo, os metais voláteis como o Pb e Zn são captados no sistema de tratamento de gases. Produzem-se também pelotas metalizadas, basicamente de Fe-Cr, as quais são em seguida fundidas em um forno elétrico a arco transferido. Na Figura 10 é mostrado o esquema de operações do processo Inmetco.

O processo permite o tratamento de outros tipos de resíduo contendo Fe, entre os quais as baterias. Assim, baterias de NiCd, NiFe, NiMH, íons de lítio e baterias Zn-Mn livres de Hg podem ser tratadas pelo processo Inmetco⁽⁹⁴⁾. O Cd das baterias de NiCd é captado pelo sistema de gases, juntamente com os outros metais voláteis. O material obtido no sistema de gases é enviado a outra empresa para recuperação dos metais.

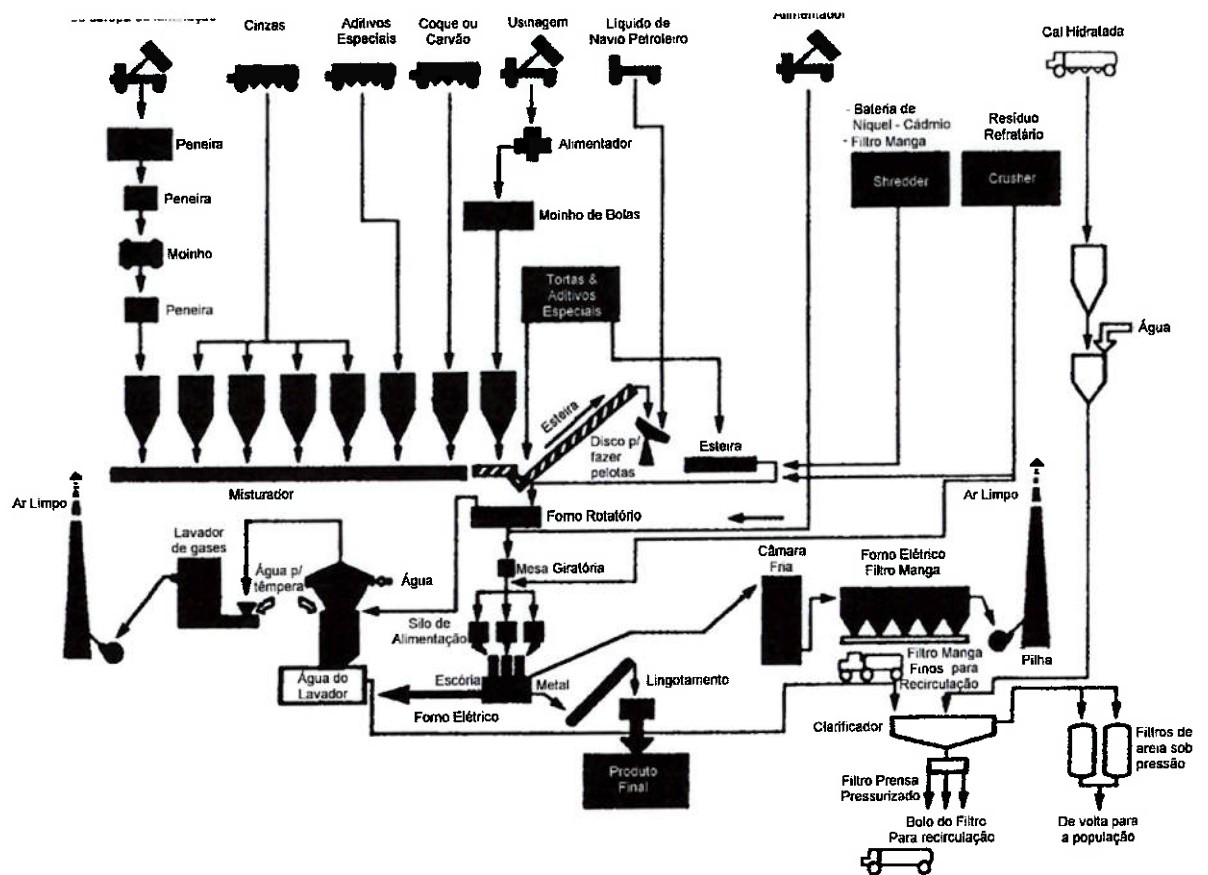


Figura 10 – Esquema do processo Inmetco usado para o tratamento de baterias e resíduos até 1995⁽⁸²⁾.

Em dezembro de 1995, a empresa colocou em operação uma unidade para tratamento específico de baterias de NiCd. O Cd é recuperado em um

processo distinto ao empregado até a data. Neste reator ocorre a redução com carbono, seguida da vaporização e condensação⁽⁹⁵⁾.

A unidade de tratamento de baterias em operação nos Estados Unidos fica localizada na cidade de Ellwood City, PA., sendo esta a única unidade de reciclagem de baterias de NiCd existente nos Estados Unidos.

A empresa recebe baterias em recipientes de 50L ou através do correio. As remessas inicialmente deveriam ser apenas de baterias de NiCd, entretanto é feita a seleção manual para evitar contaminações na carga. Em princípio, o processo admitiria outros tipos de baterias, entretanto a contaminação da carga com outros tipos de pilhas ou baterias pode comprometer a pureza dos produtos.

Antes do início da operação desta unidade, tanto as baterias industriais quanto as seladas eram submetidas ao processo junto com os resíduos de aciaria elétrica. O pré-tratamento das baterias industriais consistia (e consiste ainda) da drenagem do eletrólito, o qual era destinado para o controle de pH na estação de tratamento de efluentes líquidos, enquanto as baterias industriais e as seladas eram encaminhadas ao shredder para posterior tratamento no forno de soleira rotativa juntamente com um agente redutor a base de carbono⁽⁹⁶⁾

Após o início das operações da unidade de reciclagem de baterias de NiCd, algumas alterações passaram a ocorrer. As baterias industriais, após a retirada do eletrólito, passaram a ter seus eletrodos separados manualmente, sendo que o eletrodo positivo e os invólucros de aço inoxidável são cortados em shredder e depois enviados ao forno de soleira

rotativa. Os eletrodos negativos são lavados para remover as quantidades residuais de eletrólito e serão tratados juntamente com as baterias seladas.

As baterias seladas passam inicialmente por uma etapa de combustão, em um forno aquecido por gás natural, para a eliminação do plástico, papel, e vaporização do eletrólito. Os fumos são direcionados para a câmara do forno de soleira rotativa para pós-combustão.

Assim, os eletrodos negativos, as baterias seladas pré-processadas e um agente redutor a base de carbono são carregados dentro da câmara do forno de redução que opera a 950°C em uma atmosfera de baixa concentração de oxigênio por 12 a 48 horas. O vapor é condensado em uma segunda câmara. O material livre de Cd que ficou na primeira câmara é transferido diretamente ao forno elétrico. Os gases de saída são processados em filtros de manga. O Cd obtido possui pureza igual ou superior a 99,95%⁽⁹⁶⁾.

Processo Accurec

Este processo foi desenvolvido especialmente para a reciclagem de baterias de NiCd. O primeiro forno, instalado em 1997, tinha capacidade para processar 500 t/ano, um segundo forno foi colocado em operação em 2000. A empresa se localiza na cidade de Mülheim, Alemanha⁽⁸⁵⁾.

No tratamento de baterias industriais, primeiro é feita a remoção do eletrólito, de forma análoga ao processo Inmetco. Os invólucros de plástico e de metal são separados e reciclados fora da unidade, ficando apenas as partes que contém Cd, que são destinadas ao tratamento de destilação.

No caso de baterias seladas, é feita apenas a remoção do invólucro plástico, que é reciclado fora da unidade. O restante do material é destinado para o tratamento de destilação.

Após o processo de separação, os componentes entram no processo de destilação a vácuo. O forno é constituído de um tubo de quartzo, no qual é introduzido um recipiente que contém as baterias. Flanges de aço inoxidável selam o tubo e o ligam ao sistema de condensação, que por sua vez é ligado à bomba de vácuo. O aquecimento da carga é feito através de um forno de indução⁽⁸⁵⁾.

O ciclo de processamento é realizado com uma pressão de trabalho de cerca de 10 mbar. Inicialmente é feito o aquecimento até 500°C para a combustão dos plásticos e remoção da água. Após este primeiro estágio, a carga é aquecida a 850°C para a destilação do Cd. A literatura consultada sugere que existe a adição agentes que promovem a redução, entretanto não se explicam quais seriam esses agentes e nem as quantidades^(85,97).

Após um processamento de cerca de 12 horas, forma-se no condensador um botão de Cd que normalmente atinge a pureza de 99,95%, exceto quando ocorre alguma falha no sistema de separação, ou seja, a carga fica contaminada com outro tipo de bateria. A Figura 11⁽⁸⁵⁾ mostra um esquema do processo.

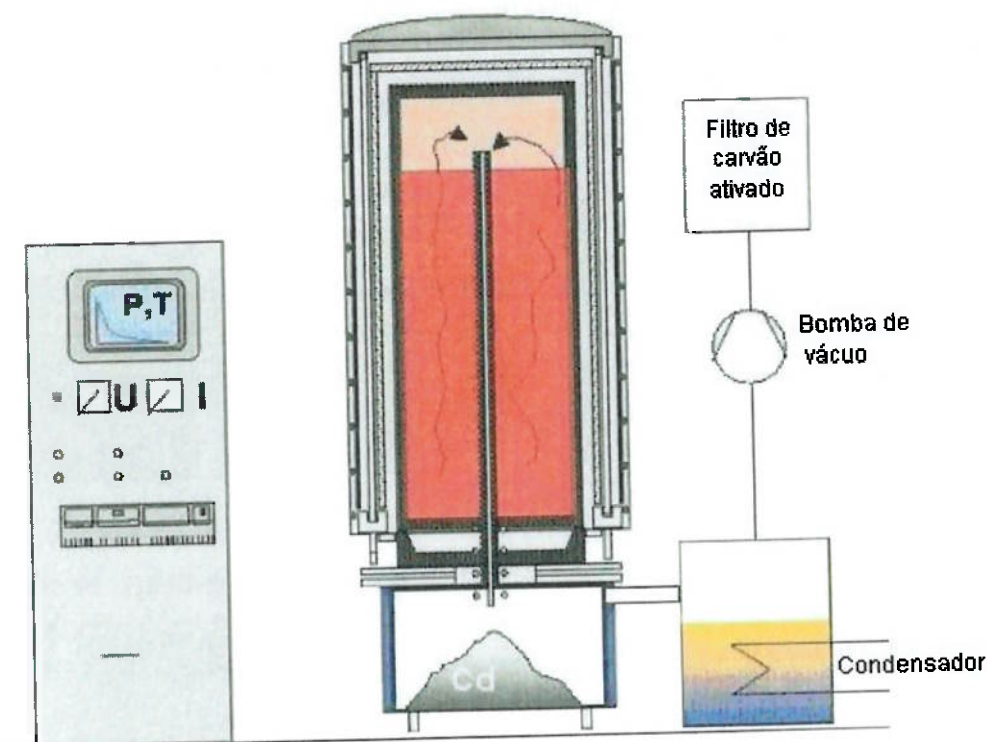


Figura 11 - Esquema do processo Accurec⁽⁸⁵⁾.

Processo TNO

O processo TNO (Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek) foi desenvolvido para a reciclagem de baterias de NiCd visando a recuperação do Cd, Ni e Fe⁽⁷⁰⁾ e para a reciclagem de pilhas secas e alcalinas.

No processo para reciclagem de baterias de NiCd, inicialmente é feita a redução do tamanho da sucata usando moinhos de facas ficando o tamanho final inferior a 15 mm. O material é separado em duas frações sendo uma denominada fina (inferior a 3 mm) e a outra grossa (superior a 3 mm). A fração grossa é submetida ao separador magnético, ficando cerca de 50% de todo o material retido nesta fração. A fração grossa e magnética é composta basicamente por aço contendo baixa contaminação de Ni e Cd. As

frações magnética e não magnética são lavadas com HCl 6N (30-60°C) para a remoção do Cd que fica aderido.

O Cd e o Ni ficam concentrados na fração fina, a qual contém baixa concentração de Fe. A fração fina é então lixiviada em meio ácido (ácido da lavagem da fração grossa – HCl 6N), com relação líquido/sólido de 10/1 e na temperatura de 90°C.

A separação do Cd da solução lixiviada é feita por extração por solvente. O Cd é retirado em um equipamento de extração por solventes em contra-corrente. A solução orgânica usada é uma mistura de 75 % vol. de Tributilfosfato (TBP) e 25 % vol de Shellsol R. A estripagem do Cd é feita usando uma solução diluída de HCl. O Cd é retirado da solução por redução eletrolítica.

Na solução aquosa, após a retirada do Cd, é feita a precipitação de Fe, passando-o de Fe^{+2} para Fe^{+3} ajustando-se o pH para 4 com uso de HCl. Finalmente a solução, livre de Cd e Fe, é submetida à redução eletrolítica para a recuperação do Ni. O fluxograma do processo TNO para reciclagem de baterias de NiCd pode ser visto na Figura 12.

A patente que descreve o processo não faz nenhuma menção da presença do Co no material.

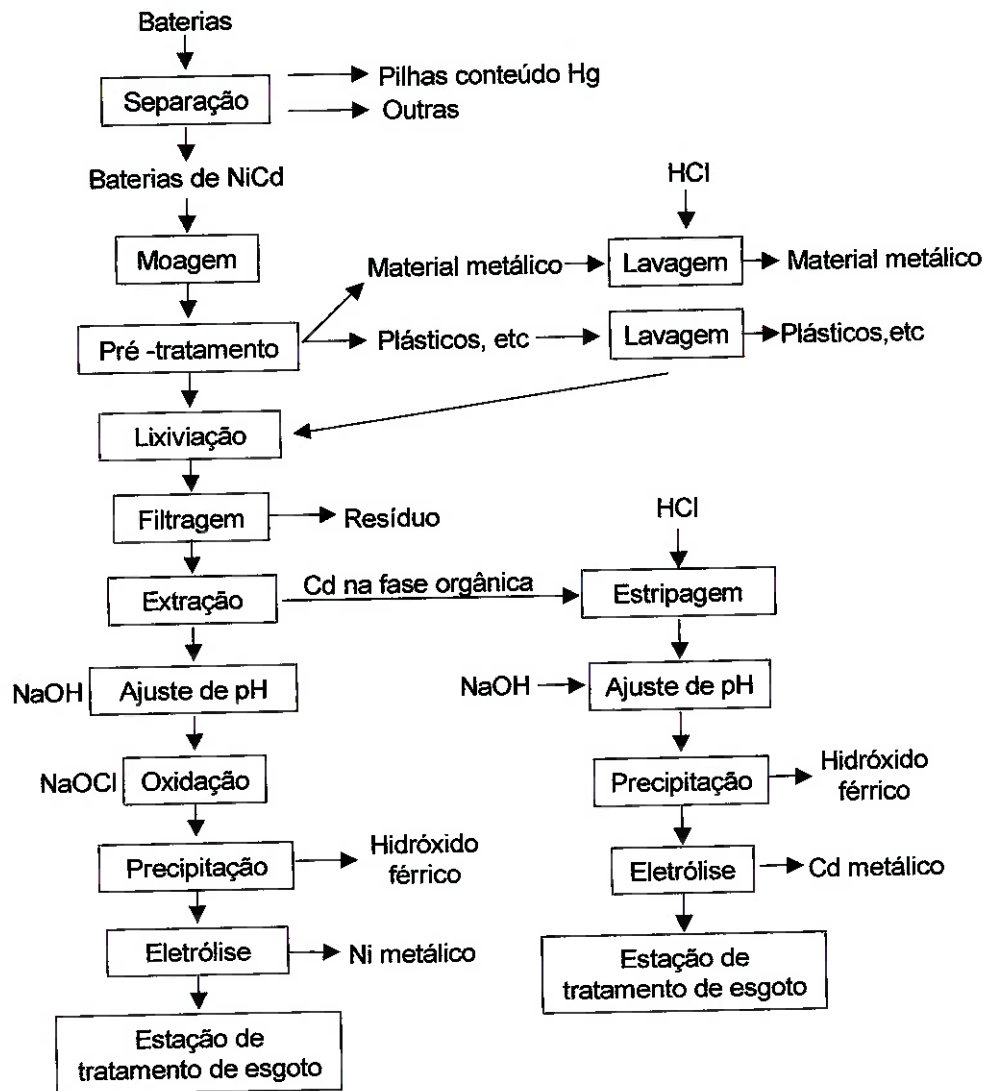


Figura 12 – Fluxograma do processo TNO para reciclagem de baterias de NiCd⁽⁷¹⁾.

O processo para reciclagem de pilhas secas e alcalinas segue o mesmo princípio do processo para a reciclagem de baterias de NiCd, mas com menos passos. Nesse processo, as pilhas são moídas em shredder e o material moído é peneirado. A fração grossa é composta principalmente de metais e é separada do processo. A fração fina, que contém C, Zn, Hg e Mn, é então lixiviada em HCl, é feita a oxidação da solução com NaOCl e posteriormente a solução é filtrada para a separação dos plásticos, grafite e

MnO_2 . O Hg é retirado de solução por eletrólise e o Zn(OH)_2 é obtido por precipitação ajustando-se o pH com NaOH. O fluxograma é mostrado na Figura 13.

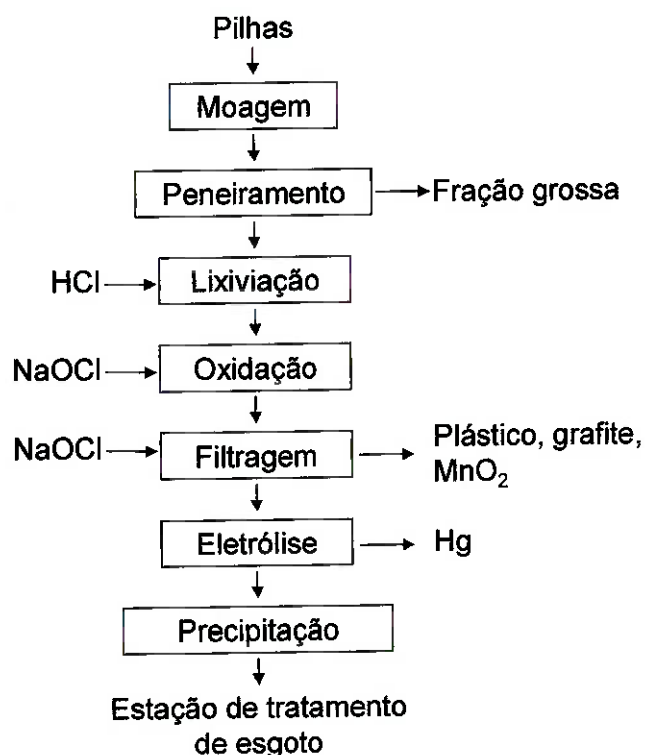


Figura 13 – Fluxograma do processo TNO para tratamento de pilhas secas e alcalinas⁽⁷¹⁾.

Processo SAB NiFe

É um processo para a reciclagem de baterias de NiCd industriais e seladas que opera na Suécia desde a década de 1980. Trata-se de um dos mais antigos processos para a reciclagem de baterias de NiCd, inicialmente projetado para baterias de uso automotivo⁽⁷⁵⁾.

O primeiro passo do processo é a retirada do eletrólito e limpeza e secagem dos eletrodos. O material é carregado num reator único que opera

em três estágios. No primeiro estágio, é feita a eliminação das substâncias orgânicas através da combustão em atmosfera controlada. O forno, nesta etapa, opera entre 400 e 500°C por um período de 24 horas. Para se evitar a evaporação do Cd é usada uma mistura de nitrogênio e 3 a 12% de oxigênio. Os gases que saem da câmara passam por uma segunda câmara a 900°C para a pós-queima e depois por lavadores com água de pH alcalino.

Após a etapa de pirólise o forno é aquecido até 900°C para a destilação do Cd. Nesta fase, a atmosfera passa de oxidante para redutora, ou seja, o gás usado é uma mistura de nitrogênio e hidrogênio. Esta etapa dura aproximadamente 20 horas, ficando o teor de Cd residual inferior a 0,01%.

O vapor de Cd é condensado no estado líquido através da condução do vapor da câmara a 900°C para um condensador a 450°C. Finalmente eleva-se a temperatura para 1300°C para a obtenção de uma liga de Fe-Ni⁽⁷⁵⁾

Processo Snam - Savam

A Snam (Société Nouvelle D'affinage des Métaux) está em operação desde 1985. Em 1988, sua capacidade de processamento foi dobrada. Ainda em 1988, a Savam (Société Aveyronnaise de Valorisation des Métaux) iniciou sua operação com a mesma tecnologia da Snam para a reciclagem de baterias de NiCd⁽⁷¹⁾. Atualmente, este processo dedica-se a baterias de NiCd e de NiMH e, semelhantemente a outros processos, executa primeiro a separação automatizada das baterias seguido do processo de destilação

para obtenção de Cd vapor e uma liga de Fe-Ni. O Cd produzido tem pureza de 99,99%⁽⁹⁸⁾.

As baterias industriais são primeiramente cortadas para a retirada do invólucro plástico. O eletrólito é drenado e tratado para a remoção do Cd e revendido para fabricantes de baterias. O cátodo e o ânodo são separados. Estes materiais e as baterias domésticas são então classificadas em três categorias:

- ✓ Material que contém Cd,
- ✓ Material que contém Ni, mas não contém Cd,
- ✓ Material que não contém Ni nem Cd.

O material que contém Cd, primeiramente, passa por um processo de pirólise para remoção do material orgânico. Depois é feita a destilação do Cd. O Cd é resfriado e fundido, sendo vendido para fabricantes de baterias de NiCd ou para indústria de eletrodeposição. O resíduo de Fe-Ni é tratado por fusão-redução juntamente com o material que continha Ni, mas não Cd, gerando uma liga de Fe-Ni que é vendida para aciarias⁽⁷¹⁾.

Processo Eveready

Este processo se aplica ao tratamento de resíduos contendo Cd e foi projetado para reciclar baterias de NiCd. Trata-se de um processo pirometalúrgico, no qual o aquecimento é feito em 3 etapas no mesmo reator⁽⁷⁴⁾.

No primeiro ciclo térmico a temperatura de trabalho está na faixa de 200 a 300°C e os tempos de trabalho são de cerca de 1,5 a 2 horas. O

objetivo desta fase é essencialmente de eliminar a umidade presente na carga.

O segundo patamar tem duração de aproximadamente 2 a 2,5 horas em temperaturas na faixa de 500 a 700°C, nesta fase o objetivo é fazer a remoção da matéria orgânica.

Finalmente atingem-se temperaturas na faixa de 900 a 1100°C onde é feita a destilação do Cd. Os tempos de permanência indicados são da ordem de 2,5 a 3,5 horas. Esta etapa é feita a purga de gás inerte, preferencialmente argônio. Além do gás inerte um material é colocado na superfície da carga cuja função é reagir preferencialmente com o oxigênio que pode ser originado na carga (*oxygen getter*).

Apesar da literatura⁽⁷⁴⁾ apontar apenas esta função para este material os cálculos termodinâmicos apresentados no presente trabalho mostram que este material tem também a função de reduzir o potencial de oxigênio na atmosfera garantindo assim a destilação do carbono. O material apontado⁽⁷⁴⁾ para esta finalidade é o carbono na forma de coque.

O vapor é condensado em uma câmara adjacente onde as temperaturas variam entre 400 e 300°C.

O grau de pureza do Cd obtido é de 99,9998%. Analogamente ao processo TNO, nenhuma referência é feita ao Co existente nas baterias de NiCd.

Reciclagem de baterias de níquel-metal hidreto e íons de lítio

As baterias de NiMH e as de íons de Li possuem um sistema mais complexo do que as pilhas de zinco e do que as baterias de NiCd. Além

disso, estes sistemas estão numa fase de constante modificação, por serem mais caros e também por serem de tecnologia mais recente. A evolução do consumo destas baterias mostra um crescimento bastante recente (menos de 10 anos) causado principalmente pelas restrições ao uso de baterias de NiCd. Esta demanda está promovendo o desenvolvimento tecnológico desses sistemas visando melhorar a performance e também a redução dos custos.

Tanto as baterias de NiMH quanto as de íons de Li não são atingidas pelas legislações de reciclagem de baterias, portanto não existe a obrigatoriedade dos sistemas de coleta e nem do desenvolvimento de processos de reciclagem.

Os processos Snam e Inmetco operam com baterias de NiMH. Entretanto, como se tratam de processos pirometalúrgicos, a recuperação fica restrita apenas à fração metálica rica em níquel. As terras raras ficam na escória e não são recuperadas. Por outro lado, Espinosa & Tenório demonstraram que apenas com o processo de separação física da fração metálica já é possível a recuperação de 86% das ligas de Ni⁽⁹⁹⁾.

Lupi et. al.^(40,100) reporta o desenvolvimento de uma instalação industrial, situada na Itália, que recicla baterias de NiMH. Neste caso, a rota hidrometalúrgica utilizada permite também a recuperação das terras raras. O processo consiste essencialmente na moagem e separação dos materiais plásticos e magnéticos, seguida da lixiviação em solução de ácido sulfúrico e finalmente uma etapa de purificação em múltiplos estágios visando a precipitação seletiva em função do pH.

Zhang et. al.^(101,102) estudaram uma rota bastante semelhante, entretanto após a lixiviação usando ácido sulfúrico os metais foram separados por extração por solventes em duas etapas. Na primeira etapa o extratante usado foi o DEHPA e na segunda o Cyanex 272.

No caso das baterias de íons de Li, o elemento que possui maior valor agregado é o cobalto, adicionado na forma de óxido. Entretanto existe uma tendência desse material ser substituído por outros de menor valor agregado, ou mesmo desse tipo de bateria ser substituído pelas de Li-polímero.

Segundo Lain⁽¹⁰³⁾ existem apenas dois processos em operação para a reciclagem de baterias de íons de Li, o processo Toxco e o Sony. O processo Toxco utiliza qualquer tipo de resíduo contendo Li. Neste processo o material é resfriado em nitrogênio líquido antes de ser encaminhado ao shredder. Adiciona-se água, que reage com o Li, formando hidrogênio, o qual entra em combustão imediatamente. O processo visa a recuperação do Li na forma de hidróxido. No caso de baterias de íons de Li, o Co também é recuperado, todavia não existe descrição dos procedimentos.

O processo Sony consiste no aquecimento do material inteiro. Os plásticos, lítio e compostos halogenados são capturados no sistema de tratamento de gases, enquanto que a escória contendo Co é processada por tratamento hidrometalúrgico.

Existem ainda outros processos ainda sendo desenvolvidos, no entanto todos encontram-se em escala piloto ou de laboratório^(67,103,104,105).

Processo Sumitomo

Este processo foi projetado para fazer exclusivamente o tratamento de pilhas do sistema Zn-MnO₂, criado na década de 1980, foi um dos primeiros para reciclagem de pilhas. Atualmente ele é empregado industrialmente na cidade de Wimmis, na Suíça, na indústria Batrec onde existe uma unidade, implantada em 1992, para processar 2000 t/ano de pilhas⁽⁷⁶⁾ Em 1995, esta unidade já processa 3000 t/ano^(106,107).

O processo consiste numa primeira etapa cujo objetivo é promover a evaporação do mercúrio, a 750°C, seguido de redução em forno elétrico, a cerca de 1500°C⁽¹⁰⁸⁾.

A eliminação do mercúrio é feita em forno rotativo a 750°C. O produto gasoso gerado contém, além do mercúrio, os produtos da combustão do material orgânico (plásticos e papéis) presentes nas pilhas e cloretos. Este material passa por um forno de pós-combustão por causa dos materiais orgânicos e também por um sistema de retenção do mercúrio.

A fase sólida gerada no forno rotativo, livre de mercúrio e cloretos, é colocada num forno elétrico de redução, onde o carbono existente nas pilhas age como redutor. Produz-se nesse forno Fe-Mn e vapor de zinco. O vapor de zinco é condensado e lingotado. Para cada tonelada de sucata de pilhas são produzidos 360 kg de Fe-Mn, 200 kg de Zn, 1,5 kg de Hg e 20 kg de escória

Apesar de ser um processo bastante simples, ele tem consumo considerável de energia, cerca de 3500kWh por tonelada de carga. Além disso, o processo não admite contaminações de carga com outros tipos de

bateria, principalmente as de NiCd. A Figura 14 apresenta o fluxograma deste processo⁽⁷⁶⁾.

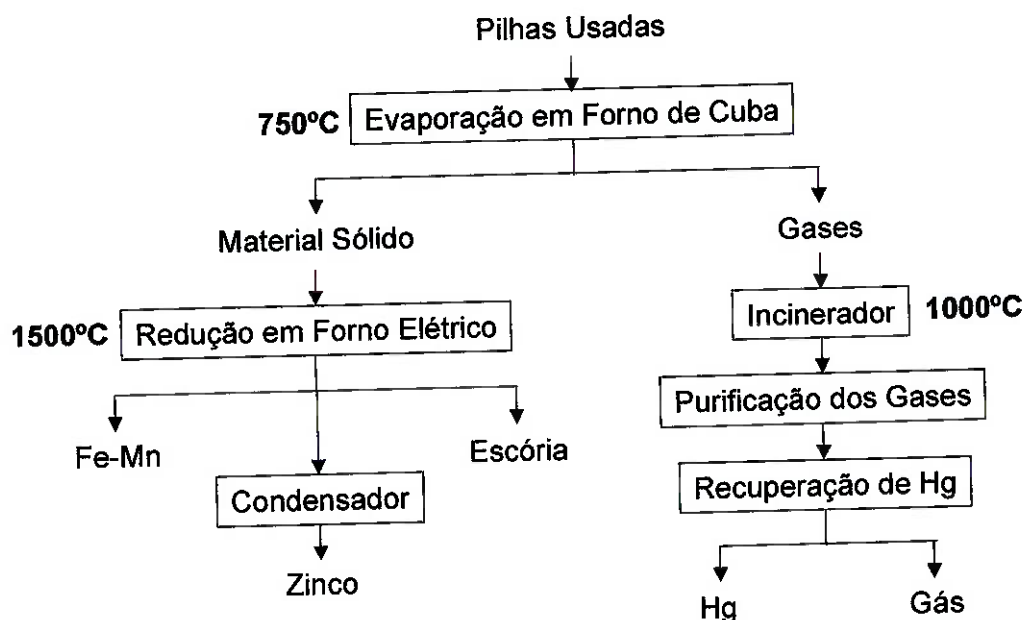


Figura 14 – Fluxograma do processo Sumitomo⁽⁷⁶⁾.

Processo Recytec

Outro processo existente na Suíça é o Recytec⁽⁷⁶⁾, localizado na cidade de Aclens. A capacidade instalada é de cerca de 2000 t/ano de pilhas.

O processo possui algumas fases semelhantes ao Sumitomo. Inicialmente é feita a evaporação do Hg, ou seja, esta primeira etapa é análoga à do processo Sumitomo. Neste caso, a temperatura de tratamento é de 650°C. Segundo De Oliveira *et al.*⁽⁷²⁾, o mercúrio e seus cloretos presentes em pilhas comuns e alcalinas só são satisfatoriamente eliminados

a pelo menos 600°C, o que explica a escolha dessas temperaturas nesses processos.

Ainda, de forma análoga ao Sumitomo, o gás gerado é tratado para a condensação do mercúrio com posterior tratamento com filtro de carvão ativado e pós-combustão.

A diferença deste processo com relação ao anterior está no fato de que a fração sólida do processo de evaporação é destinada a operações unitárias de Tratamento de Minérios, como mostra o fluxograma da Figura 15. Assim, o material livre de mercúrio é submetido à moagem, sendo a parte mais grossa composta pelas chapas de aço, copos de zinco, contatos de cobre e o grafite usado como eletrodo.

O aço é separado por separação magnética. O grafite é separado da fração não-magnética por separação por correntes induzidas, restando o cobre e o zinco que sofrem tratamento hidrometalúrgico usando ácido fluobórico e redução eletrolítica⁽⁷⁶⁾.

O óxido de manganês e parte do zinco ficam concentrados na fração mais fina após a moagem. Esse material é condicionado e tratado em outra unidade através do processo Waelz.

O processo permite ainda o tratamento de outros resíduos contendo mercúrio, como lâmpadas fluorescentes. Entretanto, baterias de NiCd precisam ser separadas.

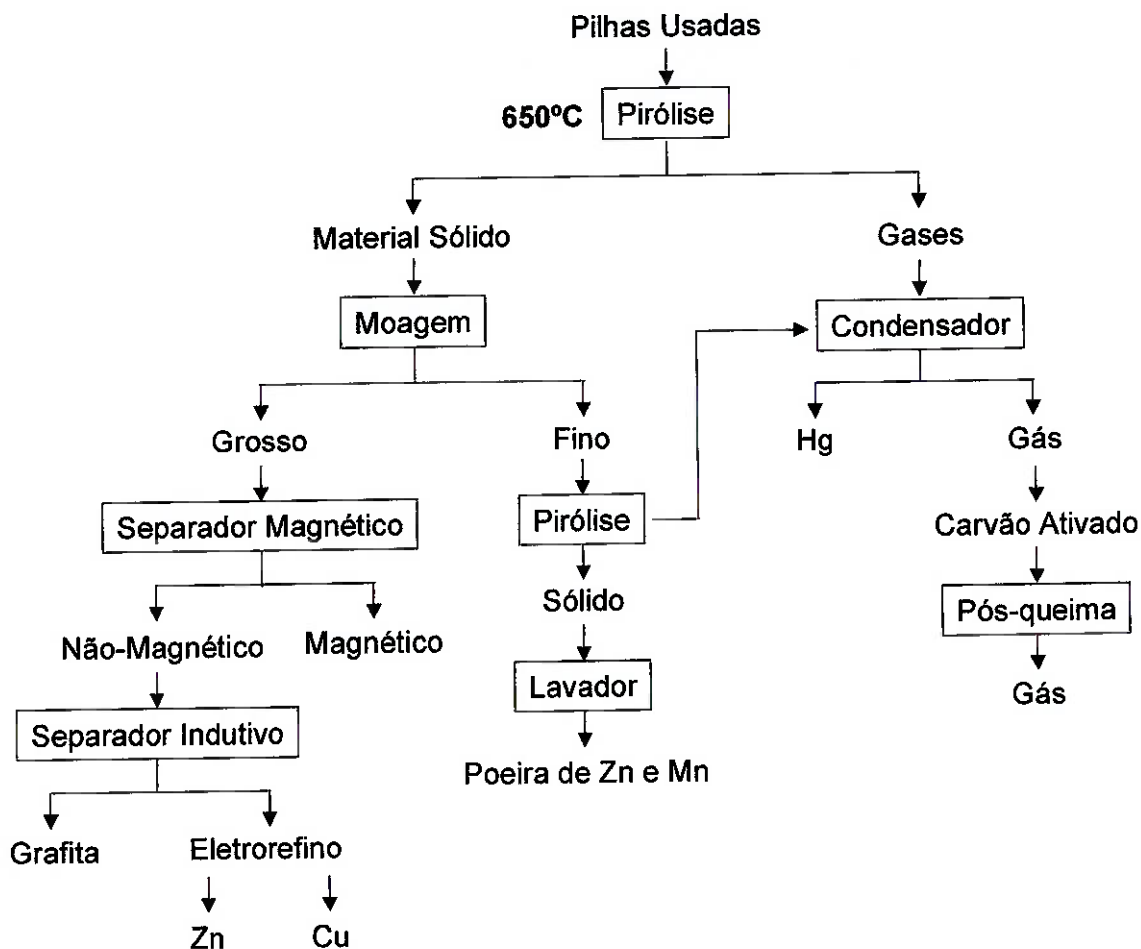


Figura 15 – Fluxograma do processo Recytec⁽⁷⁶⁾.

Processo Waelz

O processo Waelz foi desenvolvido pela empresa Lurgi, na Alemanha, antes da Primeira Guerra Mundial. O objetivo inicial era o de obtenção de zinco a partir de minérios oxidados. Atualmente, o uso mais popular deste processo é o tratamento de poeiras de aciaria elétrica. Existem diversas unidades espalhadas pelo mundo, sendo que nos Estados Unidos, Europa e Japão são tratados cerca de um milhão de toneladas de poeiras de aciaria elétrica por ano^(109,110,111,112,113,114,115).

O processo destina-se também a outros resíduos contendo zinco como pilhas alcalinas, que não contém Hg.

A carga de resíduos é misturada com carvão e sílica (usada como fundente) e introduzida no forno rotativo. A inclinação e o movimento rotativo do forno fazem com que a carga se movimente dentro do mesmo. A temperatura de trabalho está em torno de 1200°C e o tempo de residência é de cerca de 4 horas. Os óxidos de Pb, Zn e Cd são reduzidos e oxidados logo acima da carga, gerando um material particulado que é captado no sistema de tratamento dos gases.

O outro produto do processo é um óxido rico em ferro, que não contém substâncias tóxicas. Este produto pode ser usado em pavimentação de rodovias ou em conversores de produção de aço para a formação de uma escória espumante.

O produto coletado nos filtros de manga geralmente contém impurezas como Pb e álcalis. Em muitos casos, usa-se o processo Waelz em dois estágios, ou seja, com um segundo forno rotativo para o tratamento destas poeiras obtendo-se um óxido de zinco com maior pureza, que pode ser usado como matéria prima nos processo de metalurgia do zinco primário.

Neste segundo estágio, não se adiciona redutor ou fundente, sendo a carga composta apenas pelas poeiras oriundas do primeiro reator. O forno é operado usando-se gás natural como fonte de aquecimento e a temperatura de trabalho encontra-se na faixa de 700 a 1000°C.

Processo TERA

Os fornos TERA foram desenvolvidos para o tratamento de baterias de óxido de Hg do tipo botão e também para o processamento de pilhas alcalinas e secas⁽⁸⁵⁾.

Existem três unidades em operação: NQR, desde 96, GMR, desde 98, ambas na Alemanha e NKC, desde 2000, no Japão.

O processo consiste essencialmente no aquecimento até 350°C da carga sob vácuo. Na saída da câmara de vácuo, é feita a injeção de oxigênio para a combustão dos produtos de decomposição da matéria orgânica existente na carga. Esta combustão é feita a 850°C controlando-se a pressão parcial de oxigênio para evitar a oxidação do Hg. Ao contrário do forno do processo Accurec, o forno opera na vertical e a pressão total é inferior a 1 mbar⁽⁸⁵⁾.

O processo permite também a remoção de Hg de outras fontes como, por exemplo, termômetros, lâmpadas de mercúrio, e pós de lâmpadas fluorescentes. Os tempos de processamento são de cerca de 24 horas para se atingir uma concentração máxima de 10 ppm de Hg, na carga que fica no interior do forno⁽⁸⁵⁾.

Processo Batenus

O processo Batenus trata de baterias de diversos tipos através de um processo hidrometalúrgico de composto por várias etapas⁽¹¹⁶⁾.

Inicialmente, é feita a separação das baterias do tipo botão através de peneiramento. As baterias do tipo botão são enviadas para outra empresa que trata deste tipo de material. Em seguida, as baterias restantes são

cortadas em um shredder. Separa-se o material ferroso usando um separador magnético e o restante do material é peneirado novamente para a separação dos plásticos, papéis e metais não-ferrosos da fração ativa das baterias, a qual se concentra na fração fina^(116,117).

A fração fina é lixiviada em ácido sulfúrico e, em seguida, é filtrada. No bolo, fica o óxido de manganês e o material carbonoso. Esta mistura é vendida para fabricantes de Fe-Mn.

Inicia-se, então, uma seqüência complexa de operações de purificação da solução filtrada. O Hg é separado através de resinas de troca iônica seletivas. Em seguida, o Zn é retirado da solução usando extração por solventes. A solução é estripada com ácido sulfúrico diluído e depois o Zn é recuperado por redução eletrolítica^(116,117).

O Cu, o Ni e o Cd são retirados da solução usando resinas de troca iônica seletivas. A eluição é feita com solução de ácido sulfúrico diluído. Após a eluição, a solução de sulfato é submetida a redução eletrolítica.

O manganês que ficou na solução é precipitado usando carbonato de sódio, que causa a precipitação do carbonato de manganês. Os metais alcalinos remanescentes na solução são concentrados por osmose reversa, seguida de eletrodialise com membranas bipolares^(116,117).

1.7 Coleta e destinação

Um grande problema, quando se pensa na reciclagem de baterias, é a coleta, pois sua eficiência depende não apenas da cooperação da população, mas principalmente das indústrias, distribuidores e do governo.

Pode-se verificar este problema tomando como exemplo um programa voluntário para reciclagem de baterias de NiCd iniciado na Suécia, em 1993. Este programa tinha como objetivo a reciclagem de 90% das baterias de NiCd produzidas até o verão de 1995. O programa falhou conseguindo apenas a taxa de reciclagem de 35%⁽⁶⁰⁾.

A questão da coleta é bastante complexa uma vez que, apesar da responsabilidade ser do setor público, os custos associados inviabilizam esta operação. Em alguns países, existem legislações específicas que tratam deste tipo de problema, baseadas no princípio do *poluidor pagador*. Ou seja, a empresa que produz ou importa o material é também a responsável por sua destinação, após o uso pelo consumidor.

Apesar de no país ainda não existir tal legislação, existem setores em que ocorrem iniciativas muito interessantes de serem analisadas. O alumínio é um forte exemplo da iniciativa empresarial no sentido de reciclar materiais usados pela população. Atualmente, os índices de reciclagem de alumínio alcançados no Brasil estão entre os maiores do mundo⁽¹¹⁸⁾. Além disso, a indústria de reciclagem de latas de alumínio gera milhares de empregos em todo o país, sendo a atividade de "catação" de latas de alumínio fonte de renda para milhares de famílias carentes no país.

Lâmpadas fluorescentes contêm mercúrio na forma de vapor em sua constituição. A quebra destas lâmpadas promove a liberação do mercúrio para o ambiente. No Brasil existe uma companhia que recebe estas lâmpadas e promovem a extração do mercúrio de forma segura, re-introduzindo o bem no mercado e evitando a contaminação do solo. Neste caso a iniciativa de reciclagem fica por conta das empresas que enviam em

caixas especiais as lâmpadas usadas para a empresa que faz o tratamento das mesmas.

De forma análoga ao alumínio, as baterias de chumbo-ácido também são recicladas por empresas especializadas. A forma de coleta dessas baterias se dá em duas estratégias: na primeira o usuário devolve a bateria na compra de uma nova, entretanto existem locais onde é possível comprar baterias sem a necessidade da troca, sendo a substituição no carro feita pelo próprio consumidor, sem a ajuda de um eletricista ou mecânico de automóveis. Assim, os recicladores em algumas cidades do interior de São Paulo fazem a aquisição das baterias usadas através do uso de veículos utilitários com alto-falantes que circulam pela cidade de forma semelhante aos vendedores de verduras e frutas.

Nos EUA, a coleta de baterias de chumbo-ácido acontece pela cobrança de um depósito de US\$ 5-10, caso o consumidor não devolva a bateria usada. Este sistema de coleta fez com que a reciclagem deste tipo de bateria nos EUA chegasse a cerca de 95-99%, em 1998⁽⁶⁰⁾.

No caso brasileiro, os exemplos de coleta citados acontecem sem incentivo ou mesmo obrigação do governo. Nota-se que para os três resíduos existem três estratégias diferentes encontradas segundo o perfil da população e o perfil do produto. No caso do alumínio e do chumbo, a segregação destes materiais se dá principalmente movida por fatores econômicos, entretanto as formas encontradas para adquirir esses resíduos são bastante diferentes.

Para o caso das latas houve durante um intervalo de tempo uma eficiente divulgação e conscientização da população, usando os meios de

publicidade, sendo esta publicidade, em grande parte, patrocinada pelo produtor de latas, que não era reciclador na ocasião, mas sim interessado em manter a imagem ao seu produto. No caso do chumbo, a estratégia encontrada foi totalmente diferente, ou seja, existem postos de troca.

O caso das lâmpadas fluorescentes é bastante interessante, uma vez que o custo da segregação é totalmente coberto pelas empresas ou entidades que têm efetivo interesse ambiental.

Para alguns resíduos, entretanto, não há interesse das empresas geradoras do produto em contribuir para o encaminhamento ambiental aceitável do problema. Nestes casos, existe uma lacuna a ser coberta pela legislação. Assim, deve caber ao poder público formular leis que promovam e responsabilizem as empresas a desenvolverem sistemas de gerenciamento de resíduos sólidos, mesmo quando os mesmos são classificados como urbanos e principalmente para os casos de resíduos sólidos com elementos tóxicos ou que possam trazer problemas ao meio ambiente.

Apesar de vários países terem legislações específicas para a destinação de baterias, muitas vezes a coleta não é eficiente. Na Europa, em 1995, cerca de 5% das baterias de NiCd consumidas pela população eram recicladas, já as baterias de NiCd industriais apresentavam uma taxa de reciclagem bem mais elevada, aproximadamente 48%⁽⁸⁶⁾.

Cada país pratica uma estratégia de coleta diferente. Por exemplo, na Alemanha foi testada uma estratégia de coleta conscientizando-se o consumidor a separar e devolver as baterias. Essa estratégia teve uma eficiência muito baixa, pois cerca de 50% das baterias não eram de NiCd.

Melhor resultado foi obtido incentivando-se o consumidor a devolver as baterias usadas aos revendedores, que separam e encaminham as baterias para as empresas recicladoras ⁽⁸⁶⁾.

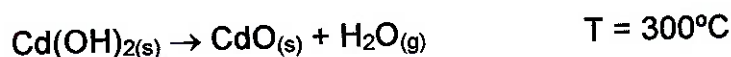
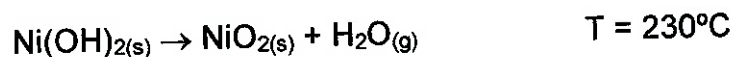
No Brasil, o sistema de coleta de baterias recarregáveis está começando e sua eficiência ainda é difícil de se inferir. Além disso, nenhuma empresa importadora de baterias de NiCd recicla no país. Atualmente, todas as baterias recarregáveis são passíveis de serem recolhidas pelos revendedores.

1.8 Termodinâmica da destilação do cádmio

Durante o processo de destilação das baterias, ocorre em primeiro lugar a decomposição dos hidróxidos de cádmio e de níquel. Os produtos desta decomposição são os óxidos destes elementos. Prosseguindo-se o aquecimento, há a possibilidade da decomposição do óxido de cádmio com a formação de cádmio vapor. Esta decomposição é possível fazendo-se a redução parcial da atividade do cádmio vapor na atmosfera ou então através da presença de um agente redutor.

1.8.1 Sem a utilização de agente redutor

Para o caso da destilação sem a presença de um agente redutor as reações que ocorrem no processo são descritas abaixo:



Após estas reações de decomposição espera-se:



$$\Delta G^\circ = 174400 - 96,94T \text{ (cal)} \quad (119)$$

Assim pode-se escrever:

$$(P_{\text{O}_2}) \cdot (P_{\text{Cd}})^2 = \exp[-\Delta G^\circ / RT]$$

Para que a decomposição aconteça é necessário que a seguinte relação seja obedecida:

$$(P_{\text{O}_2}) < \{ \exp[-\Delta G^\circ / RT] / (P_{\text{Cd}})^2 \} \quad (I)$$

Pelo balanço estequiométrico durante a operação tem-se:

$$P_{\text{O}_2} = P_{\text{Cd}} / 2 \quad (II).$$

Como

$$P_{\text{Cd}} + P_{\text{O}_2} = P_T \text{ (Vácuo)},$$

portanto

$$P_{T(\text{vácuo})} = 3P_{\text{O}_2} \quad \text{ou} \quad P_{T(\text{vácuo})} = 3/2 P_{\text{Cd}}.$$

Calculando P_T tem-se:

$$P_T = \left[\frac{27}{4} \exp(-\Delta G^\circ / RT) \right]^{1/3} \quad (III)$$

A Figura 16 mostra a curva obtida a partir das equações (I) e (II) e a Figura 17 mostra a curva obtida a partir da equação (III).

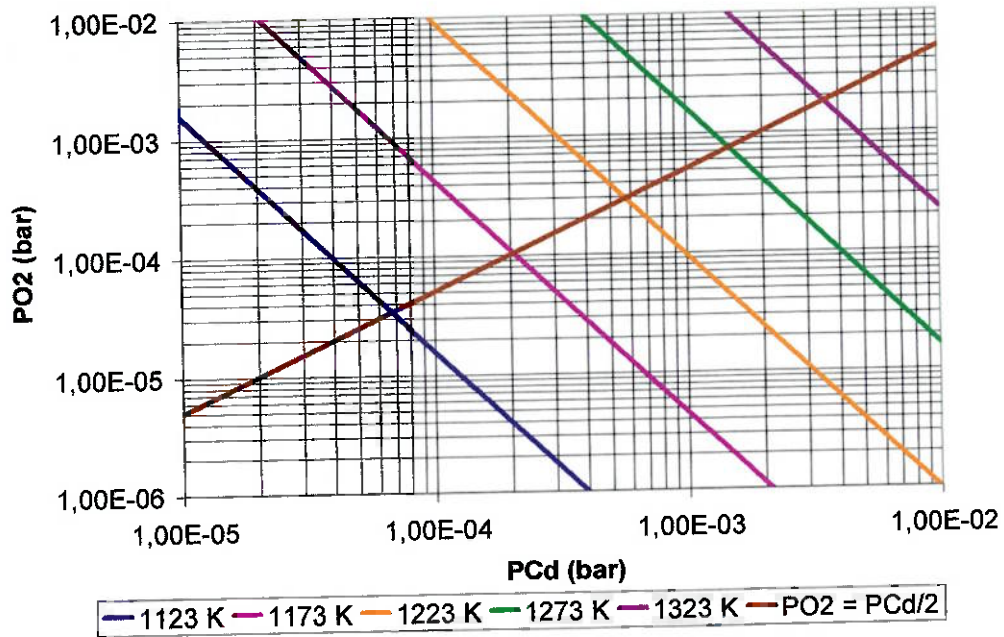


Figura 16 – Valores de P_{O_2} em função de P_{Cd}

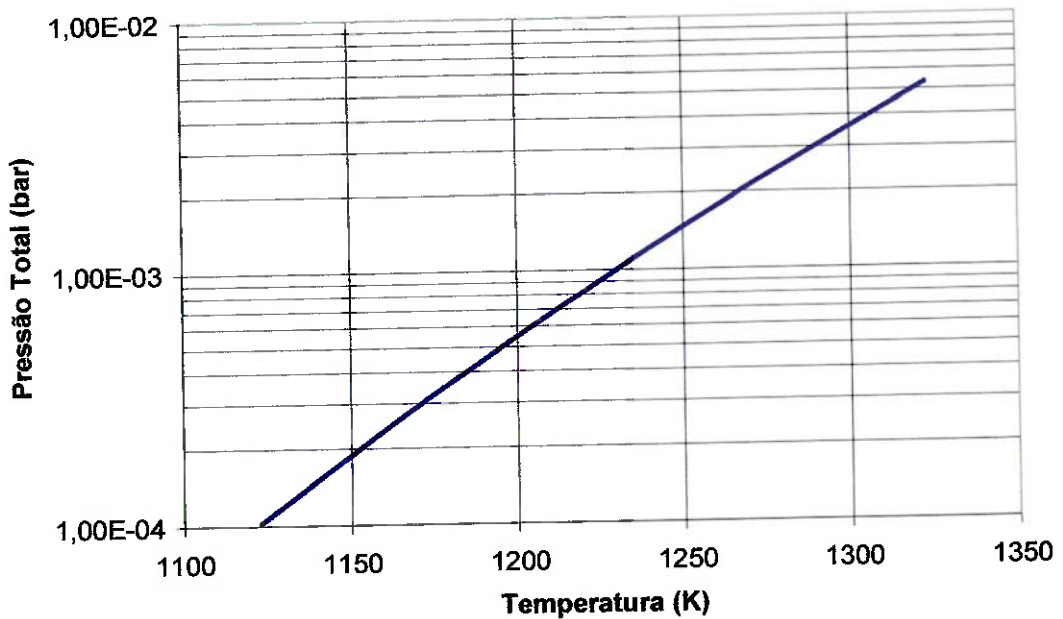
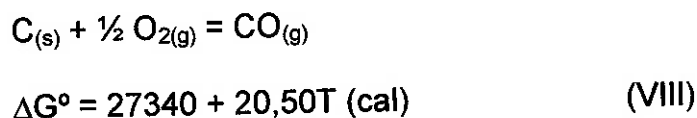
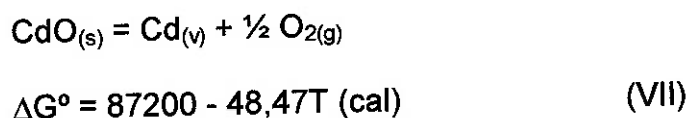
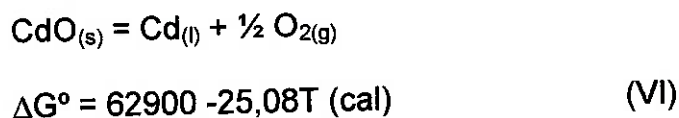
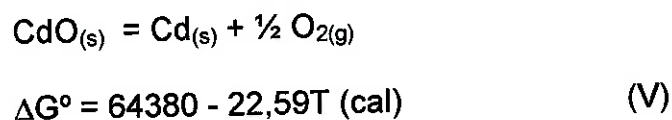
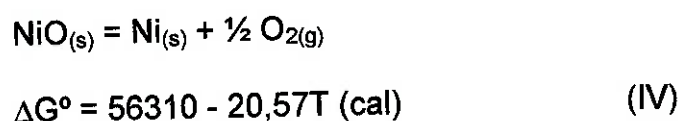


Figura 17 – Valores de pressão total em função da temperatura

Pelas figuras pode-se concluir que a pressão total de operação deve estar na ordem de 10^{-4} bar para $850-900^{\circ}C$.

1.8.2 Utilizando redutor

Durante o aquecimento de uma carga contendo hidróxidos de cádmio e de níquel ocorre primeiro a decomposição dos hidróxidos. Na presença de um redutor à base de carbono, o sistema pode ser analisado usando-se as seguintes equações:



A Figura 18 mostra as curvas de ΔG° em função da temperatura para as equações (IV) a (VIII). Nota-se que o processo de redução carbotérmico é termodinamicamente possível a temperaturas bastante baixas, tanto para o NiO quanto para o CdO. Para o NiO, a redução é possível a partir de 435°C

(708 K), enquanto a redução do CdO, gerando Cd líquido, ocorre para temperaturas superiores a 507°C (780 K). A partir de 767°C, à pressão atmosférica, o Cd é produzido na forma gasosa.

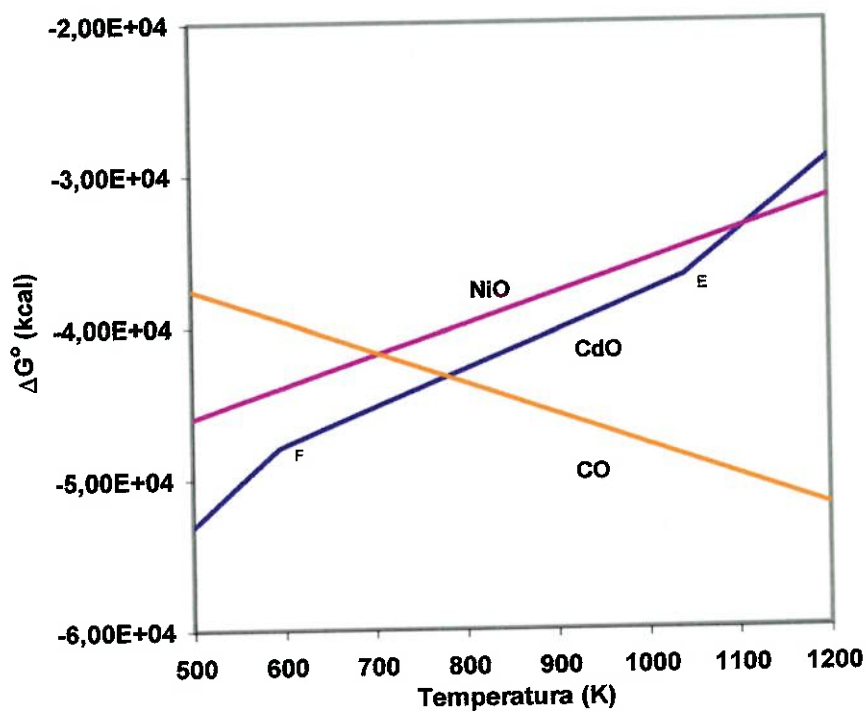


Figura 18 –Curvas de ΔG° em função temperatura para a formação de CO, NiO e CdO. As indicações F e E na curva do CdO indicam respectivamente a passagem do Cd de sólido para líquido e de líquido para vapor.

2. Objetivos

Os objetivos desta tese são: caracterizar as sucatas de baterias de NiCd usadas em telefonia celular, estudar a reciclagem deste tipo de bateria através do processamento pirometalúrgico para a destilação do cádmio em condições diferentes (sob vácuo, com atmosfera de gás inerte e, com adição de redutor ainda com atmosfera de gás inerte) e, comparar os resultados de destilação para os diferentes processos estudados.

3. Materiais e Métodos

A sucata de baterias de NiCd foi fornecida pela empresa Motorola S.A.. Essas baterias foram usadas pela população.

Para o estudo do processo de reciclagem das baterias de NiCd descarregadas, primeiramente realizou-se a caracterização da sucata de bateria. Inicialmente, baterias de celular foram desmanteladas manualmente e seus principais componentes foram caracterizados por análise química e difração de raios-X.

Após a etapa de caracterização, foram feitos ensaios para o estudo do condicionamento da sucata para a posterior etapa de reciclagem. Estes ensaios consistem na utilização de operações unitárias de Tratamento de Minérios, como moagem em britador de impacto ou moinho de facas, separação magnética, separação granulométrica e separação eletrostática.

Com amostras do material condicionado, foram feitos os ensaios de destilação a vácuo do cádmio, com atmosfera de gás inerte e com adição de redutor sob atmosfera de gás inerte. Foram feitos ensaios variando-se a temperatura entre 600 e 1000°C, com tempo de residência de 2h, para a determinação da melhor faixa de temperatura para o processo. Após estes ensaios, fizeram-se ensaios a 700 e 900°C variando-se o tempo de residência de 30min a 4h.

3.1 Desmantelamento manual e caracterização das baterias

O desmonte manual foi feito para identificar os componentes da bateria. A bateria de celular é composta por um invólucro de plástico no qual são encerrados de quatro a cinco acumuladores selados de NiCd.

Devido à característica não homogênea do material recebido, foi feito o quarteamento das baterias de celular (NiCd) até aproximadamente 5kg. A abertura do invólucro plástico foi feita com o auxílio de ferramentas como alicate e chave de fenda.

Os principais componentes encontrados foram: invólucro plástico, acumuladores, papéis e circuitos eletrônicos. A separação destes materiais foi feita por catação manual. As categorias foram pesadas separadamente. Os acumuladores também foram abertos manualmente, os principais componentes identificados foram: invólucro metálico, eletrodo positivo, eletrodo negativo, tela metálica e o tecido no qual o eletrólito fica embebido.

Os eletrodos foram caracterizados utilizando-se as seguintes técnicas:

- ✓ Análise química por fluorescência de raios-X.
- ✓ Mineralogia por difração de raios-X.
- ✓ Análise química qualitativa de micro-regiões por EDS (*Energy Dispersive Spectrum*) acoplado a Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV),
- ✓ Análise granulométrica,
- ✓ Análise de área específica utilizando a técnica de adsorção de gás, segundo a teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

As análises granulométricas dos eletrodos foram feitas usando peneiras padronizadas e um agitador. As telas usadas foram as seguintes: 2,38; 1,00; 0,71; 0,25; 0,106; e 0,053 mm além do fundo e da tampa.

Foram analisados os teores de Ni e Cr das ligas da tela metálica e do invólucro metálico por espectrometria de absorção atômica.

3.2 Condicionamento da sucata de baterias de níquel-cádmio para o tratamento pirometalúrgico

O tratamento da sucata com operações unitárias de Tratamento de Minérios é o primeiro passo para a reciclagem das baterias. O objetivo deste processamento é condicionar as amostras, para além de expor o material dos eletrodos, diminuir a quantidade de material a ser colocado do forno e possibilitar a recuperação de outros tipos de materiais como plásticos, que seriam destruídos se submetidos a alta temperatura.

Com o intuito de se definir o tratamento que as baterias irão sofrer antes do processamento pirometalúrgico, foram feitos ensaios de moagem utilizando-se moinho de facas e britador de impacto. O material proveniente das moagens foi separado através de separação magnética e granulométrica.

3.2.1 Equipamentos

Britador de impacto: 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 de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Separador Magnético: de correias cruzadas, 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.

3.2.2 Rota I

Foram preparadas amostras com aproximadamente 5 kg de baterias de NiCd utilizadas em telefones celulares. Nos ensaios foram utilizadas grelhas de diferentes aberturas 6, 8, 10 e 12mm no moinho de facas. Assim, obtiveram-se cinco amostras, quatro referentes ao material que passou por cada grelha e uma ao material que permaneceu na parte superior do moinho, sem passar pelas grelhas. Estas amostras foram denominadas MF6, MF8, MF10, MF12 e MFG respectivamente.

Foi realizada a separação magnética de aproximadamente 3kg das amostras MF6, MF8, MF10, MF12 e MFG. Na separação magnética, cada amostra foi separada em três produtos diferentes:

- ✓ **Material fortemente magnético:** material que ficou retido no imã permanente;
- ✓ **Material fracamente magnético:** material que ficou retido na bobina (campo magnético 6500 G); e
- ✓ **Material não magnético:** material que não ficou retido nem na bobina nem no imã permanente.

3.2.3 Rota II

Foram quarteadas três amostras de aproximadamente 5kg de baterias de celular descarregadas (NiCd). Alimentou-se lentamente o britador de impacto com pequenas porções por vez.

Separaram-se os tamanhos obtidos neste ensaio por meio de peneiras com as seguintes malhas: 25,4; 12,5; 9,5; 1,7 e 0,297mm.

Com os resultados obtidos nas operações unitárias de ambas as rotas estudadas, foi possível definir uma seqüência de operações para o condicionamento físico das baterias para o tratamento pirometalúrgico. Obteve-se uma rota na qual foi possível a separação dos acumuladores de NiCd dos outros componentes da bateria.

3.3 *Ensaio preliminares*

Após o condicionamento físico da sucata de baterias, foram realizados ensaios preliminares visando conhecer o comportamento térmico das baterias condicionadas fisicamente, pois as mesmas iriam ser, posteriormente, submetidas a tratamento pirometalúrgico.

Foram realizados três ensaios num aparato experimental composto basicamente por um forno elétrico tubular de resistências de di-siliceto de molibdênio, marca Lindberg/Blue, com temperatura máxima de operação de 1700°C, e com controlador proporcionador programável para velocidades de aquecimento de até 50°C/min. O esquema desta montagem está mostrado na Figura 19.

A retorta utilizada foi um tubo de alta alumina com dimensões: 58 mm de diâmetro interno, 78 mm de diâmetro externo e 800 mm de comprimento. O cadinho foi posicionado no interior da retorta, na zona mais quente do forno (região de aproximadamente 130 mm no centro do forno). O sistema de condensação foi inserido por uma das extremidades da retorta. Este sistema de condensação é composto por uma barra de aço inoxidável com a ponta de cobre refrigerada a água, e tem a função de captar os materiais voláteis gerados durante o ensaio. Esse sistema de condensação é colocado próximo ao cadinho como mostrado na Figura 19. Na outra extremidade da retorta, fica um flange que permite a entrada de gases.

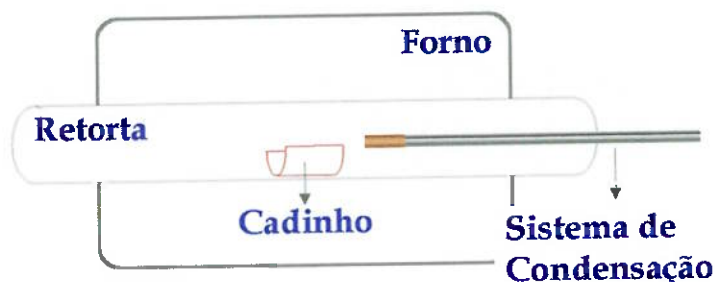


Figura 19 – Esquema do aparato experimental utilizado nos ensaios preliminares.

A carga dos três ensaios realizados no aparato experimental descrito anteriormente foi o material proveniente do condicionamento físico. Foram realizados dois ensaios com atmosfera de oxigênio e um ensaio com atmosfera de gás inerte (argônio), com fluxo de $20\text{cm}^3/\text{min}$ do gás.

Nestes ensaios, o forno foi aquecido a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, para garantir a integridade física da retorta, que poderia trincar se submetida a uma taxa de aquecimento muito elevada. Aqueceu-se o forno até a temperatura do ensaio (900 ou 1450°C), mantendo-se esta temperatura por 1h. Após o resfriamento, o forno foi aberto e obtiveram-se duas amostras de cada ensaio: uma de material condensado e outra de material que permaneceu no cadinho.

O ensaio realizado com atmosfera de O_2 e temperatura máxima de 900°C foi repetido no equipamento montado para a destilação de cádmio, descrito no capítulo seguinte, para obtenção de amostra de material condensado para realização de análise de difração de raios-X. Este ensaio foi denominado EPO900b. A Tabela 4 mostra a lista dos ensaios preliminares realizados.

Tabela 4 – Ensaios preliminares.

Nome do ensaio	Temperatura (°C)	Atmosfera (20cm ³ /min)
EPO1450	1450	O ₂
EPO900a	900	O ₂
EPO900b	900	O ₂
EPI900	900	Argônio

Foram feitas análises por difração de raios-X de todas as amostras geradas. A quantidade de material condensado no ensaio EPO900a não foi suficiente para a realização desta análise, assim sua caracterização foi feita por análise de micro-regiões em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Este material foi coletado com o auxílio de um papel de filtro quantitativo. As regiões do papel de filtro que continham maior concentração de amostra foram recortadas e coladas num porta-amostras, que foi recoberto com ouro. A amostra, assim preparada, foi levada ao MEV com EDS acoplado. Foi feita a análise química qualitativa por EDS de diversas partículas do material para identificação de seus principais elementos.

3.4 Montagem do equipamento para destilação do cádmio

Foi montado um equipamento para o estudo da destilação do cádmio de baterias de NiCd sob diferentes atmosferas. Este equipamento proporciona a possibilidade de se trabalhar sob vácuo ou sob atmosfera controlada.

O equipamento é composto essencialmente por um forno elétrico tubular com controlador proporcionador, uma retorta de aço inoxidável e um

condensador de cobre refrigerado a água. Para trabalhar com vácuo, uma bomba de vácuo mecânica é acoplada após o condensador. A bomba de vácuo fica protegida por um filtro tipo “*molecular sieve*”. Este equipamento está montado dentro de uma estrutura tipo *capela*, com paredes de acrílico transparente e um exaustor. A Figura 20 mostra uma foto do equipamento descrito.

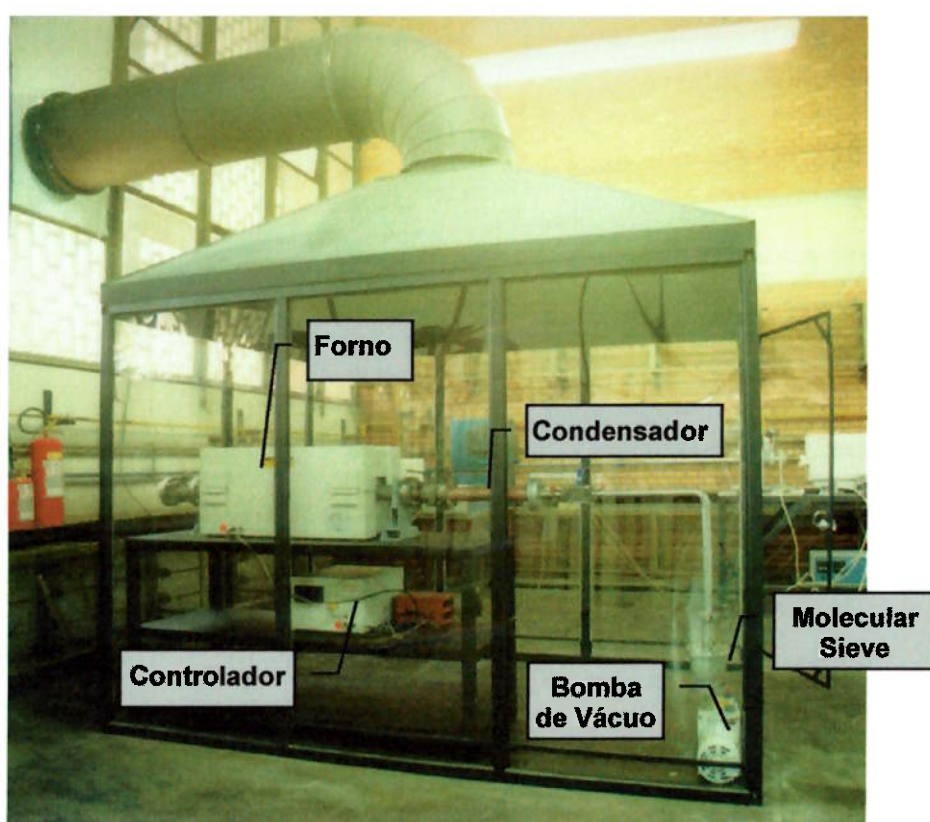


Figura 20 – Equipamento utilizado para a realização dos ensaios de destilação a vácuo.

O medidor de vácuo é montado em uma peça na qual se acoplou uma válvula. Esta válvula, além de auxiliar na montagem do medidor de vácuo, ainda serve aliviar o vácuo ao final de cada ensaios para a coleta das amostras. A Figura 21 mostra o detalhe da montagem do medidor de vácuo.



Figura 21 – Detalhe da montagem do medidor de vácuo.

Para os ensaios com atmosfera de gás inerte, desacoplava-se a bomba de vácuo e montava-se o sistema de gases.

O sistema de gases é constituído basicamente por um flange com quatro entradas para gás, colocada na extremidade do forno oposta ao condensador, e uma saída de gases, colocada após o condensador. O gás proveniente do forno durante o ensaio foi borbulhado em água antes de ser liberado para o interior da capela.

Foi desenvolvido ainda um segundo condensador, chamado de “dedo frio”, para atuar nos ensaios sob atmosfera de gás inerte. Ele é constituído de uma lança de cobre refrigerada a água, que é inserida no interior retorta, ficando próxima ao cadinho. Assim, o vapor formado durante o processo passa por dois condensadores diferentes antes de sair da retorta

e ser borbulhado em água. A Figura 22 mostra o condensador e o “dedo frio”, assim como o flange que fica entre estas duas peças na montagem do sistema.



Figura 22 – Condensadores usados nos ensaios com atmosfera de nitrogênio.

3.5 *Manufatura dos cadinhos*

Foi necessária a manufatura de recipientes de alumina para receber as amostras de material a ser tratado na realização das experiências no equipamento para destilação do cádmio. Foi escolhida a forma de navícula para os recipientes, forma esta mais compatível com o formato do corpo de forno, um tubo de alumina disposto na horizontal. Foram feitas barquinhas de aproximadamente 10 cm de comprimento, para que elas pudessem ficar inteiras na parte mais aquecida do forno durante os ensaios.

A barbotina usada para a manufatura dos cadinhos foi preparada a partir de mistura de alumina Alcoa (especificação A1000SG com 99,7% de

pureza), dispersante a base de metacrilato de amônio e água deionizada, com porcentagem de sólidos de 40%. Após o preparo da mistura, ela descansa por 24h antes de se moldar os cadinhos.

Os cadinhos são moldados em molde de gesso. Completa-se o molde com barbotina e espera-se até que a espessura de material aderido à parede do molde atinja o tamanho desejado, então se retira a barbotina do molde. Quando o cadinho se descola da parede do molde, ele é colocado em estufa a 100°C para secagem.

A sinterização dos cadinhos é feita aquecendo-se um lote de cadinhos em forno elétrico com taxa de aquecimento de 3°C/min e tempo de residência de 3h nas temperaturas de 500, 1000 e 1600°C. A taxa de resfriamento também foi de 3°C/min até a temperatura ambiente.

3.6 Destilação do cádmio

Após as etapas de caracterização, condicionamento físico e ensaios preliminares, foram iniciados os ensaios para a destilação do cádmio. Foram estudadas três rotas distintas:

- Destilação a vácuo,
- Destilação em atmosfera inerte,
- Redução com carbono.

Todos os ensaios das três rotas distintas foram realizados no equipamento descrito no capítulo 3.4 (Montagem do equipamento para destilação do cádmio).

3.6.1 Destilação a vácuo

Foram realizados dois tipos de ensaios de destilação a vácuo. Primeiramente, fizeram-se ensaios com o mesmo tempo de duração, mas variando-se a temperatura (denominados ensaios VT), nos quais objetivou-se a determinação de uma temperatura mínima para a evaporação do Cd. No segundo tipo de ensaio (ensaios VD), escolheram-se duas temperaturas e variou-se o tempo de permanência nessa temperatura, o objetivo destes ensaios foi a determinação do tempo ideal para a descontaminação do material do cadinho, ou seja, a evaporação máxima do Cd.

Nos ensaios das séries VT e VD, observou-se a formação de uma liga de níquel no cadinho. A redução do NiO presente não era esperada uma vez que nestes ensaios não foi adicionado nenhum redutor. Assim, realizou-se um ensaio complementar no qual a carga era composta por uma mistura dos materiais que compõe os eletrodos positivo e negativo, nas mesmas proporções contidas no acumulador. Portanto, os demais componentes da bateria não foram colocados no forno, pois suspeitava-se que algum outro material poderia estar causando a redução do NiO do eletrodo positivo. Este ensaio foi denominado ME900 e foi realizado a 900°C por um período de 2h. A Tabela 5 mostra a relação de ensaios realizados a vácuo.

Tabela 5 – Relação dos ensaios de destilação do Cd a vácuo.

Nome do ensaio	Temperatura (°C)	Tempo de permanência (h)
VT600	600	
VT700	700	
VT800	800	2
VT900	900	
VT1000	1000	
VD7-30		0,5
VD7-1	700	2
VD7-2		3
VD7-4		4
VD9-30		0,5
VD9-2	900	2
VD9-4		3
ME900	900	2

Procedimento dos ensaios VT

A carga de cada ensaio foi quarteada utilizando a técnica *cone & quartering* a partir do material proveniente do condicionamento físico, ou seja, acumuladores moídos. Para cada ensaio pesou-se aproximadamente 40g do material moído, que foi então colocado numa navícula de alumina e inserido no centro do forno, de modo que todo o material ficasse na zona quente do forno. O forno foi fechado e fez-se o vácuo. Quando obteve-se cerca de 10^{-1} mbar de pressão no interior da retorta, o aquecimento teve início. Durante o aquecimento há um aumento da pressão interna, chegando esta a pouco menos de 1 bar, mas quando a temperatura se estabiliza, a pressão volta a cair. Iniciou-se a contagem do tempo de permanência quando o forno atingiu a temperatura de interesse. Após o resfriamento, abriu-se uma válvula para retirada do vácuo e o sistema foi desmontado. Foram gerados dois tipos de produtos: o material que permanece no cadinho

e o material condensado. O material condensado foi coletado pela raspagem, com um utensílio de plástico, do final da retorta e do condensador.

Foram feitas análises por difração de raios-X em amostras de todos os produtos gerados e análises químicas utilizando a técnica de espectroscopia de absorção atômica nas amostras do material que permaneceram no cadinho para identificação do teor final de Cd.

Procedimento dos ensaios VD

Para os ensaios com variação de tempo, o procedimento de montagem foi o mesmo, mas iniciou-se o aquecimento antes de se fazer vácuo. A bomba de vácuo só foi ligada quando se iniciou a contagem do tempo de permanência, ou seja, quando o forno chegou à temperatura de interesse. Nestes ensaios são gerados os mesmos tipos de produtos gerados nos ensaios VT.

Todos os produtos obtidos foram caracterizados por difração de raios-X e foi feita análise química por espectroscopia de absorção atômica do material que permanece no cadinho para a identificação do teor final de Cd.

3.6.2 Destilação em atmosfera inerte

Nestes ensaios desacoplou-se a bomba de vácuo, montou-se o sistema de gases e o "dedo-frio" foi utilizado. A carga de todos os ensaios foi do material obtido no condicionamento físico da sucata de baterias, ou seja, acumuladores moídos.

O material foi colocado na navícula de alumina e esta foi inserida no centro do forno, de modo que ficasse inteiramente dentro da zona quente do forno. Foi feita uma purga com gás inerte, no caso nitrogênio, por 1h antes do início do aquecimento do forno.

Depois de resfriado, o forno foi aberto e os produtos foram coletados. Também foram obtidos dois tipos de produtos, o material que permaneceu no cadinho e o material condensado. A caracterização dos produtos dos ensaios foi feita por difração de raios-X (ambas amostras) e análise química por espectroscopia de absorção atômica (amostra do cadinho), na qual foi analisada a quantidade de Cd.

Os ensaios realizados com amostras proveniente diretamente da etapa de condicionamento físico das baterias estão listados na Tabela 6.

Tabela 6 – Relação dos ensaios de destilação do Cd utilizando nitrogênio como atmosfera e carga de acumuladores moídos.

Nome do ensaio	Temperatura (°C)	Tempo de permanência (h)
NT600	600	
NT700	700	
NT800	800	2
NT900	900	
NT1000	1000	
ND7-30	700	0,5
ND7-1		1
ND7-4		4
ND9-30	900	0,5
ND9-1		1
ND9-4		4
ND11-30	1100	0,5
ND11-1		1
ND911-4		4

3.6.3 Redução com carbono

O procedimento experimental desta série de ensaios foi semelhante ao procedimento da série anterior “Destilação em atmosfera inerte”, com a particularidade de, nos presentes ensaios, a carga ser constituída do material proveniente do condicionamento físico das baterias com adições de redutor. O redutor utilizado foi antracito com granulometria menor que 106 μm , e que apresentava 83,83% de carbono fixo.

A quantidade de antracito adicionada à carga de acumuladores moídos foi calculada, com base nas análises químicas, para ser suficiente para reduzir os óxidos de cádmio, níquel e cobalto presentes na carga. Foram realizadas duas séries de ensaios utilizando-se redutor. Numa das séries foi adicionada a quantidade estequiométrica de antracito para a redução dos óxidos e na outra série foi adicionado antracito com 20% de excesso. Os ensaios realizados nesta etapa estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 – Relação dos ensaios de destilação do Cd utilizando nitrogênio como atmosfera e carga de acumuladores moídos com adição de antracito.

Nome do ensaio	Quantidade de redutor	Temperatura (°C)	Tempo de permanência (h)
RDe7-30	Estequiométrico	700	0,5
RDe 7-1			1
RDe 7-2			2
RDe 7-4			4
RDe 9-30	Estequiométrico	900	0,5
RDe 9-1			1
RDe 9-2			2
RDe 9-4			4
RD7-30	20% de excesso	700	0,5
RD7-1			1
RD7-2			2
RD7-4			4
RD9-30	20% de excesso	900	0,5
RD9-1			1
RD9-2			2
RD9-4			4
RD11-30	20% de excesso	1100	0,5
RD11-1			1
RD11-2			2
RD11-4			4

3.6.4 Caracterização dos produtos

Para a obtenção de produtos do processo para a realização de ensaios complementares para sua caracterização, foram realizados ensaios de tratamento de acumuladores de NiCd moídos no aparato montado para este estudo, seguindo os mesmos procedimentos descritos nos ensaios de destilação do cádmio. Foram feitos ao todo mais sete ensaios, os parâmetros utilizados tendo sido: temperatura final de 900°C e tempo de residência de 2h. A condição que foi variada em cada ensaio foi a atmosfera

e a adição de redutor à carga, assim foram executados dois ensaios com vácuo, três com nitrogênio e dois com redutor e nitrogênio.

Os produtos da reação são o material que fica no cadinho e o que fica no condensador. O material condensado foi destinado para análise química utilizando a técnica de espectroscopia de absorção atômica, enquanto que o material do cadinho foi destinado, a princípio, à análise granulométrica.

Assim, efetuaram-se os ensaios de distribuição granulométrica do material que ficou no cadinho ao final de cada ensaio, usando peneiras padronizadas e um agitador. O objetivo destes ensaios foi o de conhecer a distribuição das partículas do produto da reação no cadinho. As peneiras usadas para a separação destes produtos foram: 7,93; 2,38; 0,71; 0,30; 0,106; e 0,045 mm além do fundo e da tampa.

Após o peneiramento, amostras das frações menores que 2,38mm foram enviadas para análise química. Foram analisados os teores de Ni, Co e Cd. As frações com material maior que 2,38mm eram compostas apenas de fragmentos metálicos provenientes do invólucro metálico e da tela metálica.

3.7 Ensaio termogravimétricos

Todos os ensaios termogravimétricos foram realizados num equipamento Netzsch STA 409, com cadinho de alumina.

Como os únicos componentes das baterias de NiCd que contêm cádmio são os eletrodos, foram realizados ensaios de termogravimetria para ambos os eletrodos com o objetivo de se acompanhar o processo de destilação do cádmio contido nessas baterias. Esses ensaios são

complementares aos ensaios realizados no aparato experimental montado; ensaios de termogravimetria permitem o acompanhamento da variação da massa durante todo o processo.

Os eletrodos foram separados na etapa de desmantelamento manual. Devido às características do equipamento utilizado (Netzsch STA 409), as amostras do eletrodo eram de cerca de 250mg. Foram feitos ensaios para se estudar o efeito da atmosfera na perda de massa de ambos os eletrodos separadamente, para tanto foram feitos três tipos de ensaios: a vácuo, com atmosfera de nitrogênio e com adição de redutor sob atmosfera de nitrogênio.

Ainda foram feitos mais dois ensaios termogravimétricos com o antracito usado como redutor e com o tecido que é a base para o eletrólito. Esses ensaios foram feitos para se verificar se o tecido contido nas baterias poderia estar agindo como redutor.

3.7.1 Ensaios a vácuo

Uma bomba de vácuo e um medidor de vácuo foram acoplados ao equipamento de análise térmica. Cada ensaio era dividido em duas etapas. A primeira etapa do ensaio foi conduzida sob atmosfera de ar estático, ou seja, o forno foi simplesmente fechado, sem que nenhum gás fosse introduzido na retorta nesta etapa. A amostra foi acondicionada num cadinho de alumina e colocada na microbalança. A taxa de aquecimento utilizada foi de 50°C/min até 500°C e 35°C/min até a temperatura final do ensaio, as taxas de aquecimento empregadas foram definidas o mais alto possível preservando a integridade física do forno que possui uma retorta de alumina.

A amostra permanecia nesta temperatura por 30 min, quando a massa se estabilizava, ou seja, neste período a amostra parava de perder massa.

A segunda etapa do ensaio consistia em se fazer vácuo na câmara do forno onde se localizava a amostra ainda a temperatura de ensaio. Nesta etapa observava-se outra etapa de perda de massa. O ensaio era encerrado quando a amostra parava de perder massa. As temperaturas finais estudadas foram: 800, 850, 900, 950 e 1000°C. Portanto foram realizados dez ensaios a vácuo como mostra a Tabela 8.

Tabela 8 – Ensaio termogravimétricos a vácuo.

Eletrodo Negativo		Eletrodo Positivo	
Nome	Temperatura (°C)	Nome	Temperatura (°C)
V800PC	800	V800PP	800
V850PC	850	V850PP	850
V900PC	900	V900PP	900
V950PC	950	V950PP	950
V1000PC	1000	V1000PP	1000

O objetivo da primeira etapa do ensaio era de se permitir a evaporação da umidade e a eliminação das matérias voláteis da amostra, além de possibilitar a decomposição dos hidróxidos. No capítulo de Introdução Teórica mostrou-se que o óxido de cádmio não se decompõe sob atmosfera oxidante nas temperaturas estudadas. Assim, durante este primeiro período não ocorre a decomposição do óxido de cádmio. Portanto, a segunda etapa do ensaio consiste em monitorar a perda de massa da amostra devida apenas à destilação do cádmio.

O material que permaneceu no cadinho foi caracterizado por microscopia eletrônica de varreduras com análise de micro-regiões por EDS. As amostras foram colocadas numa fita dupla-face sobre o porta-amostras e recobertas com ouro.

3.7.2 Ensaios sob atmosfera de nitrogênio

Obteve-se cádmio metálico como produto dos ensaios NT e ND. Estes ensaios foram conduzidos no aparato montado para a destilação do cádmio, descrito no capítulo 3.4, sob atmosfera de nitrogênio e tinham como carga baterias condicionadas fisicamente. Por este motivo, decidiu-se realizar ensaios termogravimétricos com o material do eletrodo negativo sob atmosfera de nitrogênio.

O procedimento adotado nestes ensaios foi semelhante ao adotado nos ensaios a vácuo, com a diferença que ao invés de se fazer vácuo na câmara do forno, ao final da primeira etapa dos ensaios inseria-se nitrogênio no forno. O ensaio era encerrado quando a amostra parava de perder massa.

Foram realizados dois ensaios conforme mostra a Tabela 9.

Tabela 9 – Ensaios termogravimétricos sob atmosfera de nitrogênio. Carga: eletrodo negativo.

Nome da amostra	Temperatura (°C)
N850PC	850
N950PC	950

3.7.3 Ensaio com adição de redutor e sob atmosfera de nitrogênio

A preparação da carga para estes ensaios foi feita segundo o seguinte procedimento. Cerca de 10g de eletrodo negativo foram colocados em cadinho de alumina. O cadinho foi colocado a 500°C por 2h num forno tipo mufla para que ocorresse a decomposição do hidróxido. Após esfriar, misturou-se redutor ao eletrodo; a quantidade de redutor foi calculada com 20% de excesso sobre o estequiométrico para se reduzir totalmente o óxido de Cd. O redutor utilizado foi antracito com granulometria menor que 106 μm , e que apresentava 83,83% de carbono fixo.

Os ensaios termogravimétricos foram conduzidos com os seguintes parâmetros:

- Taxa de aquecimento: 30°C/min até a temperatura de ensaio,
- Cadinho: Alumina,
- Atmosfera: 35 ml/min de nitrogênio de pureza comercial.

Quando a taxa de perda de massa da amostra ficava muito baixa o ensaio era encerrado.

Neste ensaio considerou-se que toda a perda de massa era devida à destilação do Cd, uma vez que a decomposição do hidróxido foi realizada na preparação da carga. Foram feitos os ensaios conforme mostrado na Tabela 10.

Tabela 10 – Ensaio termogravimétrico com adição de redutor e sob atmosfera de nitrogênio. Carga: eletrodo negativo

Nome	Temperatura (°C)
N650PCC	650
N750PCC	750
N800PCC	800
N900PCC	900
N1000PCC	1000

3.7.4 Redutores

Foram feitos ensaios de perda de massa em atmosfera oxidante com o antracito usado nos ensaios de redução e com o tecido que serve como base para o eletrólito. O objetivo destes ensaios foi o de avaliar até que ponto o tecido poderia estar atuando como agente redutor. Na etapa de desmantelamento manual, uma parte do tecido fica atrelada ao material do eletrodo negativo, assim a amostra de tecido foi obtida por separação manual da pasta do eletrodo negativo usando, uma pinça. Os ensaios foram feitos nas seguintes condições:

- Cadinho: Alumina,
- Temperatura final: 900 °C,
- Velocidade de aquecimento: 5 °C/min, e
- Atmosfera: 30 ml/min de O₂ e 65 ml/min de Ar.

4. Resultados e Discussão

4.1 Desmantelamento manual das baterias

Baterias e acumuladores foram abertos manualmente e seus principais componentes internos separados. Abrindo-se um acumulador de NiCd portátil usado em telefones celulares, pode-se observar que ele é composto por camadas enroladas em espiral, o conjunto enrolado fica inserido num invólucro metálico. A Figura 23 mostra o esquema dessas camadas.

A camada de fora, que fica em contato com o invólucro metálico do acumulador, é composta por uma pasta com interior cinza e partes da superfície amareladas, esta pasta fica sobre uma grade de metálica. Em contato com a pasta cinza se encontra um tecido, impregnado com o eletrólito. Logo após o eletrólito encontra-se uma pasta de coloração preta seguida de mais um tecido com eletrólito. Essas camadas são sobrepostas como explicado e enroladas no sentido indicado pela seta da Figura 23, de modo que a pasta cinza fique por fora em contato com o invólucro metálico do acumulador. A Figura 23 mostra um esquema dessas camadas.

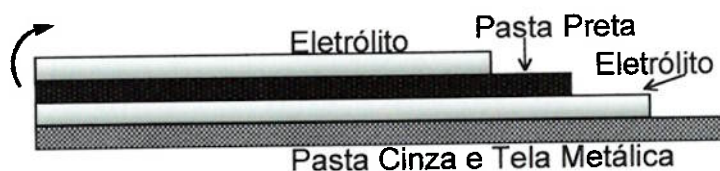


Figura 23 – Esquema das camadas constituintes de um acumulador de NiCd selado. A seta indica o sentido que o sistema é enrolado.

Alguns acumuladores abertos apresentaram a tela metálica também como base para a pasta preta, estando assim presentes duas telas metálicas, uma como base para a pasta preta e outra como base para a pasta cinza. Não foi identificado nenhum tipo de acumulador que não contivesse esta tela metálica ou em que ela fosse base apenas para a pasta preta.

Os principais componentes das baterias de NiCd utilizadas em telefonia celular e de seus acumuladores foram separados manualmente e pesados separadamente. A Figura 24 mostra esses componentes. A Tabela 11 mostra o resultado do procedimento de desmantelamento manual dos acumuladores que tinham duas telas metálicas (base da pasta cinza e da pasta preta).



Figura 24 – Principais componentes das baterias de NiCd.

Tabela 11 – Resultado do desmantelamento manual das baterias e dos acumuladores que tinham a tela metálica como base para os dois eletrodos.

	Componente	% em peso
Bateria	Invólucro Plástico	15
	Acumuladores	81
	Plásticos e papeis	2
	Circuitos	2
Acumuladores	Invólucro metálico	23
	Pasta Preta	35
	Pasta Cinza	30
	Tela Metálica	6

Com os dados da Tabela 11 foram construídas as Figura 25(a) e (b). Nota-se que o invólucro plástico corresponde à cerca de 15% do total do peso da bateria. Este invólucro plástico é feito de plástico resistente a choque como ABS⁽¹²⁰⁾, que pode ser reciclado. Sendo possível a separação deste componente, além de se reduzir a quantidade de material a ser inserido no forno, pode-se enviar este material para ser reciclado numa indústria que já faça este tipo de processo ao invés de queimá-lo durante o tratamento pirometalúrgico.

Outro componente que pode ser recuperado antes do tratamento pirometalúrgico é o invólucro metálico dos acumuladores. Este invólucro representa 23% do peso dos acumuladores e é composto aço niquelado. Se sua separação for possível antes do tratamento pirometalúrgico, além de se diminuir a carga, retira-se do processo um material que não sofreria alterações durante o tratamento. Com isso diminuiria-se o consumo energético e aumentaria-se a capacidade de tratamento do forno.

Assim, a etapa de condicionamento físico da sucata utilizado-se operações unitárias de Tratamento de Minérios, tem o objetivo de concentrar o Cd, possibilitar a recuperação de outros materiais e aumentar a eficiência operacional.

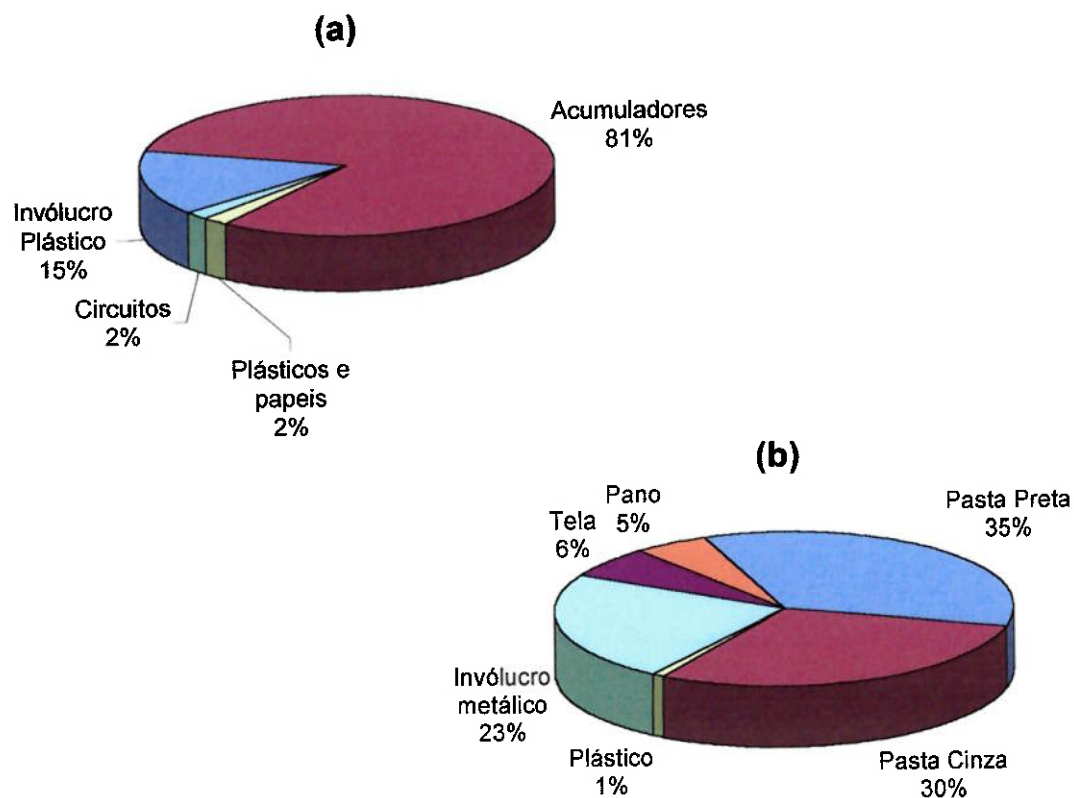


Figura 25 – Fração em peso dos principais componentes (a) das baterias de celular de NiCd e (b) dos acumuladores encontrados no interior das baterias.

4.2 Caracterização eletrodos

A caracterização dos eletrodos dos acumuladores de energia de NiCd foi feita utilizando as seguintes técnicas:

- Análise química por fluorescência de raios-X,
- Microscopia eletrônica de varredura com análise de micro-regiões por EDS,
- Difração de raios-X,
- Análise granulométrica,
- Medida de área específica por BET.

4.2.1 Análise química

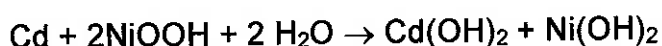
Foram realizadas análises químicas utilizando a técnica de fluorescência de raios-X em amostras das pastas preta e cinza obtidas no desmonte manual dos acumuladores. Os resultados das análises químicas estão mostrados na Tabela 12.

Os elementos Cd, Co e Ni estão destacados por se tratarem dos principais componentes dos eletrodos. O processo de reciclagem visa, em princípio, a recuperação do Cd e do Ni, os quais representam a maior parte dos eletrodos.

Tabela 12 – Resultados das análises químicas dos eletrodos por fluorescência de raios-X. Resultados expressos em porcentagem em peso.

Elemento	Pasta Preta	Pasta Cinza
Al	0,0	0,0
Ca	0,3	—
Cd	9,1	90,2
Cl	0,0	0,5
Co	9,1	—
Cr	—	—
Cu	—	0,0
Fe	0,0	0,0
K	9,8	8,6
Mg	0,1	0,3
Mn	—	—
Na	—	0,1
Ni	66,6	0,0
P	0,0	0,0
S	0,6	0,0
Si	0,1	0,1
Zn	4,4	0,1

A reação de descarga do sistema NiCd está mostrada a seguir⁽³⁾:



Na bateria, o cádmio pode estar na forma de pó metálico, de CdO ou ainda de Cd(OH)₂. O eletrodo positivo tem como massa ativa o NiOOH e a massa ativado eletrodo negativo é o Cd⁽³⁾.

Os eletrodos foram identificados a partir dos resultados das análises químicas. A pasta cinza foi identificada como sendo o eletrodo negativo, ou seja, o que contém apenas compostos de Cd. O eletrodo positivo, que contém compostos de Ni e certa quantidade de Cd e Co, foi identificado como sendo a pasta preta.

Foram analisados os teores de Ni e Cr dos aços que compõe a tela metálica e o invólucro metálico pela técnica de espectrometria de absorção atômica. A liga da tela metálica contém 5,2% de Ni e 0,08% de Cr e a liga do invólucro metálico contém 1,8% de Ni e 0,06% de Cr.

4.2.2 *Microscopia eletrônica de varredura e EDS*

Eletrodo Negativo

Uma pequena amostra do material do eletrodo negativo, obtida na etapa de desmantelamento manual dos acumuladores, foi colocada sobre uma fita dupla-face num porta-amostras, este conjunto foi recoberto com ouro e levado para o MEV. A Figura 26 mostra a imagem de elétrons secundários obtida em MEV ao se observar o eletrodo negativo. Foram feitas análises por EDS de várias regiões e todos os espectros foram semelhantes ao mostrado na Figura 27.

Nota-se que o eletrodo negativo é composto por partículas de formato irregular, que têm como elemento predominante em sua composição o Cd. Segundo a reação de descarga da bateria, é esperado encontrar principalmente $\text{Cd}(\text{OH})_2$ no eletrodo negativo, assim o pico de oxigênio encontrado também é coerente com o esperado. Os picos de potássio coincidem com os de cádmio, não sendo possível determinar se este elemento realmente está presente na amostra, mas sua presença pode ser decorrente de uma contaminação com eletrólito (KOH), que fica embebido no tecido, que fica em contato com os eletrodos.

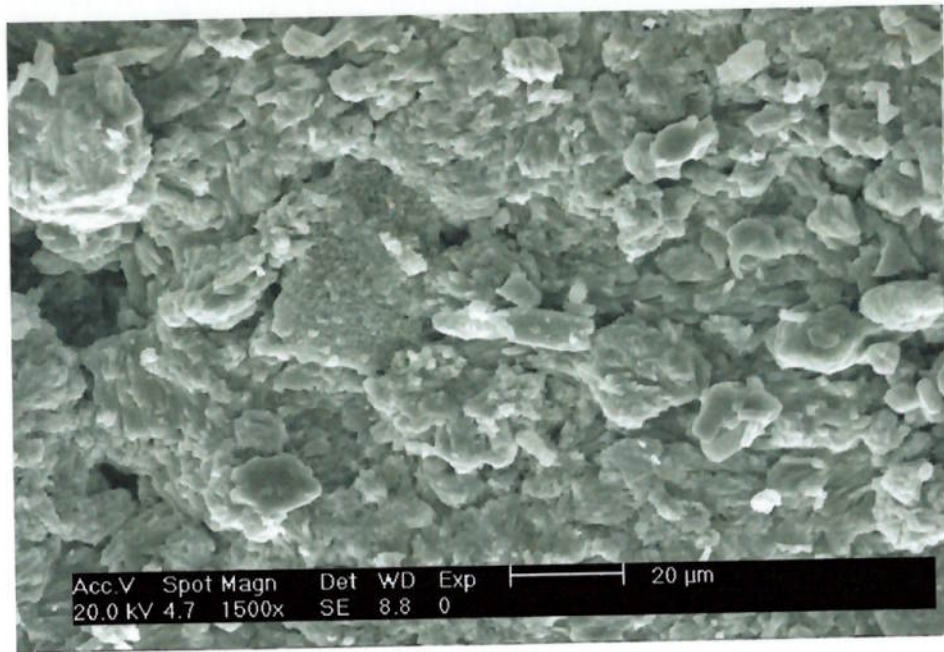


Figura 26 – Imagem do material do eletrodo negativo obtida em MEV, elétrons secundários.

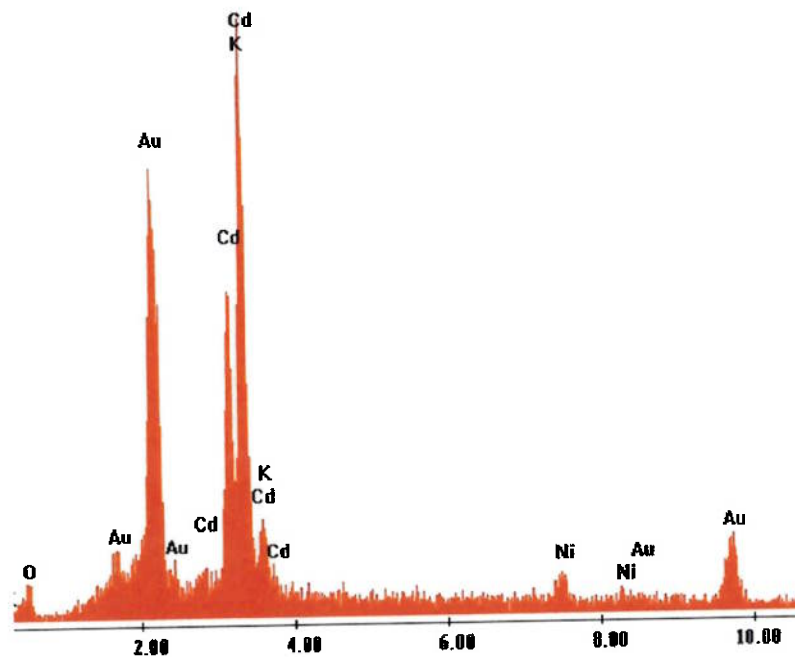


Figura 27 – Espectro de EDS de partículas do eletrodo negativo.

Eletrodo positivo

A amostra do material do eletrodo positivo foi preparada da mesma maneira que a do eletrodo negativo, tendo sido recoberta com ouro. A Figura 28 mostra a imagem de elétrons secundários do material do eletrodo positivo obtida em MEV. Nota-se a presença de algumas partículas em forma de bastonetes e outras de formato irregular (evidenciadas na Figura 28b) sobre uma matriz contínua.

A composição química qualitativa das partículas precipitadas e da matriz foi analisada por EDS. As partículas em forma de bastonete e de formato irregular apresentaram espectros de EDS semelhantes. A Figura 29 mostra os espectros de EDS da matriz (a) e das partículas (b). Nota-se que foram identificados picos de Cd nas partículas e na matriz, a maior diferença entre os dois espectros foi na intensidade do pico referente ao Ni, mostrando que a matriz é mais rica em Ni do que as partículas. A energia característica do Co $K\alpha$ é cerca de 6,8eV, pode-se observar ainda, na Figura 29a, a existência de um pico na energia aproximada de 6,8eV (logo à esquerda do maior pico de Ni), este evidencia a presença de Co na amostra. O eletrodo positivo tem como elemento de maior concentração o Ni, mas ainda há Cd e Co presente em sua composição.

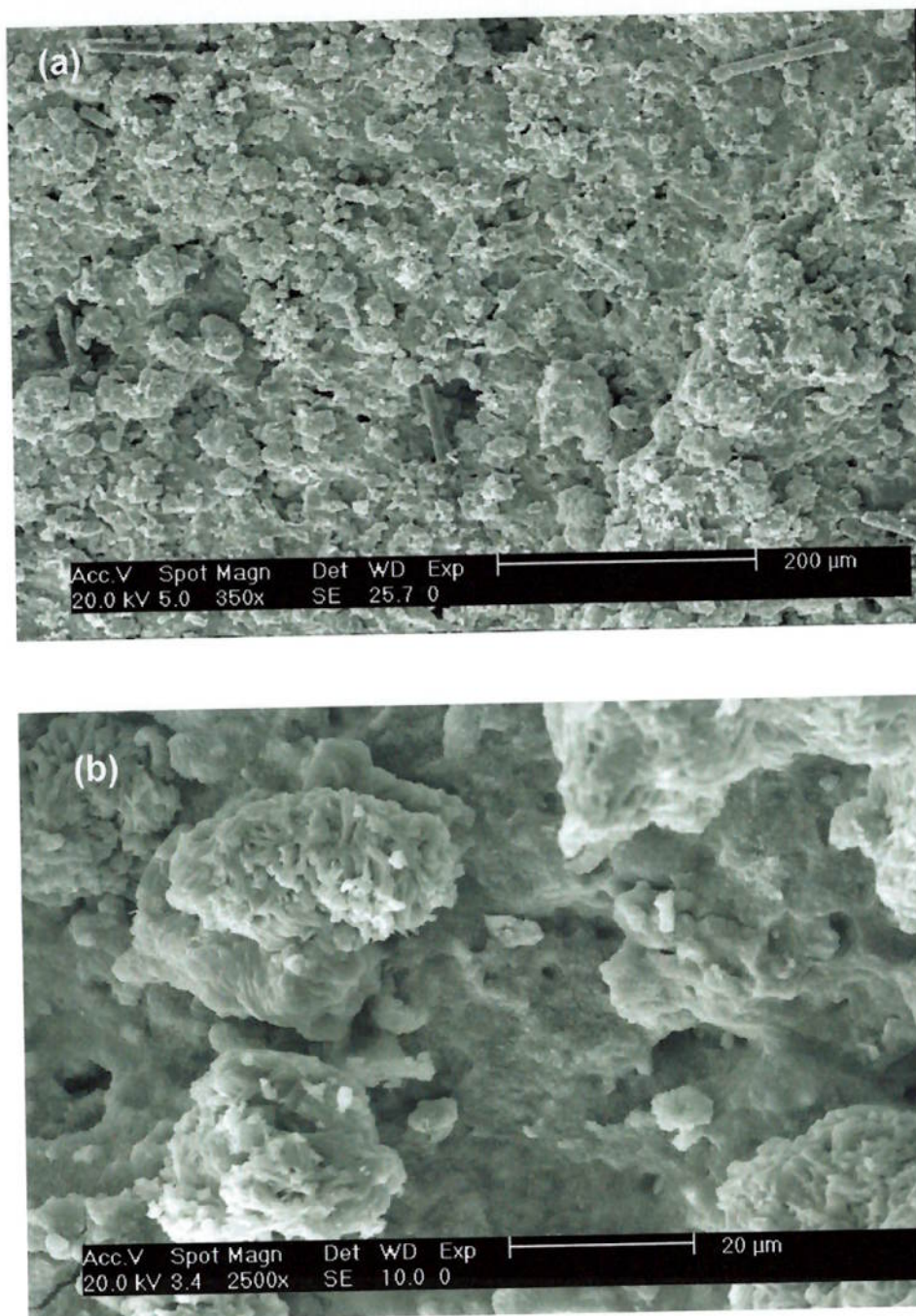


Figura 28 – Imagem do material do eletrodo positivo obtida em MEV, elétrons secundários. (a) Vista mais geral. (b) Detalhe de um dos tipos partícula.

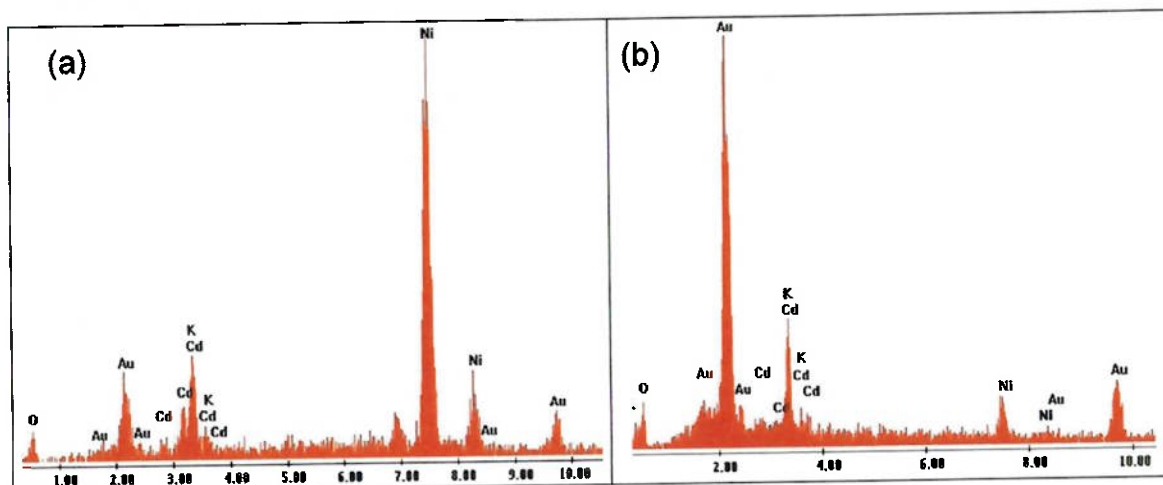


Figura 29 – Espectros de EDS: (a) Matriz (b) de partículas do eletrodo positivo Figura 28b.

4.2.3 Análise granulométrica e área específica dos eletrodos

A partir de amostras do material de os ambos eletrodos, obtidas na etapa de desmantelamento manual, foram feitas análises granulométricas e medida das áreas específicas dos eletrodos.

Os resultados das análises granulométricas realizadas no eletrodo positivo e no eletrodo negativo estão apresentados na Figura 30.

Verifica-se que o material do eletrodo positivo tem maior concentração de partículas nas granulometrias maiores comparando-se com o material do eletrodo negativo.

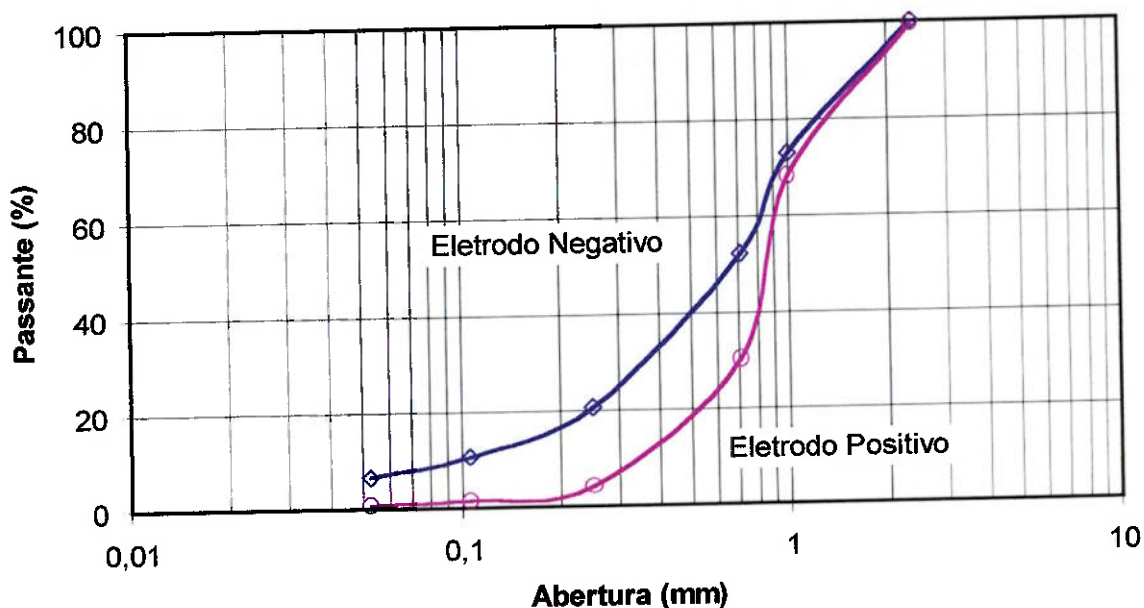


Figura 30 – Análise granulométrica de amostras dos eletrodos positivo e negativo de acumuladores de NiCd.

A Tabela 13 mostra os resultados das análises de área específica utilizando a técnica de adsorção de gás, segundo a teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BET), nota-se que a área específica do eletrodo positivo é pouco mais de 3 vezes maior que do eletrodo negativo.

Tabela 13 – Resultados dos ensaios de BET para os eletrodos negativo e positivo.

Área Específica (m²/g)	
Eletrodo Negativo	Eletrodo Positivo
4,3351	13,7461

4.2.4 Difração de raios-X

A Figura 31 mostra o espectro de difração de raios-X do material do eletrodo negativo. Foi identificado apenas hidróxido de cádmio como principal fase componente do eletrodo negativo. Já as principais fases do eletrodo positivo foram identificadas como sendo Ni, Ni(OH)₂ e CdO, como mostrado na Figura 32.

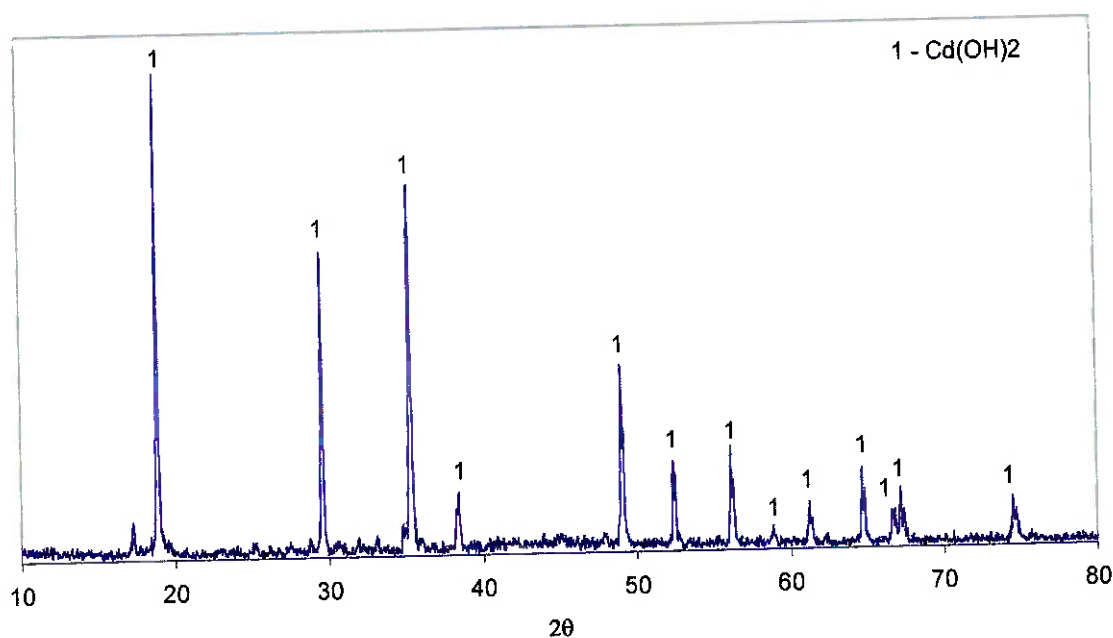


Figura 31 – Espectro de difração de raios-X do eletrodo negativo.

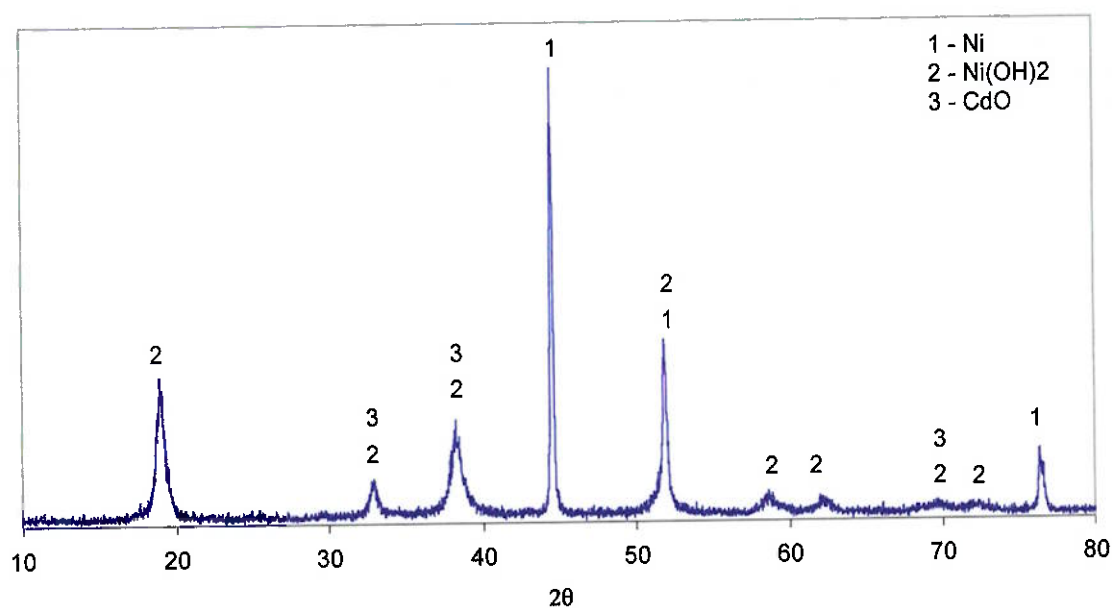


Figura 32 – Espectro de difração de raios-X do eletrodo positivo.

Como a análise química por fluorescência de raios-X não analisa oxigênio e hidrogênio, e o material dos eletrodos é composto principalmente de hidróxidos, os resultados elementares das análises químicas foram transformados em hidróxidos e óxidos e normalizados. Esses resultados representam a quantidade dos principais hidróxidos e óxidos dos eletrodos. Com estes novos valores, que levam em consideração o oxigênio e hidrogênio, calculou-se a quantidade dos principais elementos que compõem os eletrodos. Estes valores estão mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 – Concentração dos principais componentes dos eletrodos calculada a partir da análise química por fluorescência de raios-X considerando-se o oxigênio e hidrogênio.

Elemento	Eletrodo Positivo Eletrodo Negativo	
	%	%
Cd	6,19	69,44
Ni	45,44	0,03
K	6,68	6,63
Co	6,19	—
Zn	2,97	—

Os únicos componentes dos acumuladores de NiCd que apresentam cádmio em sua composição são os eletrodos, assim, calculou-se com base nos dados da Tabela 14 e dos resultados do desmantelamento manual das baterias, que os acumuladores de NiCd estudados têm cerca de 23% de cádmio.

A técnica de desmantelamento manual não permite alcançar resultados precisos sobre a quantidade de cada um dos componentes, servindo portanto apenas como indicação. Além disso, o desmantelamento manual permite um contato bastante estreito com esses componentes e com inúmeros detalhes e complexidades da montagem das baterias. Esses aspectos seriam muito difíceis de serem percebidos pela simples leitura de desenhos esquemáticos de literatura. Portanto, muitos aspectos importantes do sistema só puderam ser discernidos através dessa dissecação das amostras. Associado a isso, o isolamento dos componentes e as posteriores análises químicas dos mesmos permitiu a identificação dos locais onde o Cd, Ni e Co estariam concentrados e as impurezas associadas a estes

componentes. Esse quadro de detalhamento das baterias foi completado com os espectros de difração de raios-X dos eletrodos isolados.

Fica evidente que os dados provenientes do desmantelamento são de caráter indicativo quando se comparam as concentrações dos acumuladores indicadas pela literatura⁽³⁾ com os dados obtidos neste trabalho. Segundo a literatura⁽³⁾ os acumuladores de NiCd contém cerca de 17% de cádmio, sendo que neste trabalho encontrou-se 23%.

Apesar desta diferença, os resultados de desmantelamento manual são importantes, não apenas pelo já mencionado, mas também por terem servido como base para as etapas de desmonte usando operações unitárias de Tratamento de Minérios, na fase de destilação e também para a compreensão e análises desses resultados.

4.3 Condicionamento das baterias de níquel-cádmio para o tratamento pirometalúrgico

Foram estudadas duas rotas para o tratamento físico da sucata. A primeira rota é composta basicamente pela moagem das baterias de celular em moinho de facas, seguida da separação magnética. Na segunda rota estudada, as baterias de celular passaram por uma moagem em britador de impacto, que quebrou o invólucro plástico das baterias, seguida de separação granulométrica e separação magnética. Os acumuladores puderam ser separados dos outros materiais da bateria na segunda rota. Estes foram moídos em moinho de facas, na etapa final do tratamento.

4.3.1 Rota I

Dos materiais que compõem a bateria, o invólucro metálico do acumulador apresentou maior resistência à moagem, não passando pela grelha junto com o restante dos materiais. Destaca-se que a presença do metal na bateria causa maior desgaste das facas.

Foram utilizadas quatro grelhas de aberturas diferentes (6, 8, 10 e 12mm) na moagem no moinho de facas. Assim, obtiveram-se cinco amostras, material que passou por cada peneira (MF6, MF8, MF10 e MF12) e material que ficou retido na grade do moinho (MFG). Todas essas amostras passaram por separador magnético e os resultados podem ser observados na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultado da separação magnética das amostras obtidas na moagem em moinho de facas das baterias inteiras.

Amostra	% em peso			Perda
	Não magnético	Fracamente magnético	Fortemente magnético	
MFG	21,64	6,24	68,76	3,36
MF12	40,45	8,50	43,70	7,35
MF10	36,46	15,43	45,30	2,81
MF8	36,16	16,96	44,09	2,79
MF6	34,70	12,55	46,13	6,62

A fração não magnética é constituída principalmente de plásticos, a fração fracamente magnética, de papéis magnetizados e a fração fortemente magnética, de metais. Todas as frações separadas apresentaram a presença de um pó preto. Além disso, a separação do plástico do invólucro plástico da bateria não foi efetiva em nenhuma das amostras. Não houve diferença significativa no uso das grelhas com diferentes aberturas.

Portanto, a moagem das baterias de celular feita diretamente em moinho de facas não foi efetiva, pois apesar de ter condicionado a amostra, aumentando a sua área específica e expondo o material dos eletrodos (o que facilitaria a destilação do cádmio), não foi possível a separação do invólucro plástico, além de todas as frações terem ficado contaminadas com material proveniente dos eletrodos, ou seja, contaminadas com cádmio.

4.3.2 Rota II

Após a moagem no britador de impacto, várias embalagens plásticas estavam abertas, porém, o metal que envolve os acumuladores continuou inteiro. Algumas baterias não foram abertas, portanto repetiu-se a moagem a fim de abrir todas as baterias.

Separou-se a amostra obtida na moagem com moinhos de martelos por meio de ensaio granulométrico utilizando-se as seguintes peneiras: 25,4; 12,5; 9,5; 1,7 e 0,297mm. A Tabela 16 mostra o resultado deste ensaio. A separação granulométrica possibilitou a separação do plástico que constitui o invólucro plástico das baterias, um dos maiores problemas identificados na moagem com moinho de facas.

Tabela 16 – Ensaio granulométrico da amostra obtida após a moagem em britador de impacto.

Fração	Material retido	% peso
+25,4	Plástico	14,150
-25,4+12,5	Acumuladores, plástico	78,667
-12,5+9,5	Metal, plástico, papel	3,053
-9,5+1,7	Metal, plástico, papel	2,733
-1,7+0,297	Papel, plástico	0,697
-0,297	Pó	0,377

Os acumuladores ficaram confinados em apenas uma faixa granulométrica (-25,4+12,5). Isso é interessante para o processo, uma vez que os metais a serem reciclados estão nos acumuladores. Todos os acumuladores ficaram retidos nesta faixa granulométrica juntamente com os plásticos. Para separar os acumuladores dos plásticos, esta faixa granulométrica passou por uma separação magnética.

As faixas granulométricas que continham metal passaram pelo ensaio de separação magnética. A Tabela 17 mostra o resultado da separação magnética das faixas que continham metal, ou seja, -25,4+12,5; -12,5+9,5 e -9,5+1,7 mm. Nota-se que na faixa -25,4+12,5 mm conseguiu-se separar ainda mais os acumuladores dos plásticos.

Tabela 17 – Separação magnética dos produtos que continham metais.

Fração	Classificação	Material	% peso
-25,4+12,5	Fortemente magnético	Baterias, pouco plástico	96,37
	Fracamente magnético	Papel e plástico	0,42
	Não magnético	Plástico	3,21
-12,5+9,5	Fortemente magnético	Metal, plástico	75,25
	Fracamente magnético	Papel e plástico	3,17
	Não magnético	Plástico	21,59
-9,5+1,7	Fortemente magnético	Metal, plástico	37,30
	Fracamente magnético	Papel e plástico	11,29
	Não magnético	Plástico	51,42

Um pouco de plástico sempre foi arrastado pelo material magnético durante a separação magnética, sendo por isso que todas as classes de material magnético ficaram contaminadas com pequenas quantidades de plástico. Além disso, os acumuladores são cobertos por uma película

plástica, que nem sempre é liberada nas etapas anteriores (moagem e separação granulométrica). Assim, mesmo que a operação de separação magnética fosse repetida, esta contaminação continuaria.

Portanto, com a utilização do britador de impacto foi possível a separação dos acumuladores e do invólucro plástico dos outros componentes das baterias de celular. Entretanto, apenas a moagem em britador de impacto não foi suficiente para condicionar completamente a sucata de baterias para o tratamento pirometalúrgico, uma vez que não expôs o material dos eletrodos.

Os acumuladores são o objetivo primordial da reciclagem. Assim, a moagem em britador de impacto seguida de separação granulométrica são importantes, pois possibilitam a separação os acumuladores dos outros materiais. Além disso, obtém-se uma diminuição de cerca de 15% do peso total a ser tratado somente com a retirada do invólucro plástico.

Assim, as etapas de moagem em britador de impacto, separação granulométrica e magnética constituem o tratamento inicial da sucata. Para se melhorar a cinética de reação no tratamento pirometalúrgico é necessário que o cádmio contido no interior dos acumuladores fique exposto e que a área de superfície da amostra seja aumentada. Para isso optou-se pela moagem apenas dos acumuladores em moinho de facas.

4.3.3 Rota de tratamento escolhida

Primeiramente a sucata de baterias de NiCd passa por moagem em britador de impacto, seguida da separação dos acumuladores por meio de separação granulométrica e separação magnética. Desta maneira diminui-se

a quantidade de plástico que seria introduzida no forno durante o processamento pirometalúrgico. Posteriormente, foi feita a moagem, em moinho de facas, apenas dos acumuladores.

Foi realizada a separação magnética e granulométrica do material resultante deste tratamento, mas todas as frações ficaram contaminadas com material proveniente dos eletrodos, portanto, com Cd. Assim, optou-se pela utilização do material proveniente diretamente do moinho de facas no tratamento pirometalúrgico.

O procedimento utilizado para acondicionar a sucata de baterias de NiCd para o tratamento pirometalúrgico está mostrado no fluxograma da Figura 33. A Figura 34 mostra uma foto do material proveniente do processo escolhido para condicionar a sucata de baterias e que foi utilizado para a realização dos ensaios de destilação do cádmio.

Neste processo de condicionamento da sucata de baterias de NiCd há a separação de uma fração identificada como "Outros" após a separação granulométrica, que representa cerca de 6% em peso do total de baterias tratadas. Esta fração é composta por diversos materiais, entre eles o material das soldas e circuitos impressos que ficam no interior das baterias, e é um resíduo do processo.

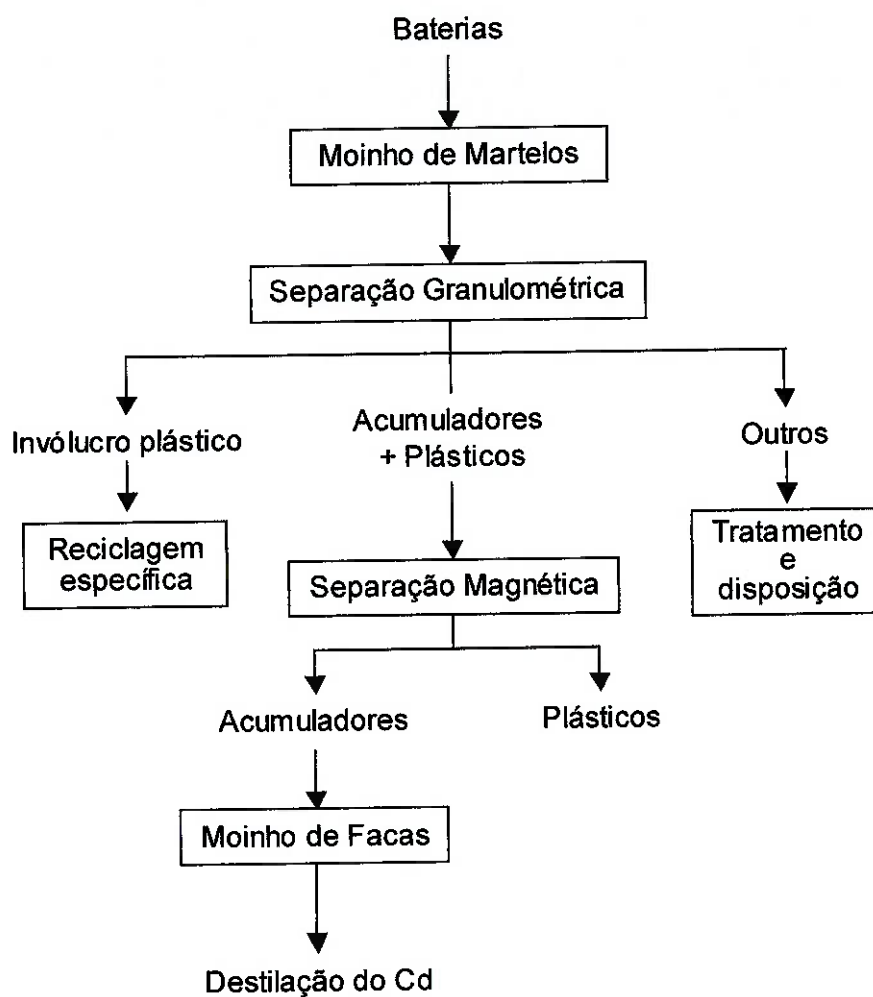


Figura 33 – Fluxograma do processo utilizado para o tratamento físico da sucata de baterias de NiCd.



Figura 34 – Material proveniente do procedimento mostrado na Figura 33 e que foi usado nos ensaios de destilação do cádmio.

4.4 *Ensaio preliminares*

Com o material proveniente do condicionamento físico da sucata de baterias de NiCd, foram realizados 4 ensaios preliminares com o intuito de se começar a entender o comportamento do material no tratamento pirometalúrgico. Assim, foram feitos ensaios com atmosfera de oxigênio a 900 e 1450°C (EPO900a e EPO1450) e com atmosfera de gás inerte, no caso argônio, a 900°C (EPI900). Devido à baixa obtenção de amostra de material condensado, o ensaio EPO900a foi repetido no equipamento para a destilação do Cd, ensaio denominado EPO900b. O tempo de residência foi de 1h em todos os ensaios.

Foram coletadas duas amostras de cada ensaio (EPO900a, EPO900b, EPO1450 e EPI900), uma de material condensado e outra do material que permaneceu no cadinho.

A Figura 35 mostra o espectro de difração de raios-X da amostra que permaneceu no cadinho, após o ensaio EPO900a. As principais fases identificadas foram NiO e CdO, decorrentes da decomposição dos hidróxidos de Ni e de Cd que ocorrem, respectivamente, a 230°C e 300°C⁽¹²¹⁾.

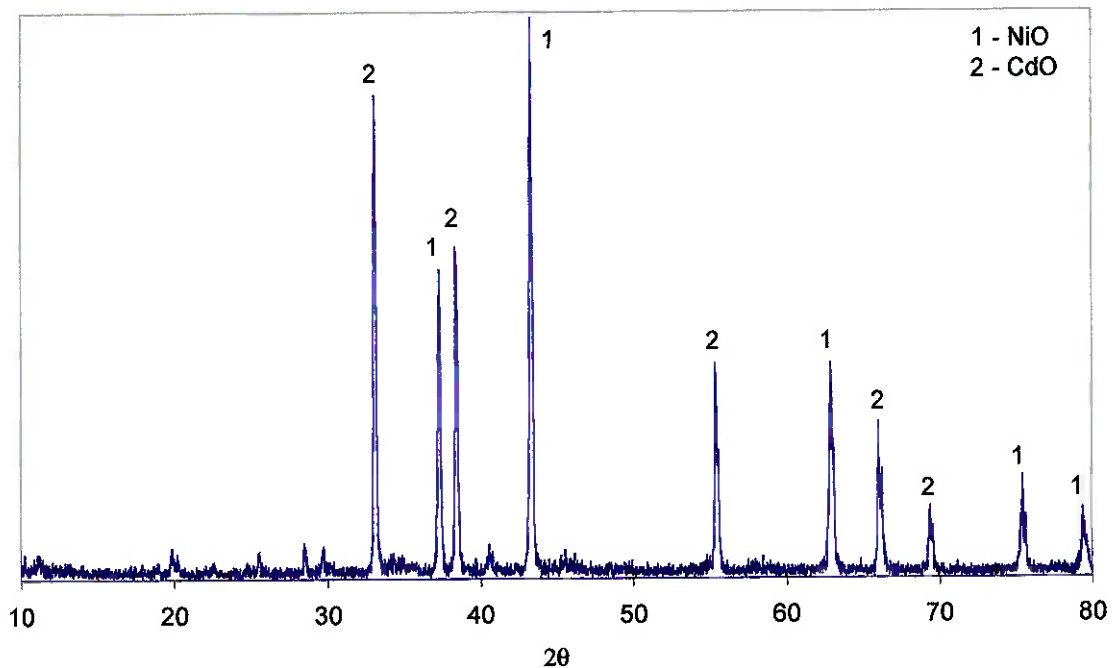


Figura 35 - Espectro de difração de raios-X da amostra que permaneceu no cadinho do ensaio EPO900a (Temperatura 900°C, atmosfera O₂ e tempo de residência de 1h).

A outra amostra decorrente do ensaio EPO900a foi a amostra de material condensado. Devido à baixa quantidade desta amostra, ela foi analisada por EDS acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. O espectro está apresentado na Figura 36.

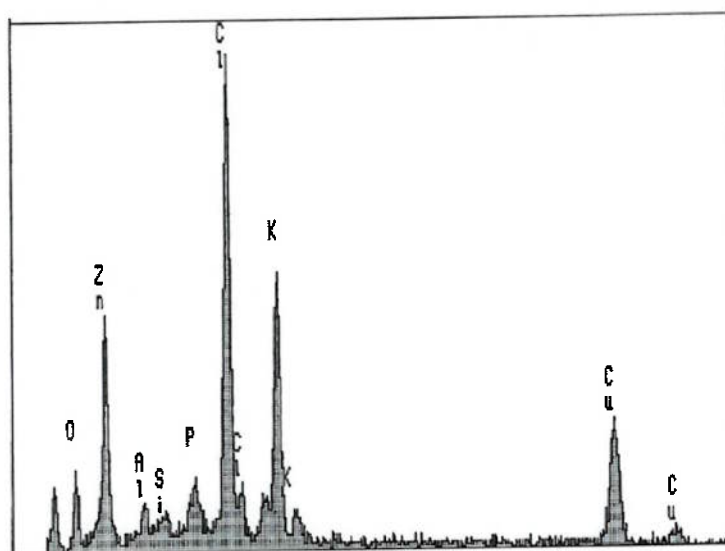


Figura 36 - Espectro de EDS da amostra de material condensado no ensaio EPO900a ($T = 900^{\circ}\text{C}$ e atmosfera: O_2).

Não foi identificada a presença de cádmio no material condensado. O procedimento de amostragem utilizado induziu a contaminação da amostra com cobre, uma vez que o condensador de cobre precisou ser raspado. Os principais elementos identificados foram: Zn, Cl e K.

Para geração de amostra para difração de raios-X, o ensaio EPO900a foi repetido no equipamento montado. O espectro de difração de raios-X do material que permaneceu no cadinho foi semelhante ao mostrado na Figura 35, do ensaio EPO900a. O espectro de difração de raios-X do material condensado está mostrado na Figura 37. A principal fase identificada foi KCl, não tendo sido identificada nenhuma fase que contivesse Cd, fato confirmado pelo resultado de EDS (Figura 36). A análise química do eletrodo negativo (pasta cinza), mostra que este material apresenta baixo teor de cloro. Assim provavelmente o KCl identificado é produto da reação do cloro presente e o óxido de potássio.

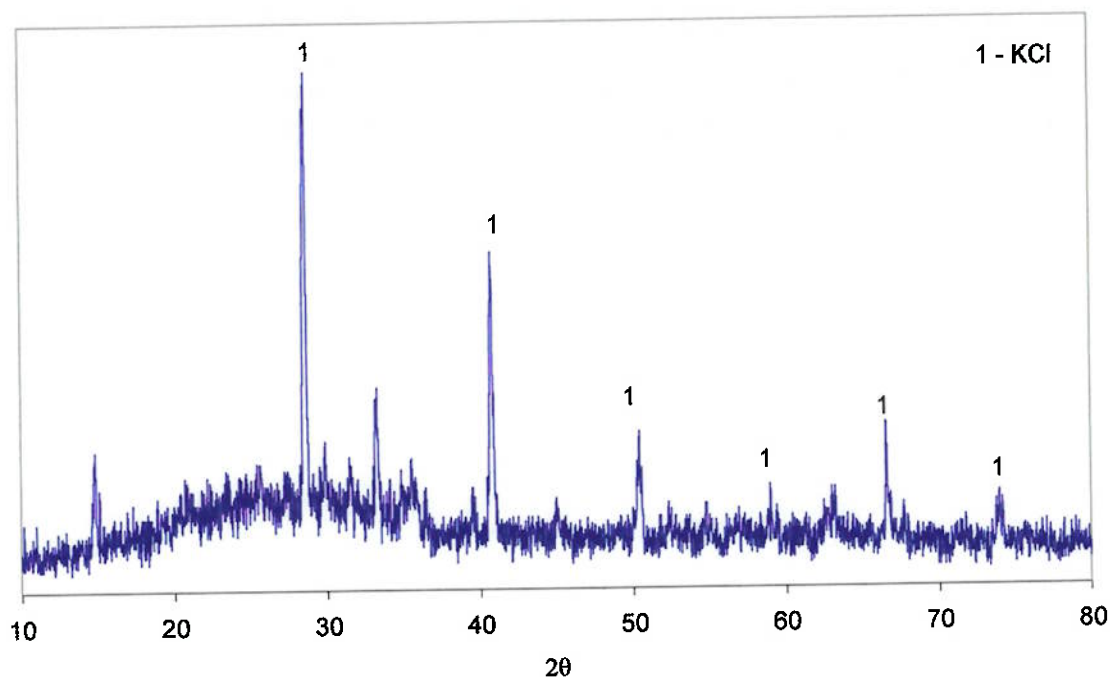


Figura 37 – Espectro de difração de raios-X do material condensado no ensaio EPO900b ($T = 900^{\circ}\text{C}$ e atmosfera: O_2).

As duas amostras do ensaio EPO1450 foram analisadas por difração de raios-X. A Figura 38 mostra o espectro de difração de raios-X da amostra calcinada no ensaio EPO1450 e a Figura 39 da amostra de material condensado.

No ensaio EPO1450, o material que permanece no cadinho é constituído basicamente de óxidos de níquel, ferro e cádmio, enquanto que a principal fase identificada no material condensado foi óxido de cádmio.

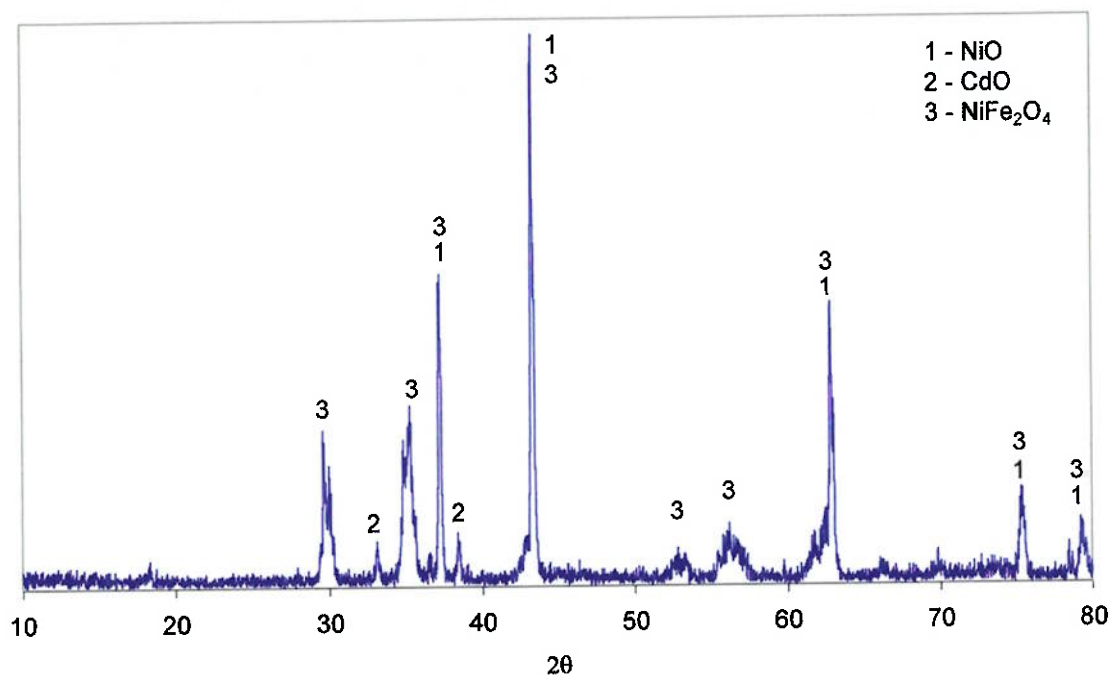


Figura 38 - Espectro de difração de raios-X da amostra que permaneceu no cadinho proveniente do ensaio EPO1450 (T = 1450°C e atmosfera: O₂).

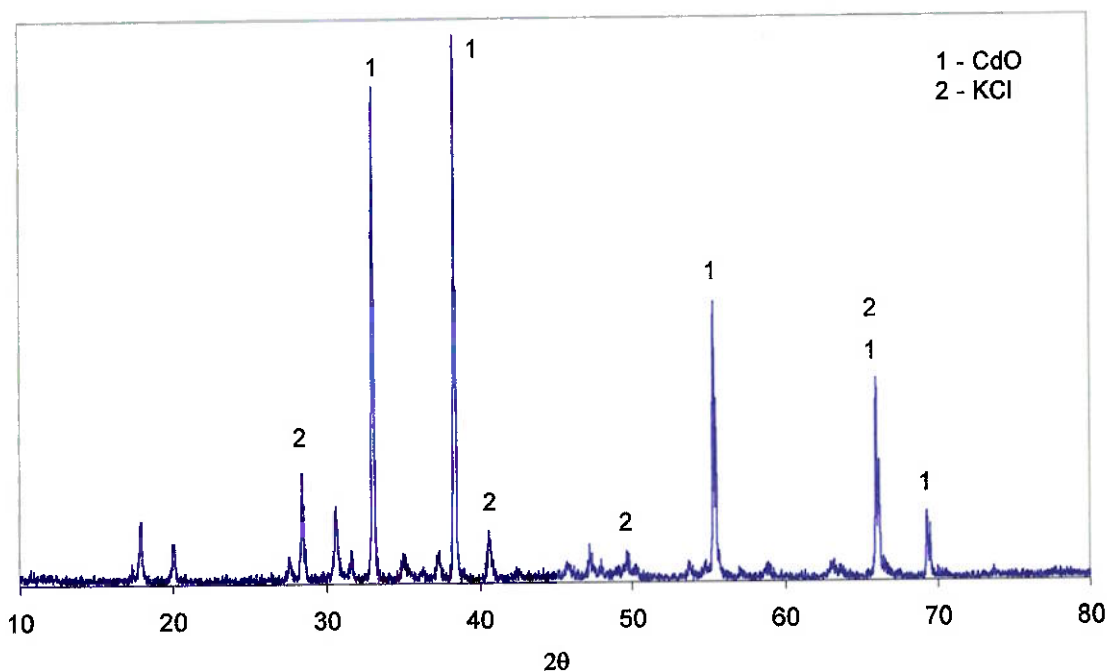


Figura 39 - Espectro de difração de raios-X da amostra material condensado proveniente do ensaio EPO1450 (T = 1450°C e atmosfera: O₂).

Com base nos dados termodinâmicos, supõe-se que, neste ensaio, ocorreram as seguintes etapas⁽¹²¹⁾:

- Até 300°C: decomposição do hidróxido de cádmio contido na amostra em óxido de cádmio e água;
- Aproximadamente 1350°C (pressão atmosférica): decomposição do óxido de cádmio formado em cádmio metálico vapor e oxigênio. A temperatura de ebulição do cádmio é de 767°C;
- Oxidação do cádmio metálico condensado ou do cádmio vapor para CdO devido à atmosfera oxidante.

Dos ensaios realizados com atmosfera oxidante (EPO900a, EPO900b e EPO1450) conclui-se que a temperatura de 900°C é baixa para que o tratamento das baterias seja efetivo, não sendo possível a remoção do Cd. Já, no tratamento realizado a 1450°C, observou-se a remoção parcial do Cd, obtendo-se como produto CdO. Infere-se que o tempo de ensaio não foi suficiente para a remoção total do Cd.

A Figura 40 mostra o espectro de difração de raios-X da amostra que permaneceu no cadinho após a realização do ensaio EPI900 e, na Figura 41, pode-se ver o espectro de difração de raios-X da amostra de material condensado.

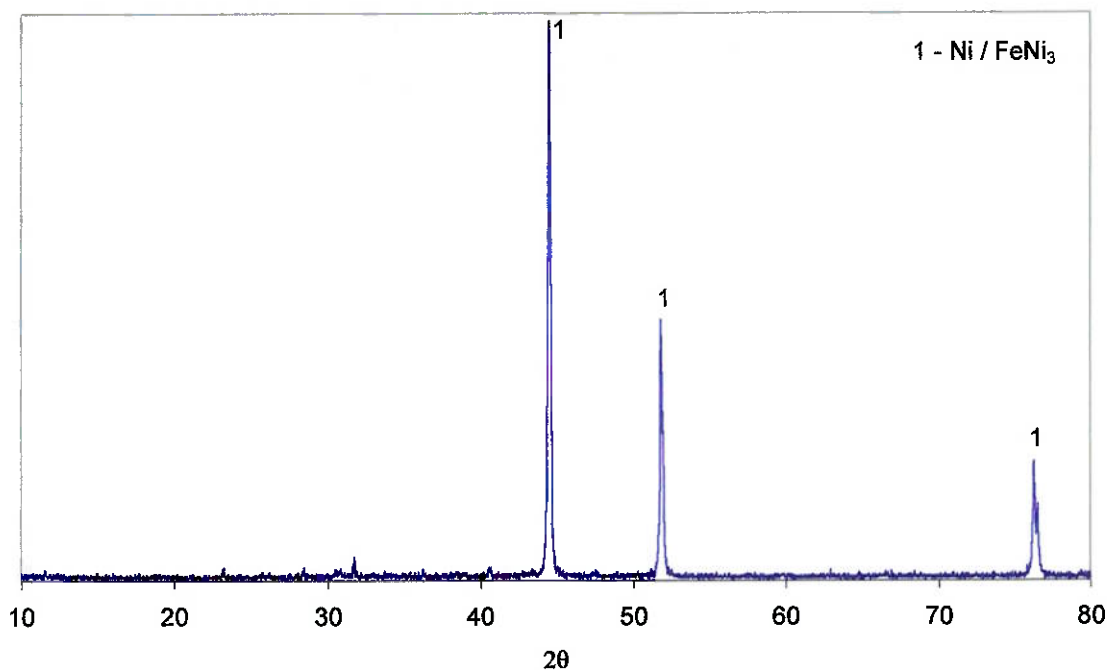


Figura 40 – Espectro de difração de raios-X da amostra que permaneceu no cadinho no ensaio EPI900 (T = 900°C e atmosfera: Ar).

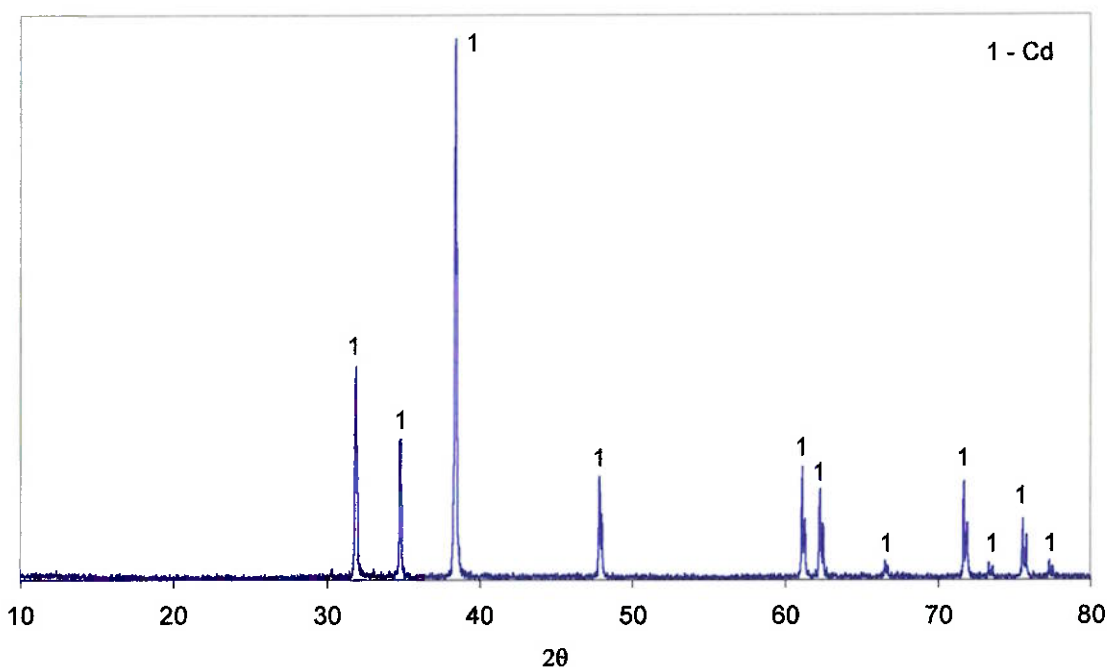


Figura 41 – Espectro de difração de raios-X da amostra condensada no ensaio EPI900 (T = 900°C e atmosfera: Ar).

As fases identificadas para o material que permaneceu no cadinho foram Ni, FeNi₃ ou FeNi, não tendo sido identificada nenhuma fase contendo Cd. O espectro das fases Ni, FeNi₃ e FeNi é semelhante, não sendo possível definir qual delas está presente ou se há mais de uma dessas fases na amostra. Nota-se que não foi identificado NiO, como nos ensaios realizados com atmosfera oxidante. Já pelo espectro de difração de raios-X do material condensado pôde-se identificar apenas uma fase: Cd metálico.

Uma vez que não foi adicionado nenhum tipo de redutor à carga destes ensaios, esperava-se obter óxido de níquel e as ligas metálicas provenientes da tela que serve de suporte para o eletrodo negativo e do invólucro metálico dos acumuladores. Entretanto, os resultados mostram que é possível a recuperação de cádmio metálico e de uma liga metálica de ferro e níquel pelo tratamento a alta temperatura do material proveniente do condicionamento físico da sucata de baterias de NiCd. Além disso, os resultados indicam que boa parte do Cd foi removida da carga neste tratamento, uma vez que não foram identificadas fases contendo Cd no espectro de difração de raios-X do material que permaneceu no cadinho ao final do ensaio (Figura 40).

4.5 Destilação do cádmio

Todos os ensaios deste capítulo foram realizados no sistema montado para a destilação de Cd sob vácuo ou com atmosfera controlada, descrito no capítulo 3.4 (Montagem do equipamento para destilação do cádmio).

4.5.1 Destilação a vácuo

Foram realizados dois tipos de ensaios a vácuo. Um, variando-se a temperatura de ensaio e mantendo-se o tempo de residência do material a esta temperatura (ensaios VT), e outro mantendo-se a temperatura de ensaios e variando-se o tempo de residência (ensaios VD).

Ensaios VT

Foram realizados ensaios a 600, 700, 800, 900 e 1000°C, com tempo de residência nestas temperaturas de 2h. As amostras obtidas foram analisadas por difração de raios-X. Também foi feita análise química por absorção atômica da amostra que ficou no cadinho ao final do ensaio.

A Figura 42 mostra o espectro de difração de raios-X do material que permaneceu no cadinho ao final do ensaio a 900°C (VT900). Os picos do espectro de difração de raios-X coincidem com as fases: Ni, NiFe₃ e FeNi.

A Figura 43 mostra o espectro de difração de raios-X do material coletado no condensador. A principal fase identificada foi Cd metálico.

Os espectros de difração de raios-X obtidos para as amostras de material condensado e para as amostras de material do cadinho foram semelhantes em todos os ensaios desta série (VT).

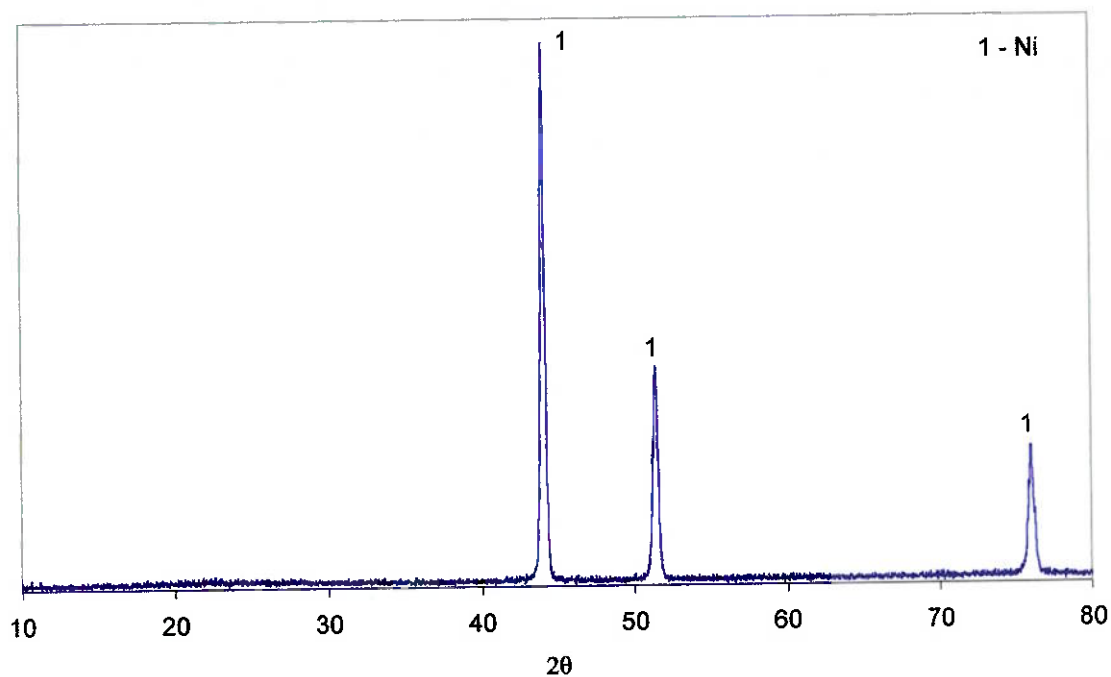


Figura 42 – Espectro de difração de raios-X do material que permaneceu no cadinho ao final do ensaio VT900 ($T = 900^{\circ}\text{C}$, vácuo e tempo de residência: de 1h).

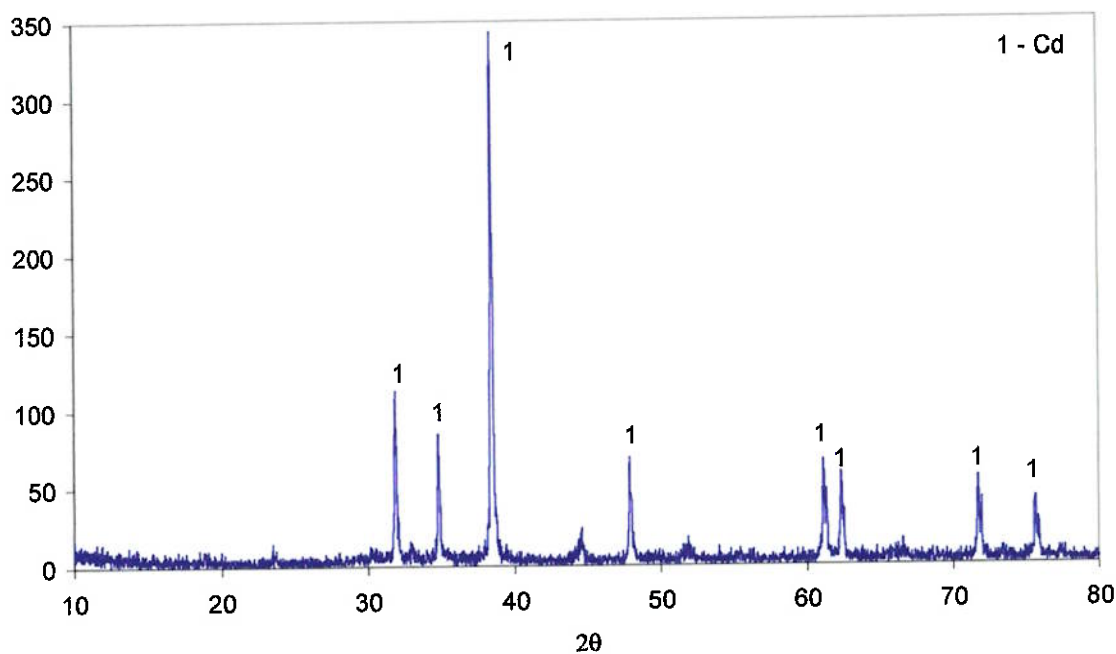


Figura 43 – Espectro de difração de raios-X da amostra de material condensado no ensaio VT900 ($T = 900^{\circ}\text{C}$, vácuo e tempo de residência de 1h).

Os resultados das análises químicas do material do cadinho para todos os ensaios estão resumidos na Tabela 18.

Tabela 18 – Resultado das análises químicas do Cd contido nas amostras que ficaram no cadinho nos ensaios VT. Resultados em porcentagem em peso.

Ensaio	%Cd (em peso)
Inicial	23
VT600	3,0
VT700	0,01
VT800	0,01
VT900	0,002
VT1000	0,002

Verifica-se que a 600°C não ocorreu a remoção total do Cd, mas houve uma significativa diminuição do teor de Cd em relação ao teor inicial da amostra, o que mostra que, mesmo a esta temperatura, já ocorre eliminação parcial do Cd contido na amostra. Nos ensaios realizados a 700 e 800°C o teor encontrado foi de 100ppm. Já para os ensaios a 900 e 1000°C a análise química detectou a presença de 20 ppm Cd nas amostras.

A remoção de cádmio foi calculada dividindo-se a massa de cádmio na amostra final pela massa de cádmio na amostra inicial e multiplicando este valor por 100. Para o ensaio VT600, a remoção de cádmio foi de 93%, para os ensaios VT de 700 a 1000°C, a remoção foi superior a 99,9%.

Ensaio com mistura de eletrodos (ME900)

Pela análise das curvas de ΔG° em função temperatura para a formação de CO, NiO e CdO, mostradas na Figura 18 (página 71), o NiO

não deveria ter sido reduzido sem a adição de um redutor. Portanto, algum dos componentes da bateria estaria agindo como redutor. Uma hipótese seria a eventual redução do NiO pelo próprio Cd metálico, pois a baixas temperaturas, esse processo seria possível. Assim, foi feito um ensaio usando como carga apenas a mistura dos dois eletrodos.

A Figura 44 mostra o espectro de difração de raios-X do material que permaneceu no cadinho após o ensaio, realizado a vácuo e com temperatura de 900°C. A carga utilizada neste ensaio foi uma mistura do material dos eletrodos. Os eletrodos foram separados dos outros componentes do acumulador na etapa de desmonte manual das baterias.

Nota-se que o hidróxido de Ni do eletrodo positivo se decompôs para óxido, mas este óxido não foi reduzido.

O plástico pode agir como redutor^(122,123,124), bem como o tecido que serve como base para o eletrólito. A redução do óxido observada nos ensaios utilizando como carga a bateria moída indica que algum dos outros componentes da bateria age como redutor, provavelmente algum hidrocarboneto, hidrogênio ou CO proveniente da pirólise dos plásticos ou tecido presentes na bateria. Não é, portanto necessária a adição de redutor para a obtenção de Ni metálico nos experimentos a vácuo e com carga de acumuladores selados moídos.

O material condensado neste ensaio foi identificado por difração de raios-X, como mostra a Figura 45, como sendo composto basicamente por cádmio metálico.

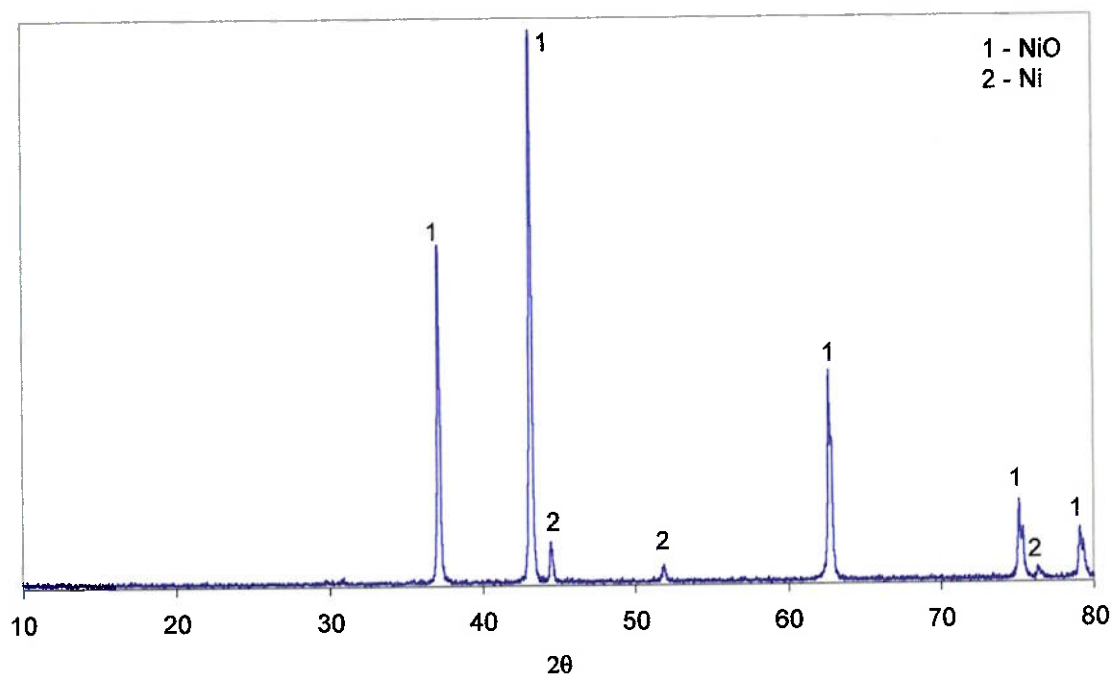


Figura 44 – Espectro de difração de raios-X do material que permaneceu no cadinho em ensaio ME900 ($T = 900^{\circ}\text{C}$, vácuo, carga: mistura dos eletrodos).

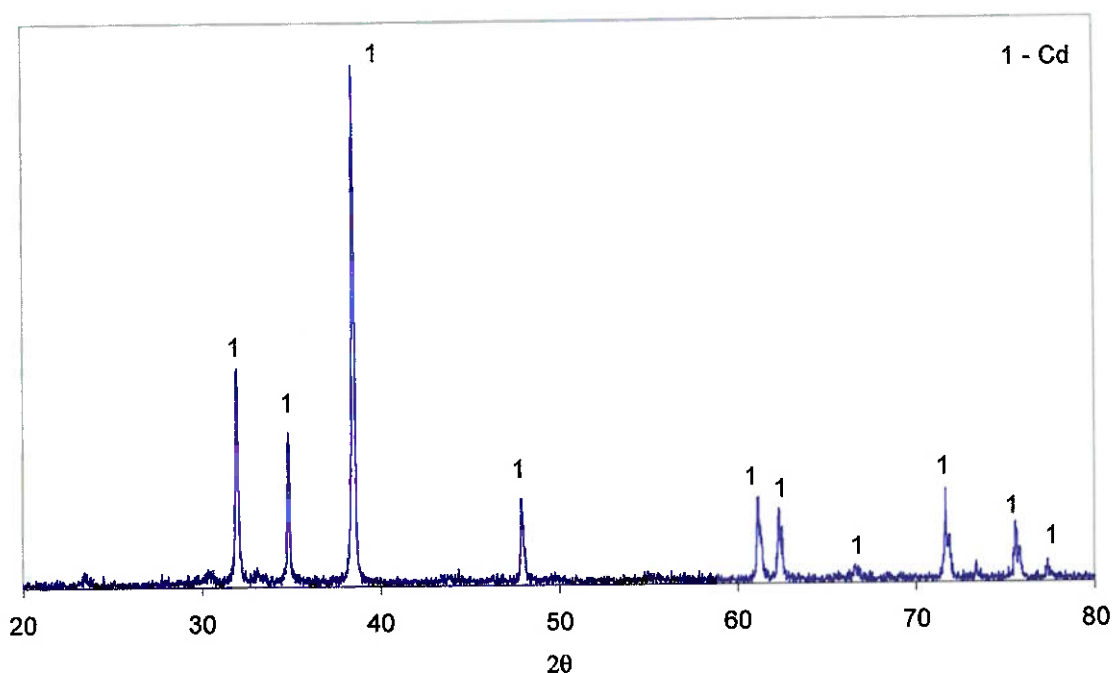


Figura 45 – Espectro de difração de raios-X da amostra de material condensado em ensaio realizado a 900°C a vácuo com a carga da mistura dos eletrodos. Ensaio ME900.

Ensaio VD

Foram ainda realizados ensaios com variação do tempo de permanência do material a temperatura máxima de ensaio.

No ensaio com temperatura máxima de 700°C e tempo de residência a esta temperatura de 30 minutos (VD7-30), as principais fases identificadas no material que permaneceu no cadinho ao final do ensaio foram: Ni e NiO. O material condensado no ensaio VD7-30 foi caracterizado como sendo Cd metálico.

Nos ensaios realizados com tempos maiores (2, 3 e 4h), as amostras resultantes foram semelhantes às obtidas nos ensaios VT, ou seja, a principal fase identificada no material que permaneceu no cadinho foi Ni metálico e a principal fase identificada no material condensado foi Cd metálico.

Para determinar se todo o Cd foi evaporado durante o processo, foram feitas análises químicas das amostras que permaneceram no cadinho em todos os ensaios da serie realizada a 700°C (VD7). Os resultados das análises químicas estão mostrados na Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados das análises químicas do material que permaneceu no cadinho após cada ensaio VD7.

Ensaio	% Cd (em peso)
Inicial	23
VD7-30	3,5
VD7-2	0,6
VD7-3	0,6
VD7-4	0,6

Os resultados de análises químicas apresentados mostram que houve uma efetiva diminuição na concentração de Cd causada pelo tratamento pirometalúrgico. Nota-se que o tratamento VD7-30 (realizado a 700°C por 30 minutos) não foi suficiente para remover o Cd, pois o teor analisado foi de cerca de 3,5%, todavia para tempos superiores, a concentração de Cd diminui consideravelmente, mas ainda os teores encontrados são altos para se considerar a amostra descontaminada. Assim, conclui-se que o tratamento a 700°C por até 4h não é efetivo na remoção do Cd.

Os espectros de difração de raios-X de todos os ensaios da série realizada a 900°C (VD9) apresentaram resultados semelhantes aos ensaios VT.

Da mesma maneira que para os ensaios VD7, foram realizadas análises químicas para verificação da descontaminação do material do cadinho nos ensaios VD9. Os resultados dessas análises químicas estão mostrados na Tabela 20.

Tabela 20 – Resultados das análises químicas do material que permaneceu no cadinho após cada ensaio VD9.

Ensaio	%Cd (em peso)
Inicial	23
VD9-30	0,03
VD9-2	0,003
VD9-3	0,011

Utilizando os dados da Tabela 19 e da Tabela 20 pôde-se traçar as curvas da Figura 46.

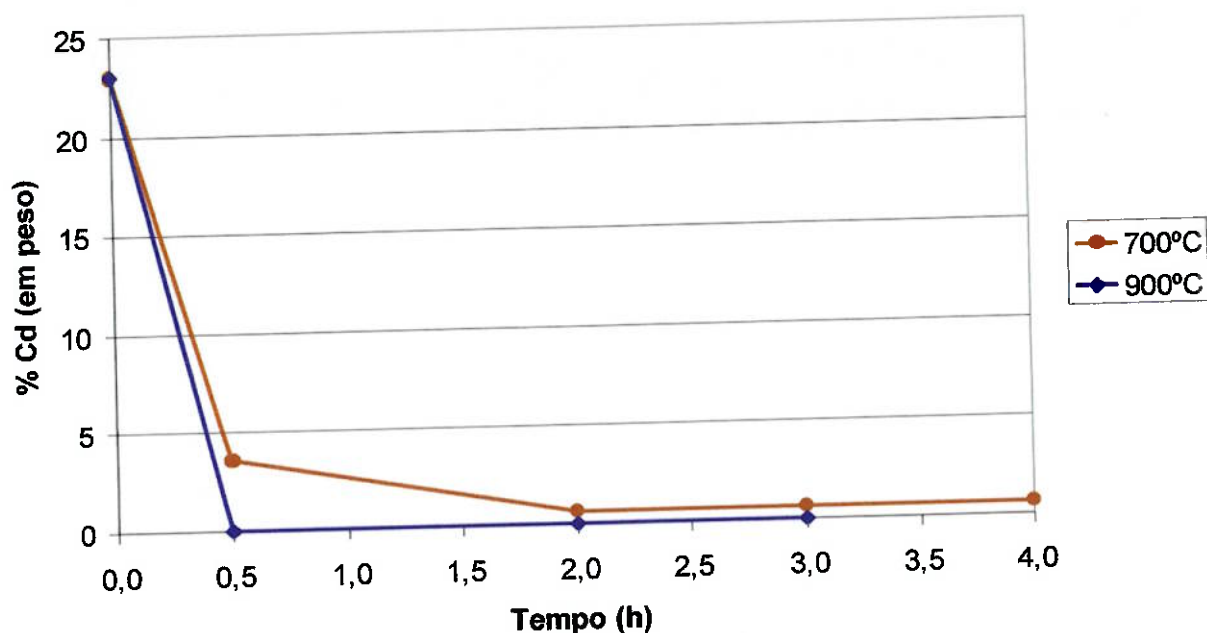


Figura 46 – Redução de Cd (em % peso) em função do tempo de tratamento para os ensaios VD7 e VD9, nas temperaturas de 700 e 900°C, respectivamente.

Nota-se uma diminuição significativa do teor de Cd na amostra já para os ensaios com 30min. Após esse tempo a taxa de retirada do Cd cai, mas ambas as curvas parecem apresentar um comportamento assintótico, sendo que para a temperatura de 900°C a curva tende a zero.

A porcentagem de Cd removida nos diversos ensaios foi calculada a partir das massas iniciais e finais de cada ensaios e da porcentagem de Cd das amostras iniciais e finais. A quantidade de Cd inicial foi considerada como 23%, valor encontrado na caracterização dos acumuladores. Assim, a porcentagem de Cd removida foi calculada segunda a expressão:

$$\text{Remoção de Cd} = \frac{M_i \times \%Cd_i - M_f \times \%Cd_f}{M_i \times \%Cd_i} \times 100$$

onde

M_i é a massa inicial da carga;

$\%Cd_i$ é a porcentagem de Cd da carga;

M_f é a massa do material que permaneceu no cadinho após o ensaio,

$\%Cd_f$ é a porcentagem de Cd do material que permaneceu no cadinho após o ensaio

A porcentagem de remoção de Cd nos ensaios VD7 foi de cerca de 90% para 30min, ficando constante em aproximadamente 98,5% para tempos superiores a 30min. Para os ensaios VD9, a remoção de cádmio foi superior a 99,9% para todos os ensaios, sendo superior a 99,95% para tempos de residência maiores que 30min.

4.5.2 Destilação em atmosfera inerte

Ensaio NT

Foram realizados ensaios a temperaturas de 600 a 1000°C, de 100 em 100°C. Nestes ensaios não se utilizou vácuo, mas sim atmosfera de gás inerte na prevenção da oxidação do Cd vapor formado no processo. O gás utilizado foi o nitrogênio.

Foram feitas análises por difração de raios-X de amostras de material que permaneceu no cadinho e de amostras de material condensado. Os

resultados foram semelhantes aos obtidos nos ensaios a vácuo, ou seja, detectou-se Cd metálico como principal fase do material condensado e Ni ou (Ni,Fe) como principal fase do material que permaneceu no cadinho.

Foram ainda realizadas análises químicas utilizando a técnica de espectroscopia de absorção atômica para a determinação do teor de Cd das amostras que permaneceram no cadinho. Os resultados destas análises estão mostrados na Tabela 21.

Tabela 21 – Resultados das análises químicas do material que permaneceu no cadinho nos ensaios da série NT.

Ensaio	%Cd (em peso)
NT600	7,80
NT700	0,19
NT800	0,08
NT900	0,003
NT1000	0,003

Com os dados da Tabela 18 (ensaios VT) e da Tabela 21 traçaram-se as curvas da Figura 47.

Nota-se que para temperaturas mais baixas o tratamento pirometalúrgico realizado a vácuo foi mais efetivo que o com utilização de atmosfera inerte. Mas o aumento da temperatura de tratamento diminui essa diferença.

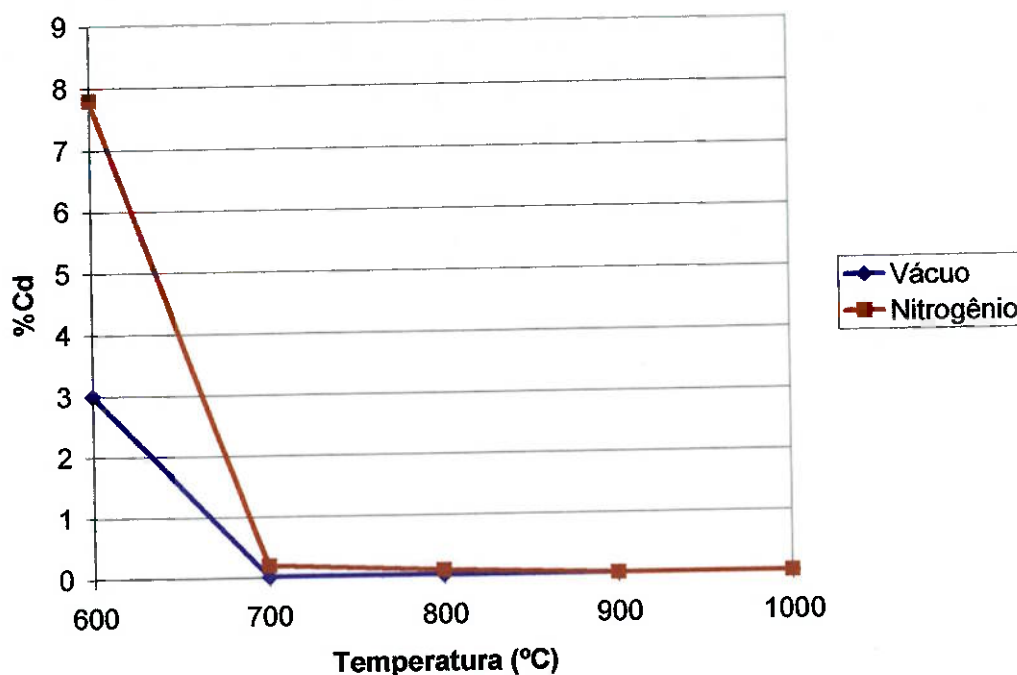


Figura 47 – Comparação dos resultados obtidos nos ensaio VT (a vácuo) e NT (atmosfera inerte de N₂)

Ensaio ND

Foram realizados ensaios com temperatura constante e variando-se o tempo de residência da amostra nesta temperatura. Foram feitos ensaios com temperaturas de 700, 900 e 1100°C e para cada temperatura, variou-se o tempo: 30 min, 1h e 4h. A atmosfera empregada foi de nitrogênio.

Em cada ensaio foram gerados dois tipos de amostras, uma que permaneceu no cadinho e outra condensada no sistema de condensação. As amostras condensadas foram identificadas como sendo compostas de Cd metálico. A concentração de Cd nas amostras que permaneceram no cadinho ao final de cada experiência foi determinada por análise química por espectroscopia de absorção atômica. Os resultados dessas análises químicas estão mostradas na Figura 48.

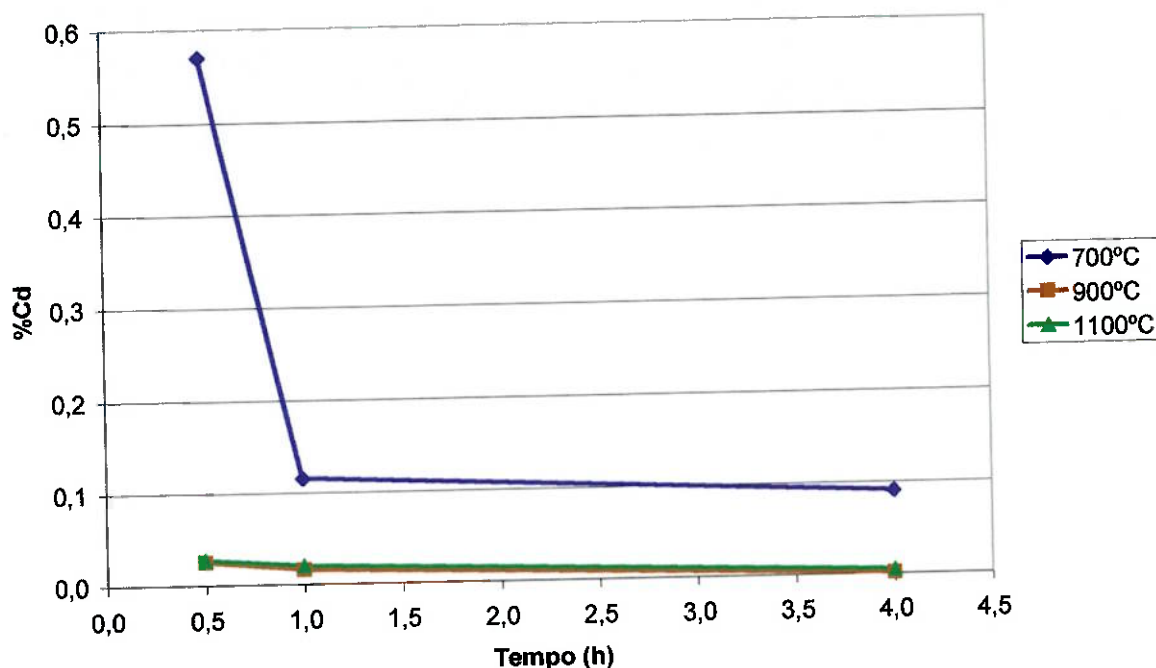


Figura 48 – Concentração de Cd do material que permaneceu no cadinho em função do tempo de ensaio. Resultados obtidos por análise química por espectroscopia de absorção de raios-X.

Observa-se que, mesmo para a temperatura mais baixa e para o menor tempo de ensaio, a concentração de Cd final sofreu drástica diminuição em relação à concentração inicial (23%). Ou seja, mesmo para o ensaio ND7-30, realizado a 700°C e 30min, a concentração de Cd final é 3% da concentração inicial.

A partir dos dados de perda de massa e do teor de Cd da amostra, pode-se calcular a porcentagem de Cd removido, dividindo-se a quantidade final de Cd que permaneceu no cadinho pela quantidade inicial multiplicando-se por 100 e subtraindo este valor de 100%. Para o caso do ensaio ND7-30, a remoção de Cd foi cerca de 98,7%.

Para os outros ensaios realizados a 700°C, ND7-1 e ND7-4, a remoção foi calculada da mesma maneira e está em torno de 99,7%.

Os resultados dos ensaios realizados a 900 e 1100°C foram semelhantes entre si. Ambos apresentam valores mais baixos de Cd do que as amostras dos ensaios ND7, mesmo para tempo de 30 minutos, o que indica que a reação de remoção do Cd é rápida nestas condições.

Nos ensaios ND9 e ND11, realizados a 900 e 1100°C respectivamente, a remoção do Cd foi superior a 99,9%.

4.5.3 Redução com carbono

Foram feitas duas misturas de material proveniente do condicionamento físico e redutor. Uma das misturas continha a quantidade estequiométrica de redutor para a redução dos óxidos de cádmio, níquel e cobalto presentes na amostra. A outra mistura foi preparada de modo a conter 20% de excesso de redutor. O redutor utilizado foi antracito com granulometria menor que 106 μm , e que apresentava 83,83% de carbono fixo.

Com cada mistura realizaram-se ensaios com atmosfera de nitrogênio para evitar a oxidação do Cd vapor formado durante o processo de destilação. As temperaturas de ensaio foram 700 e 900°C para a mistura com redutor estequiométrico e 700, 900 e 1100°C para a mistura com 20% de excesso de redutor.

A quantidade de Cd da amostra que permaneceu no cadinho ao final de cada experiência foi analisada por espectroscopia de absorção atômica. Os resultados referentes aos ensaios RDe (com redutor estequiométrico) estão mostrados na Figura 49. E os referentes aos ensaios RD, (amostras com 20% de excesso de redutor) estão mostrados na Figura 50.

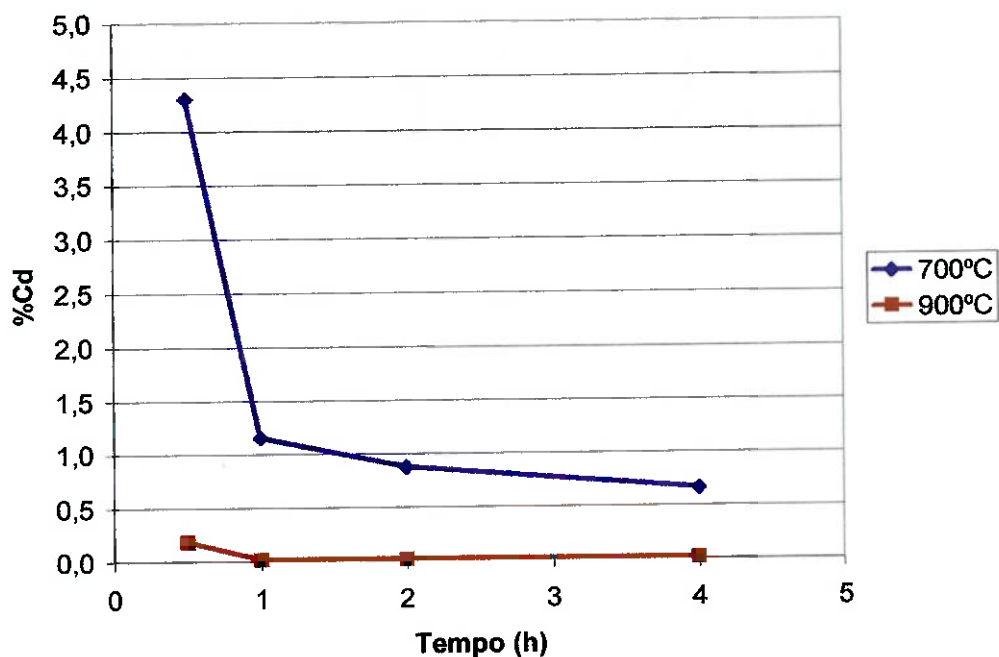


Figura 49 – Concentração de Cd nas amostras que permaneceram no cadinho ao final dos ensaios da série RDe

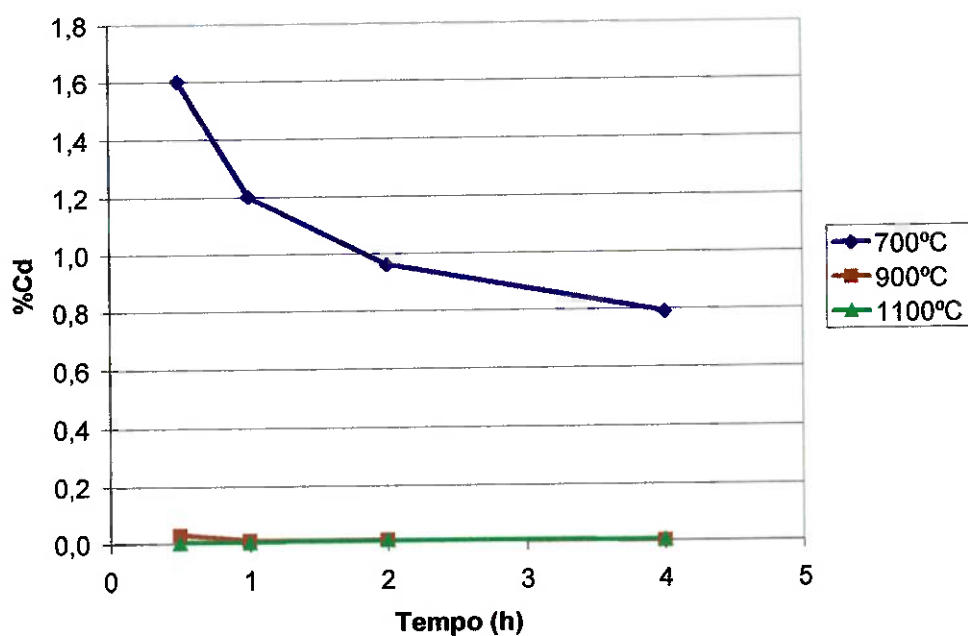


Figura 50 – Concentração de Cd nas amostras que permaneceram no cadinho ao final dos ensaios da série RD.

Nota-se que da mesma maneira que os ensaios ND, a temperatura de 700° não foi tão eficiente quanto a temperatura de 900°C.

Para os ensaios RDe7 (700°C e com redutor estequiométrico) e para os ensaios RD7 (com adição de redutor com 20% de excesso a 700°C) a remoção máxima de Cd foi de cerca de 98%.

Para os ensaios RDe9 (900°C e com 20% de excesso de redutor) a remoção de Cd foi calculada como sendo superior a 99,95% após 1h de ensaio. E para os ensaios RD9 a remoção de Cd foi 99,9% já para 30min, chegando a valores próximos de 99,99% para 4h. Para os ensaios realizados a 1100°C a remoção foi de 99,99% para todos os tempos de ensaio.

4.5.4 Caracterização dos produtos

Foram realizados ensaios de destilação para a obtenção de maior quantidade dos produtos do processo para sua caracterização. O material condensado nos ensaios foi enviado diretamente para análise química. A Tabela 22 mostra o resultado da análise química. A partir deste resultado pode-se calcular a pureza do Cd obtido, que é cerca de 99,92%. Os principais contaminantes encontrados foram o zinco, 200ppm, e o ferro, 380ppm. A Figura 51 mostra uma foto do material condensado.

Tabela 22 – Resultado da análise química do Cd obtido em ensaio a 900°C, a vácuo e tempo de residência de 2h.

Elemento	Teor	Elemento	Teor
Alumínio	< 0,01 ppm	Magnésio	2,0 ppm
Cálcio	< 0,01 ppm	Manganês	< 0,01 ppm
Chumbo	42 ppm	Mercúrio	< 0,01 ppm
Cobalto	< 0,01 ppm	Níquel	< 0,01 ppm
Cobre	45 ppm	Potássio	100 ppm
Cromo	< 0,01 ppm	Silício	< 0,01 ppm
Estanho	< 0,01 ppm	Sódio	1,0 ppm
Ferro	380 ppm	Titânio	< 0,01 ppm
Lantânio	< 0,01 ppm	Zinco	200 ppm
Lítio	< 0,01 ppm		



Figura 51 – Foto do material condensado.

A presença de zinco no material condensado é esperada, pois o tanto o eletrodo positivo quanto o negativo apresentam zinco em sua composição, como mostrado na Tabela 12 (capítulo 4.2.1, página 102), que mostra a análise química dos principais componentes dos acumuladores de energia

de NiCd. Naquela tabela vê-se que a quantidade de zinco presente no eletrodo positivo é de 4,4% e no eletrodo negativo de 0,1%. Assim como o cádmio, o zinco apresenta volatilidade nas temperaturas estudadas. Os outros contaminantes são ferro e cobre, que são intrínsecos ao processo laboratorial e que podem ser evitados num processo industrial.

Já o material que permaneceu no cadinho passou por ensaio de análise granulométrica. Foi feita a análise química das frações por espectroscopia de absorção atômica para a verificação das concentrações de níquel, cobalto e cádmio.

Na Figura 52 estão apontados os resultados da análise granulométrica do material que ficou no cadinho após cada tipo de ensaio. Os resultados apresentados referem-se à média aritmética dos resultados da análise granulométrica obtidos em cada tipo de ensaio, ou seja, no caso dos ensaios a vácuo, foi feita a média aritmética da distribuição de dois ensaios, no caso do nitrogênio, de três ensaios e no caso do redutor e nitrogênio, de dois ensaios.

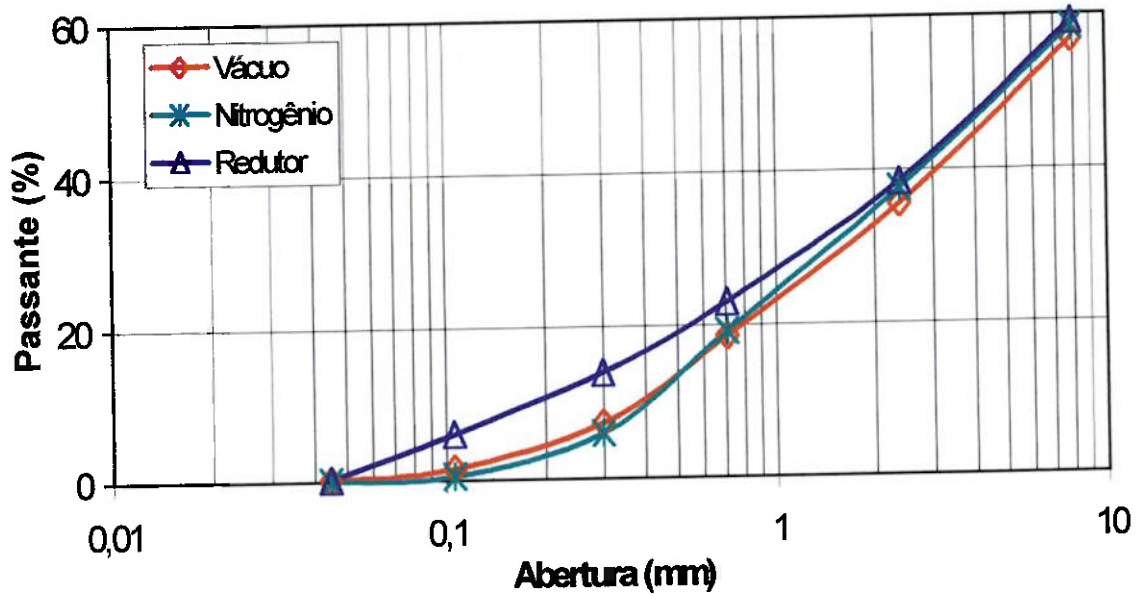


Figura 52 - Análise granulométrica para o material que ficou no cadinho nos ensaios de redução com vácuo, nitrogênio e com antracito (reductor).

Em todos os três casos praticamente 60% do material possui tamanho de partícula superior a 2,38mm, esta fração é composta apenas por fragmentos metálicos provenientes do invólucro metálico e da tela metálica. A quantidade média de material acumulado nas peneiras inferiores a 0,3mm foi de cerca de 7% em todos os ensaios.

O resultado da análise química para avaliação do teor de Ni, Co e Cd das frações obtidas na separação granulométrica do primeiro ensaio realizado á vácuo está apresentada na Tabela 23. Nota-se que o Cd remanescente concentra-se na fração mais fina.

Tabela 23 – Análise química das frações obtidas na análise granulométrica do material que ficou no cadinho do ensaio de destilação do Cd a vácuo.

Fração	Ni (%)	Co (%)	Cd (%)
-2,38+0,71	66,8	18,0	0,02
-0,71+0,30	79,1	20,5	0,02
-0,30+0,106	78,1	20,5	0,06
-0,106	71,0	19,0	0,21

As frações menores que 2,38mm foram briquetadas, os briquetes apresentaram boa resistência ao manuseio. Estes briquetes tem composição aproximada de Ni-20% Co.

4.6 Ensaio termogravimétricos

Foram realizados três tipos de ensaios termogravimétricos utilizando como carga amostras de eletrodos de acumuladores de NiCd selados exauridos, a saber, ensaios a vácuo, sob atmosfera de nitrogênio e com adição de redutor e sob atmosfera de nitrogênio. O objetivo destes ensaios foi o de se estudar a destilação do Cd nas diferentes condições.

4.6.1 Ensaio a vácuo

Eletrodo Negativo

A Figura 53 mostra a curva obtida no ensaio V950PC, as curvas dos outros ensaios apresentaram forma semelhante. Na Figura 53 pode-se

identificar claramente as duas etapas do ensaio. Observa-se também que a perda de massa não é total, sobrando cinzas no cadinho ao final do ensaio.

Na primeira etapa considera-se que não há evaporação de cádmio e que a perda de massa é devida principalmente à decomposição do $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Na segunda etapa considera-se que ocorre a decomposição do CdO gerando cádmio metálico em forma de vapor. Assim, para se estudar a destilação/eliminação do cádmio, isolou-se a segunda etapa de todos os ensaios. Para tanto, a parte da curva referente à primeira etapa do ensaio foi desconsiderada e a perda de massa foi normalizada para 100%. Esta normalização foi feita, pois a amostra havia parado de perder massa, mesmo para temperaturas de ensaio de 1000°C , o que indica que as cinzas que sobraram não apresentavam materiais voláteis.

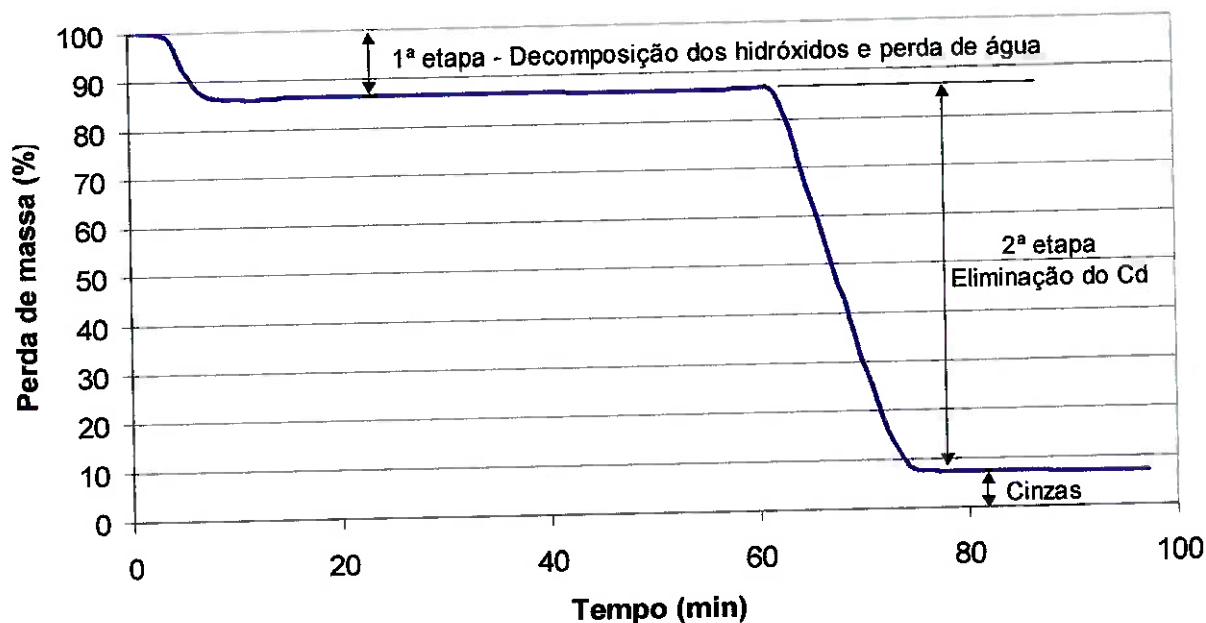


Figura 53 – Curva TG do ensaio V950PC ($T = 950^\circ\text{C}$, vácuo).

A Figura 54 mostra a porcentagem de eliminação de Cd em função do tempo para todos os ensaios realizados a vácuo. Pode-se dividir as curvas dos ensaios realizados a 800 e a 850°C em três etapas distintas. Primeiro, uma perda de massa mais acentuada, seguida de uma diminuição na velocidade de perda de massa. Quando esta perda de massa se aproxima dos 100% a velocidade de perda de massa cai drasticamente.

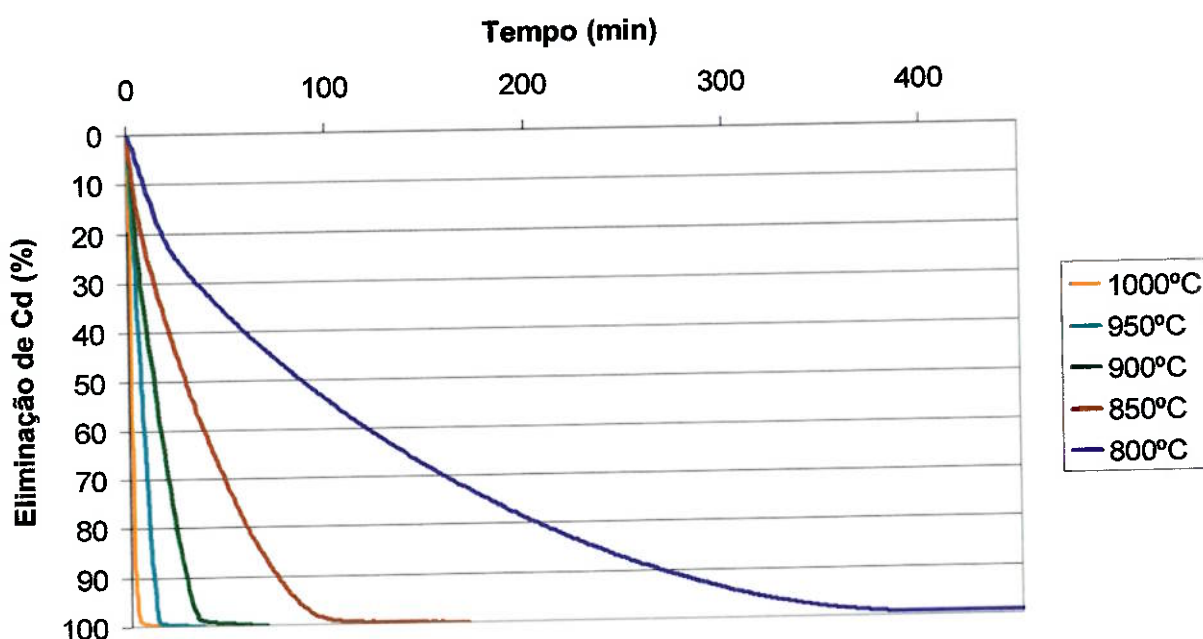


Figura 54 – Porcentagem de eliminação de Cd do eletrodo negativo em função do tempo.

Nos ensaios acima de 900°C apenas duas etapas puderam ser identificadas, uma com velocidade de perda de massa acentuada até próximo a 100%, seguida de uma drástica diminuição desta velocidade.

Os tempos para os quais a última etapa foi identificada foram colocados em função da temperatura de ensaios, a curva resultante pode ser vista na Figura 55. Nota-se que a velocidade de eliminação do Cd para

temperaturas acima de 900°C é pouco afetada pelo aumento da temperatura. Ao contrário, para temperaturas abaixo de 900°C, o tempo para a eliminação do cádmio aumenta significativamente com a diminuição da temperatura.

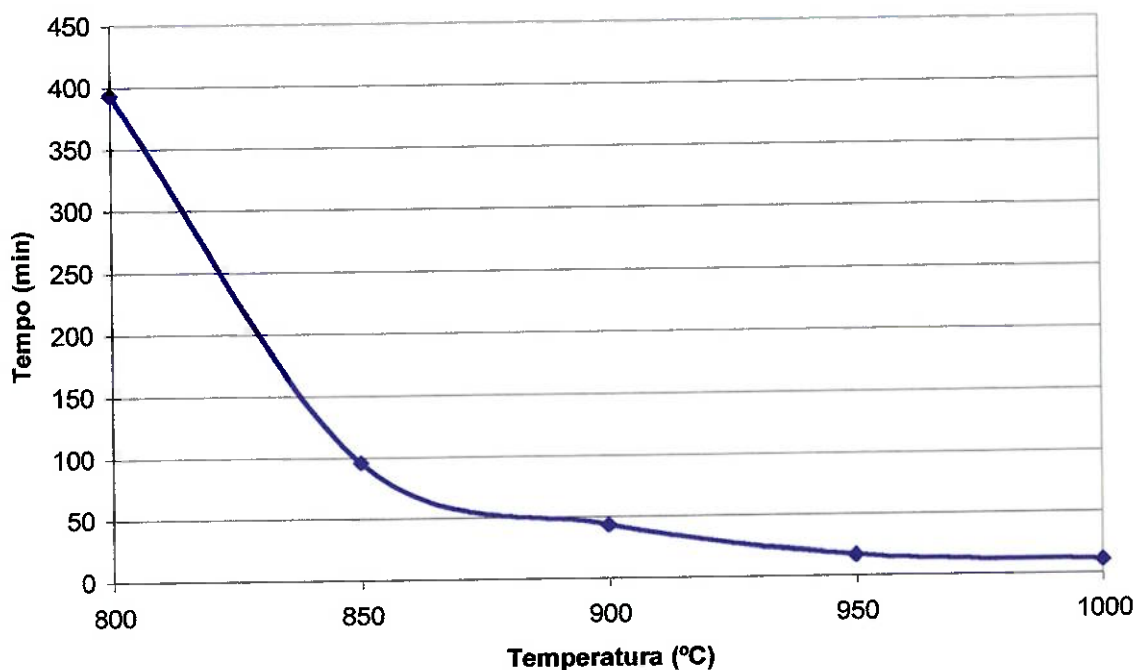


Figura 55 – Variação do tempo para eliminação do cádmio da amostra em função da temperatura de ensaio.

Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

As cinzas que permaneceram no cadinho foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e a composição de algumas partículas foi analisada por EDS. A Figura 56 mostra partículas do material que permaneceu no cadinho ao final do ensaio V900PC. A quantidade de material não era suficiente para a realização de análise química por

espectroscopia de absorção atômica e nem por fluorescência de raios-X, portanto optou-se pela análise de micro-regiões por EDS.

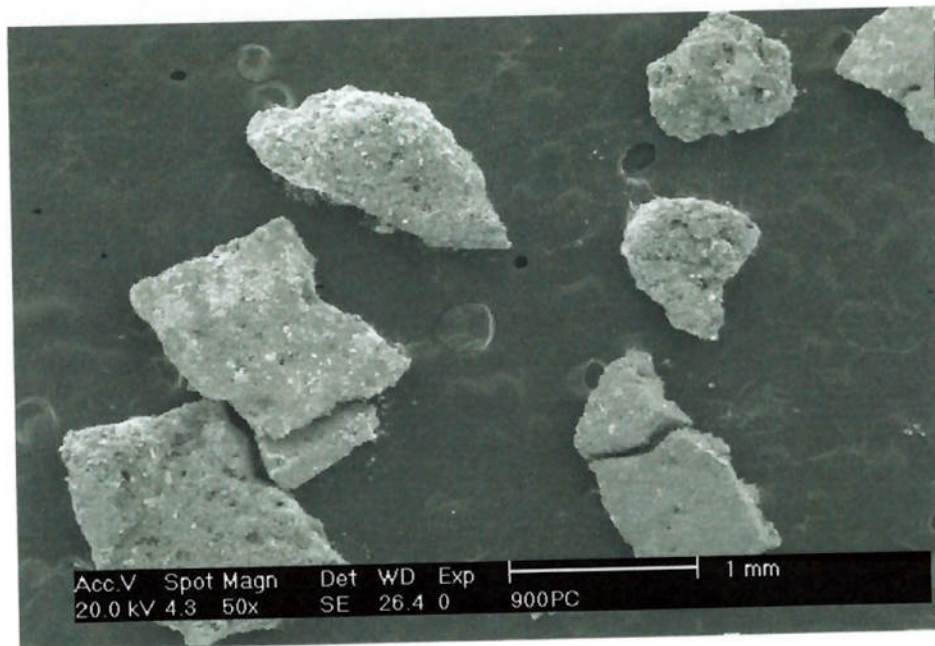
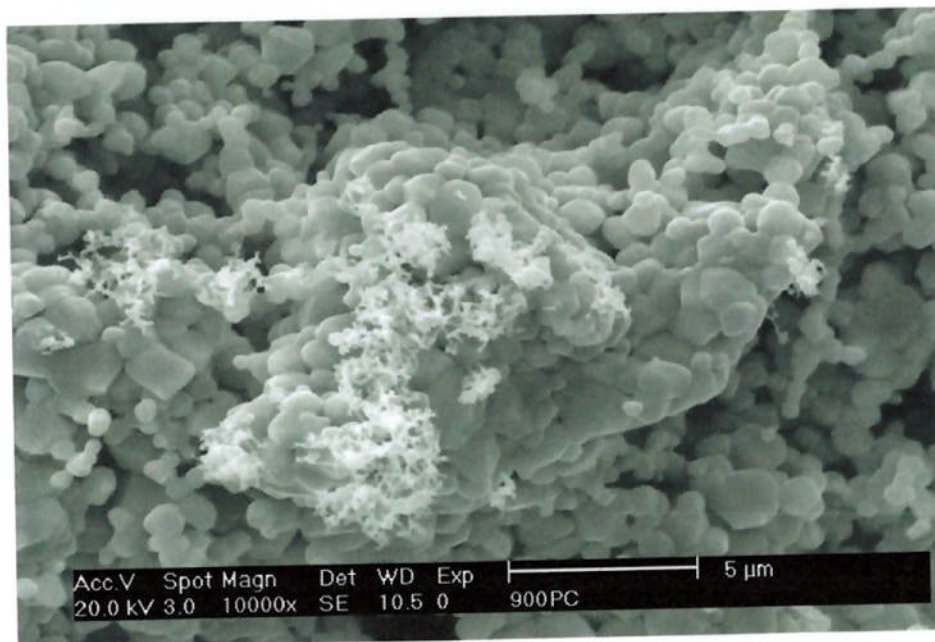


Figura 56 – Partículas do material de que permaneceu no cadinho após o ensaio V900PC.

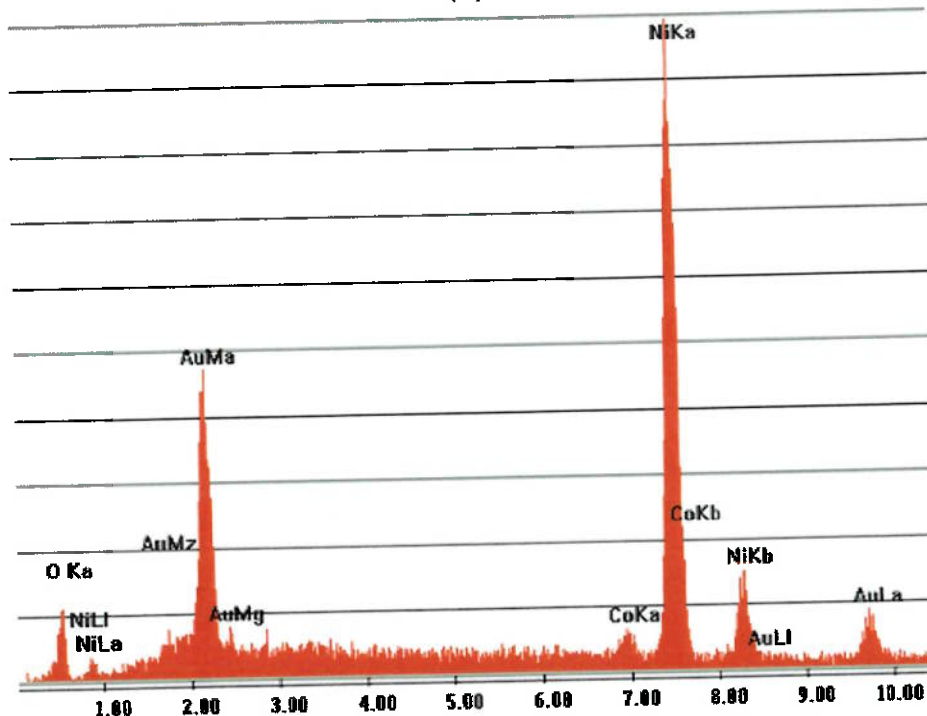
Nota-se, na Figura 56, que as partículas apresentam uma matriz mais escura e um precipitado fino mais claro. A Figura 57a mostra o precipitado encontrado sobre as partículas mostradas na Figura 56, pode-se observar que o precipitado mais claro se encontra somente na superfície das partículas. O espectro obtido na análise por EDS da matriz da Figura 57a está apresentado na Figura 57b.

A amostra precisou ser recoberta com ouro para que pudesse ser observada no MEV. Apenas níquel e cobalto foram identificados nos espectros de EDS. O ouro é proveniente do recobrimento da amostra. Foi feito EDS da região onde se encontra a maior concentração de precipitados claros (Figura 57a), mas o resultado deste EDS foi semelhante ao da matriz.

Observa-se que o precipitado é muito fino e, o detector de EDS tem boa precisão apenas para regiões maiores que 2 μ m, portanto o precipitado não pôde ter sua composição analisada.



(a)



(b)

Figura 57 – (a) Detalhe do precipitado mais claro encontrado sobre as partículas mostradas na Figura 56. (b) EDS da matriz.

Eletrodo Positivo

Os ensaios realizados com o eletrodo positivo apresentaram curvas com formas semelhantes, sendo possível a identificação clara das duas etapas do ensaio (sob atmosfera de ar estático e sob vácuo). A Figura 58 mostra a curva obtida no ensaio V1000PP.

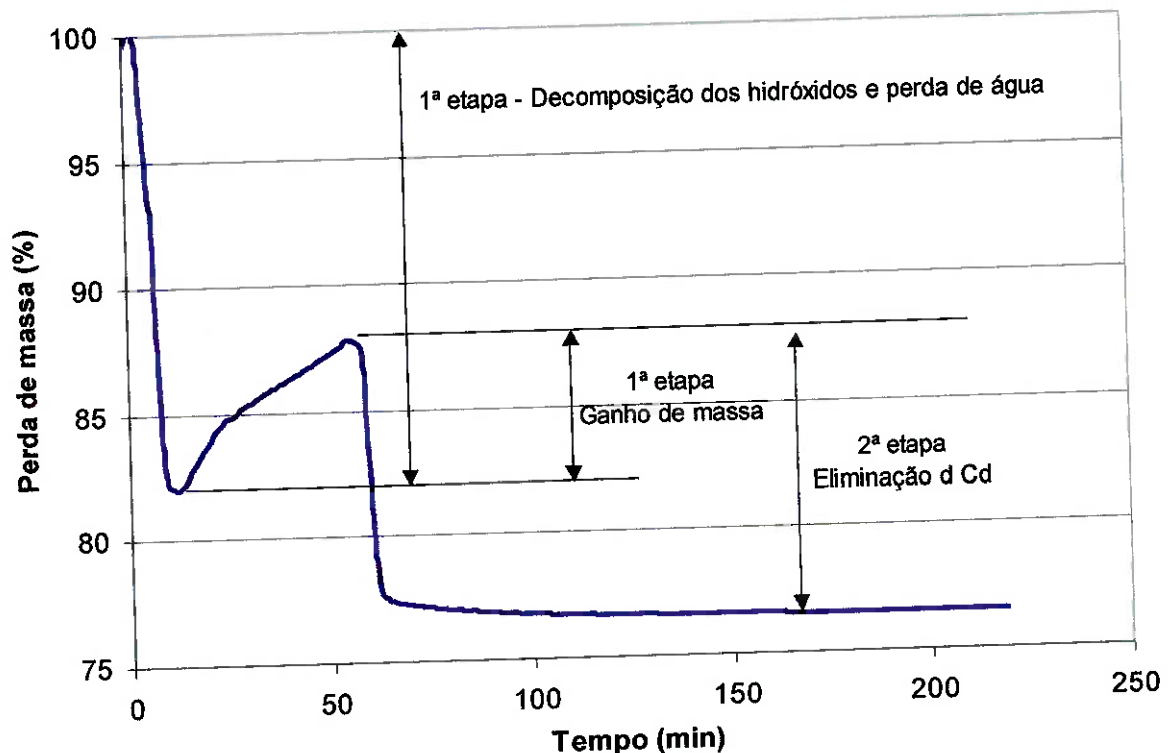


Figura 58 – Curva TG do ensaio V1000PP.

O eletrodo positivo apresentou um comportamento diferente do negativo nos ensaio de TG. Ao final da primeira etapa do ensaio há um ganho de massa ao invés de uma estabilização da massa. O eletrodo positivo tem em sua composição vários metais, inclusive níquel, assim este ganho de massa foi atribuído à possível oxidação dos metais presentes na amostra.

Logo que se inicia o procedimento de evacuação do equipamento, observa-se que o material volta a perder massa. A oxidação é interrompida pela falta de oxigênio e o óxido de cádmio presente na amostra se decompõe gerando Cd metálico na forma de vapor. Isso faz com que a amostra pare de ganhar massa e volte a apresentar perda de massa.

Como o intuito do ensaio era estudar a destilação do Cd, apenas as segundas etapas de todos os ensaios foram colocadas numa mesma figura. Para tanto considerou-se que, como não há mais perda de massa ao final do ensaio, todo o material volátil foi eliminado durante o ensaio. Assim, a perda de massa referente à segunda etapa do ensaio (realizada a vácuo) foi normalizada para 100%. As curvas resultantes podem ser vistas na Figura 59.

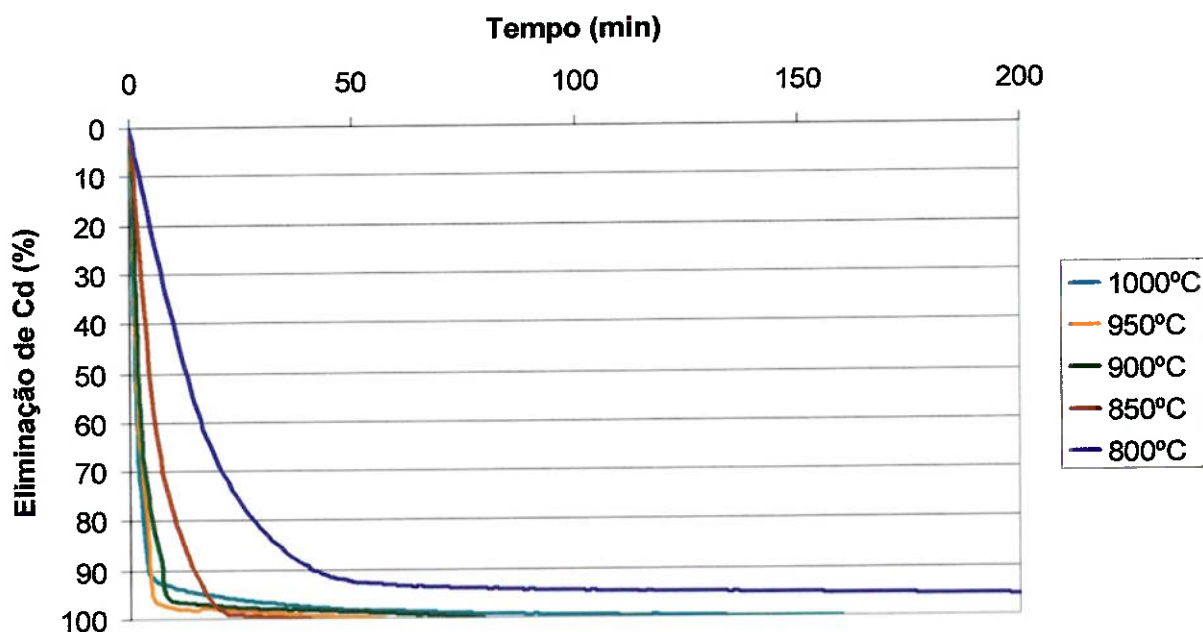


Figura 59 – Porcentagem de eliminação de Cd do eletrodo positivo.

As curvas de perda de massa apresentadas na Figura 59 mostram que este processo está ocorrendo em etapas. Cada curva pode ser dividida em duas. A primeira parte da curva é caracterizada por uma perda de massa acentuada em curto período de tempo, enquanto que a segunda parte da curva se caracteriza por perda de massa significativamente mais lenta.

Os tempos nos quais ocorre esta mudança de comportamento em relação à perda de massa foram identificados e mostrados graficamente em função da temperatura de ensaio na Figura 60. Nota-se que para temperaturas de ensaio superiores a 900°C o tempo decorrido na etapa de perda de massa rápida é semelhante. Este tempo aumentou significativamente para os ensaios realizados a 850 e 800°C.

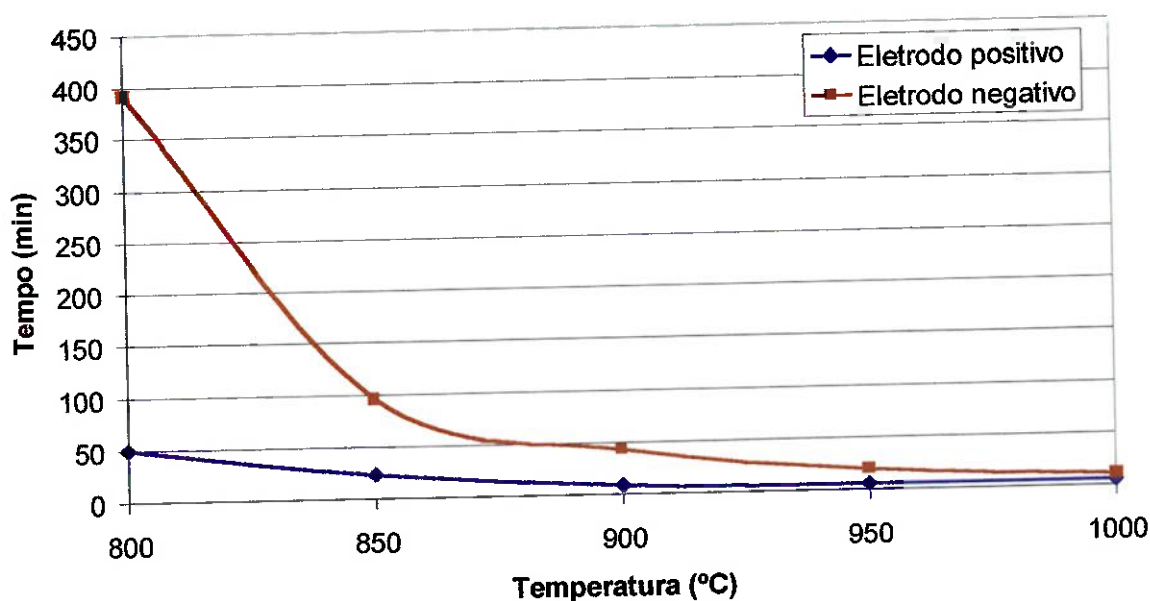


Figura 60 – Variação do tempo para eliminação do cádmio da amostra com a temperatura de ensaio. Comparação dos resultados para o eletrodo negativo e positivo.

Comparando-se as curvas apresentadas na Figura 60, nota-se que para temperaturas superiores a 900°C o tempo para que a etapa rápida de perda de massa se completasse é praticamente o mesmo. Entretanto, para as temperaturas de ensaio de 850 e 800°C esta etapa se completou com uma ordem de grandeza a mais de tempo para o eletrodo negativo que para o eletrodo positivo. Portanto, para temperaturas abaixo de 900°C deve se considerar como tempo para a destilação do Cd o obtido para o eletrodo negativo.

Esta diferença na velocidade de destilação do Cd é devida, não apenas à menor quantidade de Cd presente no eletrodo positivo, mas também à maior área específica, verificada nos ensaios de BET, do material do eletrodo positivo quando comparado com o material do eletrodo negativo.

Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

Assim como foi feito para os ensaios com o eletrodo negativo, amostras do material que permaneceu no cadinho após o ensaio termogravimétrico foram analisadas por EDS acoplado ao MEV. A Figura 61 mostra uma vista geral da morfologia das partículas do material que permaneceu no cadinho ao final do ensaio V950PP. Nota-se que o aspecto e tamanho das partículas do material que permaneceu no cadinho ao final dos ensaios com eletrodo positivo (Figura 61) e negativo (Figura 56) é semelhante. Como o eletrodo negativo é composto basicamente de hidróxido de cádmio, conclui-se que as partículas remanescentes sejam provenientes de uma contaminação ocorrida durante o processo de

desmantelamento manual das baterias, quando os dois tipos de eletrodos foram separados.

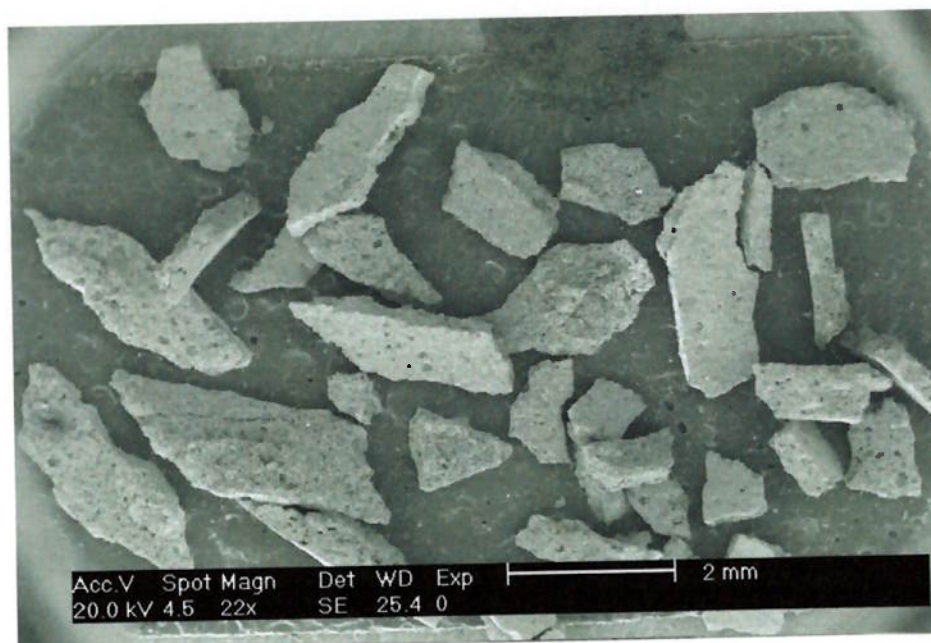


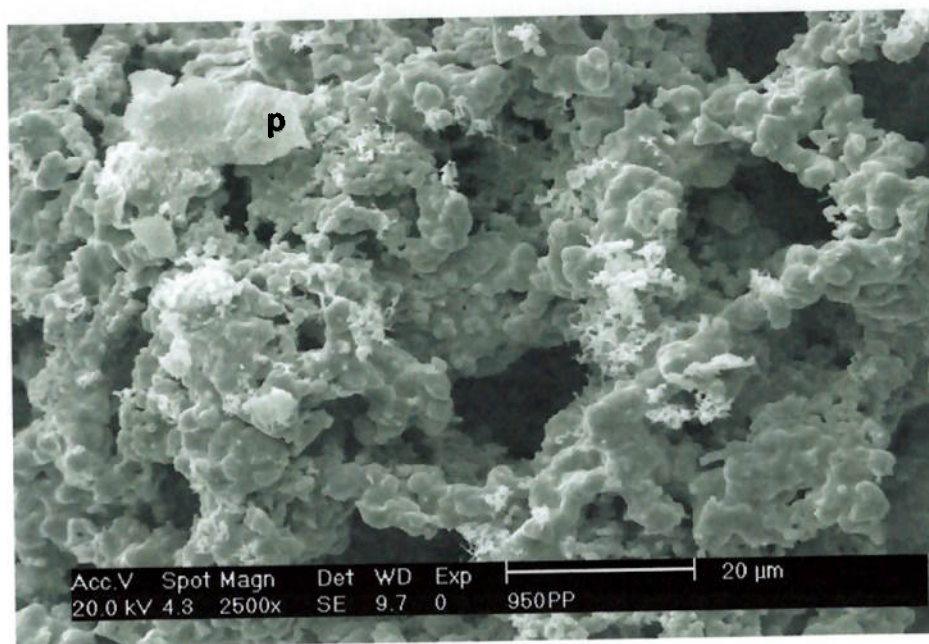
Figura 61 – Partículas do material que permaneceu no cadinho ao final do ensaio V950PP.

A Figura 62 mostra a existência de um precipitado mais claro na superfície da partícula. Foi encontrada uma partícula deste precipitado com mais de $2\mu\text{m}$, sendo possível a análise qualitativa de sua composição por EDS (Figura 62b). A Figura 62c mostra o espectro de EDS da matriz mostrada na Figura 62a. Os picos de ouro identificados em todos os espectros são referentes ao recobrimento para a preparação da amostra. Este recobrimento impossibilitou a realização de uma análise quantitativa, assim todas as análises de micro-regiões foram qualitativas.

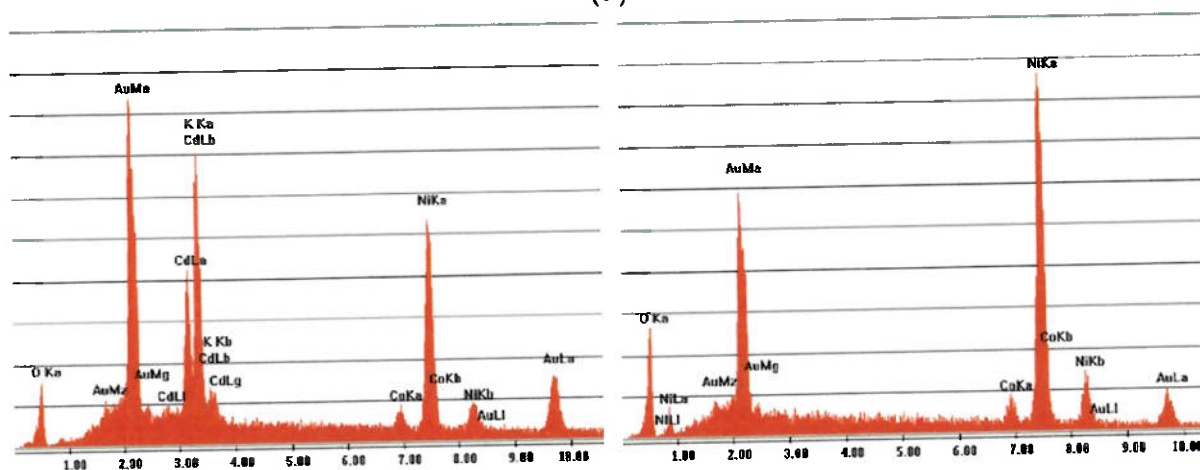
O EDS do precipitado mais claro identificou picos de cádmio ou potássio, ambos os elementos apresentam os mesmos picos não sendo possível saber seguramente qual dos dois elementos está presente ou ainda, se ambos os elementos fazem parte da composição da partícula. O fato de que, nos ensaios realizados no aparato experimental para destilação do cádmio, o material que permaneceu no cadinho ao final dos testes sempre ter apresentado um valor de cádmio residual (cerca de 20 a 100 ppm) indica que possivelmente o cádmio não é totalmente eliminado durante o processo de destilação. Portanto, o cádmio pode fazer parte da composição deste precipitado mais claro encontrado.

O potássio também faz parte da composição do eletrodo positivo separado, devido a uma contaminação com o eletrólito de hidróxido de potássio que fica em contato direto com eletrodo. Portanto, o potássio também pode fazer parte da composição deste precipitado mais claro.

O espectro de EDS da matriz (Figura 62c) mostra apenas picos de níquel, cobalto e oxigênio, o que indica que os óxidos de níquel e cobalto presentes no eletrodo positivo não se decompõem durante o processo de destilação a vácuo sem a presença de um agente redutor.



(a)



(b)

(c)

Figura 62 – (a) Detalhe da Figura 61 evidenciando material precipitado (claro, marcado com a letra “p”) sobre a matriz (escura) da amostra. (b) Espectro de EDS do precipitado mais claro mostrado com a letra “p”. (c) Espectro de EDS da matriz.

4.6.2 *Ensaio com atmosfera de nitrogênio*

Foram realizados ensaios com temperaturas finais de 800, 850, 900, 950 e 1000°C tendo como carga o material proveniente do eletrodo negativo (mais rico em Cd). A Figura 63 mostra as curvas de TG obtidas nos ensaios de análise térmica a 850 e 950°C.

Nota-se que, após a perda de massa inicial associada à decomposição do hidróxido de cádmio, a amostra praticamente pára de perder massa para o ensaio N850PC e a velocidade de perda de massa é muito baixa no ensaio N950PC, quando comparada aos ensaios a vácuo e aos tempos de ensaio no aparato experimental montado para o estudo da destilação de cádmio. Este comportamento evidencia que a decomposição do óxido de cádmio não está ocorrendo sob atmosfera de nitrogênio de pureza comercial sem a adição de um agente redutor.

Isto pode estar ocorrendo porque a quantidade de oxigênio no nitrogênio utilizado não proporcionava uma pressão parcial de oxigênio suficientemente baixa para que a decomposição do óxido de cádmio ocorresse com velocidade comparável à dos ensaios realizados a vácuo.

Os resultados obtidos nos ensaios de termogravimetria realizados com o eletrodo negativo apenas sob atmosfera de nitrogênio reforçam a hipótese de que os materiais orgânicos fornecem agente redutor para que a decomposição do óxido de cádmio ocorra sem a adição de redutor quando a carga é de acumuladores moídos.

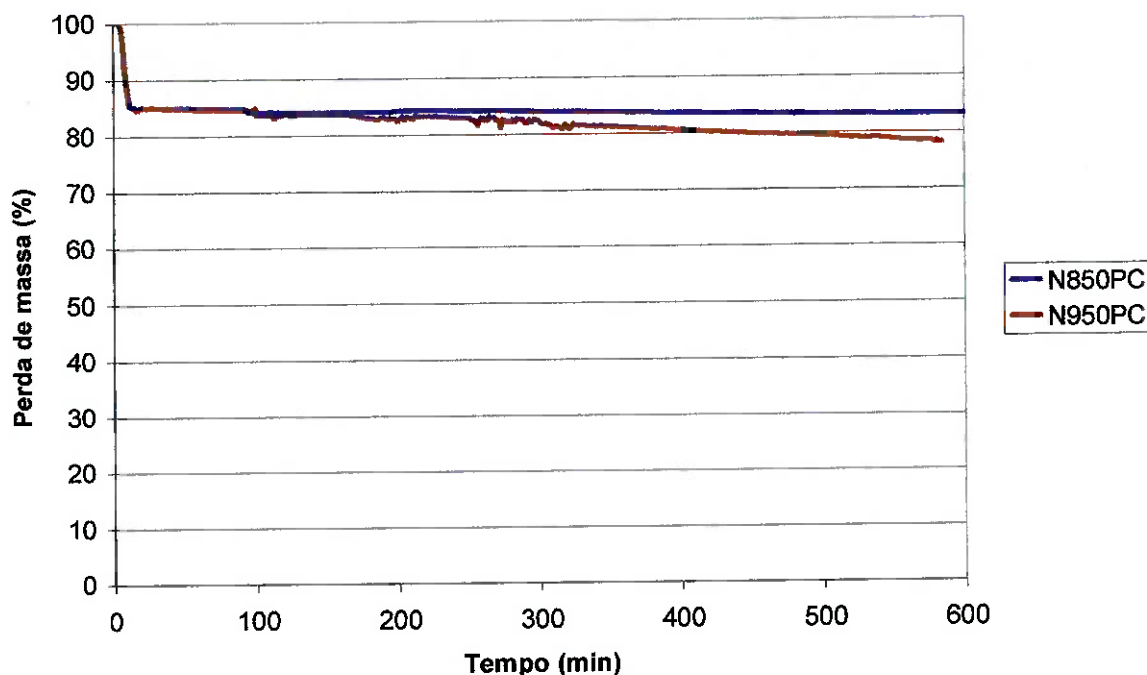


Figura 63 – Curva TG dos ensaios N850PC e N950PC.

4.6.3 Ensaios com adição de redutor e sob atmosfera de nitrogênio

Para evitar que a decomposição do CdO ocorra concomitantemente com a decomposição dos hidróxidos, a decomposição dos hidróxidos foi feita em forno tipo mufla anteriormente à realização dos ensaios termogravimétricos. O material do eletrodo negativo foi colocado em cadinho de alumina e levado a um forno tipo mufla a 500°C por 2h. Ao material proveniente foi misturado o agente redutor com 20% de excesso, para a redução do óxido de Cd. Este material foi utilizado como carga dos ensaios termogravimétricos.

As curvas obtidas nos ensaios desta série têm formas semelhantes. A Figura 64 mostra a curva obtida no ensaio N900PCC. Observa-se que há

uma pequena perda de massa inicial durante o aquecimento da amostra, esta perda de massa foi associada à perda de umidade e à decomposição de algum hidróxido restante. Subseqüentemente, há um segundo estágio, no qual a amostra perde a maior parte de sua massa. Ao final do ensaio ainda há a presença de cinzas no cadinho.

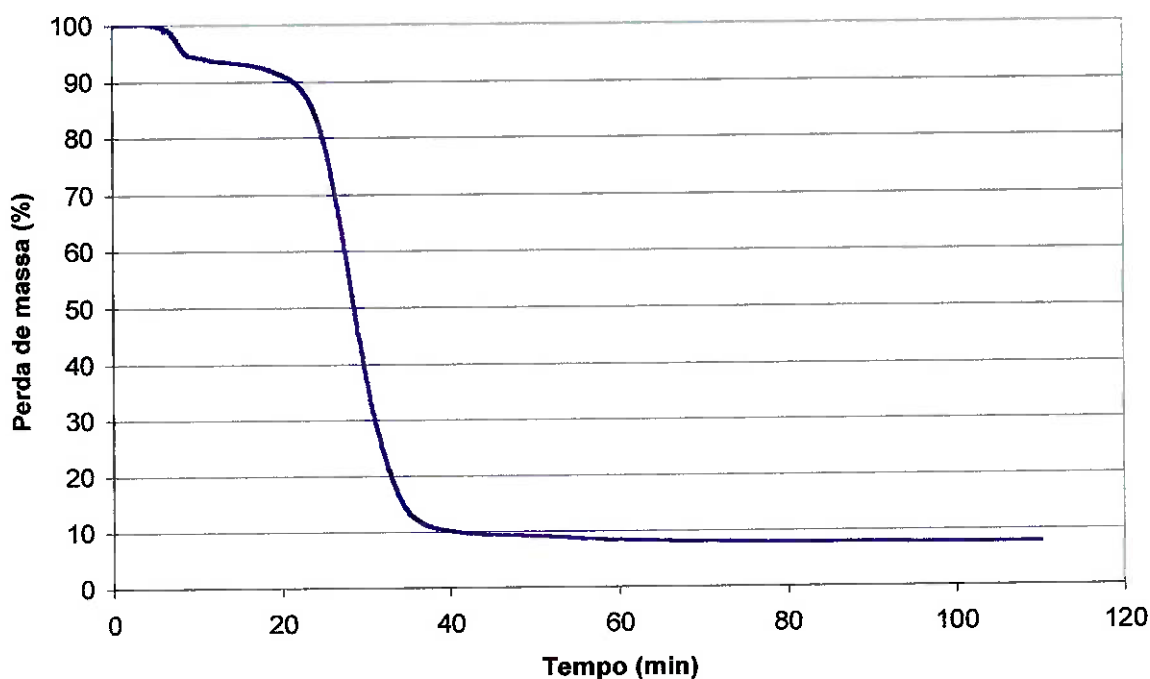


Figura 64 – Curva TG do ensaio N900PCC.

Da mesma maneira que se fez com os resultados dos ensaios a vácuo, considerou-se que todo o material volátil foi evaporado durante o ensaio e que o material que permaneceu no cadinho não tem material volátil. Assim, normalizou-se a perda de massa para 100%, as curvas resultantes para todos os ensaios desta etapa estão mostradas na Figura 65.

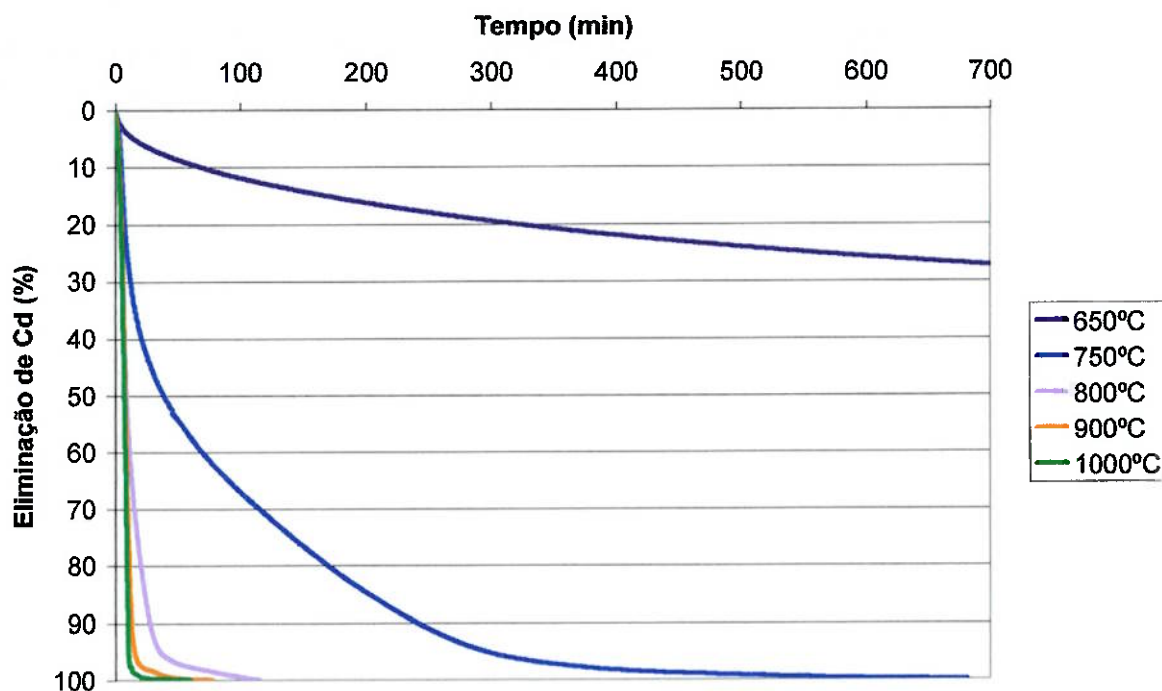


Figura 65 – Perdas de massa associadas à decomposição do CdO e à evaporação do Cd.

Nota-se que a velocidade de perda de massa é muito próxima para os ensaios realizados com temperatura máxima de 900 e 1000°C. Nos ensaios com temperaturas máximas mais baixas observa-se diminuição na velocidade de perda de massa. Sendo que, para o ensaio N650PCC, apesar de a amostra perder massa, é evidente que a velocidade de destilação é muito baixa para se ter uma aplicação comercial. No ensaio N750PCC, a eliminação de Cd chega a valores próximos a 100%, mas com o tempo uma ordem de grandeza maior que para os ensaios realizados com temperaturas mais elevadas.

4.6.4 Redutores

Foram feitos dois ensaios termogravimétricos para se verificar se o tecido contido nos acumuladores poderia estar agindo como redutor. Um dos ensaios foi feito com o redutor utilizado nos ensaios anteriores (antracito com granulometria menor que $106\ \mu\text{m}$ e com 83,83% de carbono fixo). O outro ensaio foi realizado com o tecido. A Figura 66 mostra as curvas obtidas nos ensaios de TG tanto do antracito quanto do tecido.

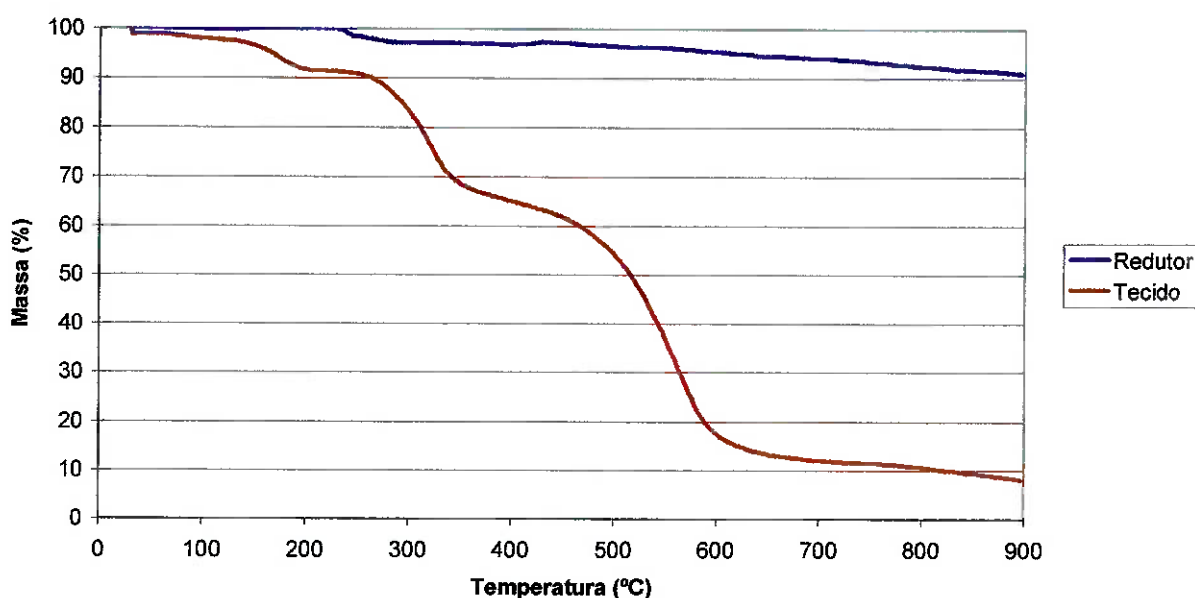


Figura 66 – Curva do ensaio de TG do antracito e do tecido.

Nos ensaios de termogravimetria com atmosfera de nitrogênio, praticamente não ocorre a redução ou decomposição do CdO , todavia nos ensaios no forno a redução ocorre. Esta diferença de comportamento pode ser explicada pela presença do tecido no acumulador.

Como se pode notar nas curvas de perda de massa em atmosfera oxidante, o tecido apresentou perda de massa muito mais intensa, em

comparação com o antracito que foi usado nos ensaios. O antracito apresenta perda de massa constante com o aquecimento e uma pequena perda de material volátil durante o aquecimento. Por outro lado, a perda de material volátil é bastante significativa no caso do tecido.

Além disso, em temperaturas mais elevadas do que nas quais ocorre a evolução de material volátil, o material do tecido sofre combustão muito mais acelerada do que o antracito.

Outro efeito que deve ser considerado é que o material volátil que é liberado do tecido deve ser basicamente composto por gases potencialmente redutores, portanto esses dados indicam que o tecido pode ser melhor redutor do que o antracito. Conseqüentemente, mesmo sem a presença de um agente redutor externo ao material, ocorre a redução nos casos do material que foi moído e carregado no forno.

No caso dos ensaios realizados na termobalança, o material usado estava praticamente isento de tecido após o processo de separação manual. Assim, não existe o efeito da redução causado pelo tecido.

Entretanto, em atmosfera de gás inerte, a reação de decomposição do CdO deveria acontecer de forma semelhante ao que acontece sob vácuo. O que efetivamente aconteceu é que apesar do ambiente ser composto por atmosfera inerte, existe um determinado potencial de oxigênio no gás de purga, uma vez que o gás de purga era apenas de pureza comercial. Assim, no aquecimento, a decomposição do CdO acontece até o momento em que se iguala o potencial de oxigênio da reação e o potencial de oxigênio da atmosfera.

Como mostra a Figura 16, com os dados de pressão parcial de oxigênio em função da pressão parcial de Cd em várias temperaturas para a decomposição do CdO (apresentada na análise termodinâmica de destilação do Cd), o aumento da temperatura implica no aumento da pressão parcial de oxigênio para a reação de decomposição, ou seja, neste caso com o aumento da temperatura o efeito da contaminação no gás inerte se torna menos crítico.

5. Análise dos resultados

Há vários anos, existem processos pirometalúrgicos para a reciclagem de baterias de NiCd em diversos países do mundo. Entretanto, ao contrário do que acontece para os processos hidrometalúrgicos para a reciclagem deste tipo de bateria, não existe, na literatura consultada, trabalho científico sobre o assunto. Estes processos foram desenvolvidos diretamente por empresas, sendo que a literatura consultada apenas faz a descrição sem muito detalhamento dos processos.

O presente trabalho fornece elementos para o entendimento mais fundamental das etapas do processo de destilação do cádmio de acumuladores de NiCd. Foi feita uma revisão crítica da literatura, e uma análise dos aspectos termodinâmicos e das velocidades das reações envolvidas no sistema. Além disso, foram fornecidos parâmetros sobre os produtos (composições e potencialidades de aplicação) e sobre as variáveis (caracterização das sucatas, tempo, pressão, temperatura) e variantes (efeito do redutor, vácuo, e gás inerte) do processo. Fica evidenciado, por exemplo, que as baterias industriais e as domésticas (compostas por acumuladores selados) se comportam de maneira diferente durante o processo de reciclagem, apesar de os eletrodos serem feitos dos mesmos materiais.

Foi feita, também, a comparação das duas rotas pirometalúrgicas adotadas atualmente para a reciclagem desse tipo de bateria, a vácuo (Accurec) e com a utilização de redutor e gás inerte (Inmetco, Snam, Sab-Nife) através de ensaios de laboratórios que simulam estes processos. A

simulação dos processos foi necessária pela falta de dados na literatura, sendo necessária a obtenção dos produtos para sua caracterização. Todavia, apenas com os ensaios de simulação não foi possível o estudo dos estágios iniciais do processo de destilação, uma vez que a reação se mostrou mais rápida do que indicava a literatura. Conseqüentemente, ensaios de termogravimetria foram feitos para o estudo dos estágios iniciais da destilação do cádmio a partir do material dos eletrodos.

5.1 Efeito da temperatura e do tempo de processamento

Pela análise dos resultados de remoção de cádmio dos processos estudados, chega-se à conclusão que as três rotas apresentam viabilidade técnica semelhante para a destilação do cádmio, ou seja, os tempos de processamento e os produtos foram semelhantes. Os ensaios com adição de redutor à carga não apresentaram melhora significativa na remoção de cádmio.

Os ensaios de simulação realizados a vácuo apresentaram resultados melhores para os tempos menores, mas que tenderam a ficar iguais aos resultados obtidos nos ensaios com atmosfera de nitrogênio para os tempos em que a eliminação do cádmio era máxima. Assim, a escolha do melhor processo para a reciclagem de baterias de NiCd deve ser feita levando-se em conta principalmente os fatores econômicos e a legislação local.

Os processos pirometalúrgicos para a reciclagem de baterias de NiCd reportam tempos para a etapa de destilação do cádmio de 12 a 48h. Nesta pesquisa, observou-se que a reação de destilação do cádmio necessita de

tempos muito inferiores aos empregados industrialmente . Nas temperaturas normalmente empregadas nos processos de destilação (850-950°C) a reação chega a mais de 99,9% de recuperação do cádmio para períodos de tratamento de até 2h, obtendo-se também um material metálico que permaneceu no cadinho com teor de Cd inferior a 100ppm.

Os ensaios termogravimétricos confirmam os ensaios de simulação, evidenciando dois estágios claros na destilação do cádmio. O primeiro estágio é caracterizado por uma perda de massa acentuada, no qual a maior parte do cádmio é eliminada. O segundo estágio se caracteriza por perda de massa lenta tendendo a 100% de eliminação de cádmio.

Ainda em relação ao tempo requerido para a destilação do cádmio, concluiu-se que apesar de a velocidade da eliminação do cádmio ser fortemente influenciada pela variação da temperatura, a utilização de temperaturas acima de 900°C não traz uma diminuição efetiva no tempo necessário para a eliminação do cádmio. Ao contrário, para temperaturas menores de 800°C, o aumento do tempo de tratamento passa a ser significativo.

Outro fator que deve ser levado em conta na escolha da temperatura de destilação é que a carga contém zinco, provavelmente na forma de óxido. O zinco, assim como o cádmio, é um metal volátil sendo reduzido pelo carbono à pressão atmosférica à cerca de 920°C⁽¹²⁵⁾ gerando vapor. Assim, se a destilação do cádmio for feita a temperaturas mais elevadas do que 920°C, a contaminação do produto com zinco passaria a ser maior.

5.2 Redutor

Algumas diferenças dos processos precisam ser levadas em conta na escolha do processo como, por exemplo, no processo a vácuo, não há a necessidade da aquisição de redutor para a realização do tratamento.

Os processos pirometalúrgicos que reciclam baterias de NiCd foram desenvolvidos para reciclar, em princípio, baterias industriais. Ainda hoje, estes processos trabalham com a maior parte da carga composta por material proveniente de baterias de NiCd industriais. Estas baterias são abertas previamente, o eletrólito é drenado e o níquel é retirado de seu interior, assim como os plásticos também são separados. Portanto, apenas o material do eletrodo negativo (principalmente hidróxido de cádmio) sofre o processo pirometalúrgico de destilação do cádmio.

Neste caso, a adição de redutor à carga se faz necessária, pois como mostrado nos resultados dos ensaios termogravimétricos, a utilização de atmosfera inerte proveniente de nitrogênio de pureza comercial não oferece condições necessárias para a destilação do cádmio tendo como carga apenas o material do eletrodo negativo.

Do ponto de vista termodinâmico, apenas o uso de atmosfera inerte, com baixa pressão parcial de oxigênio, conforme mostra a Figura 17, seria suficiente para a destilação do cádmio. Assim, para que não fosse necessária a adição de redutor à carga, seria necessário o uso de nitrogênio ou argônio de alta pureza, o que encareceria sobremaneira o processo, ou ainda o uso de algum material que consuma oxigênio dentro do forno e com isso diminua a pressão parcial de oxigênio durante o tratamento. No caso, o material mais barato para esta finalidade seria o próprio carbono, que

garantiria o potencial de oxigênio abaixo do necessário para a decomposição do CdO, todavia neste caso o efeito seria o mesmo de um redutor.

Os resultados alcançados neste estudo deixam claro que a presença de material orgânico no interior dos acumuladores selados é suficiente para atuar como redutor na reciclagem deste tipo de acumulador. Conforme mostrado, o aquecimento deste material provoca liberação de material volátil que pode atuar como redutor. Além disso, o material parece mais reativo com o oxigênio do que o antracito.

A presença de material orgânico nas temperaturas de destilação poderia provocar o empobrecimento dos rendimentos de condensação. Entretanto, a maior concentração de material orgânico (plásticos) está nos invólucros externos das baterias, as quais foram retirados previamente.

Nos processos que fazem a pirólise ou combustão dos materiais orgânicos, normalmente na faixa de 500 a 600°C, existe a necessidade de pós-queima dos gases gerados em uma câmara adjacente. Conforme foi visto, algumas operam na temperatura de destilação do cádmio.

Assim, o processo de pirólise ou de combustão necessita de uma maior demanda energética para a pós-queima, maior capacidade para o sistema de lavagem de gases. Enquanto que a separação prévia dos invólucros plásticos permite a reciclagem dos mesmos, economia da energia para a pirólise e pós-queima.

5.3 Evolução dos processos

O aumento do consumo de baterias de uso doméstico e a elaboração de legislações que regulamentam e incentivam o tratamento das baterias de NiCd de uso doméstico fizeram com que este tipo de bateria, que antes não era reciclado, começasse a ter uma representatividade cada vez maior no material a ser reciclado nos processos de reciclagem de baterias.

Nos processos pirometalúrgicos de reciclagem de baterias de NiCd anteriormente existentes, ou seja, para baterias de uso industrial, a separação dos componentes internos das baterias era bastante simples. A separação dos componentes internos de acumuladores selados não é tão simples quanto para as baterias industriais. O tamanho e a construção dos acumuladores selados são fatores que restringem esta operação. Assim, foi necessário o desenvolvimento de processo para a preparação da carga de acumuladores selados para o tratamento de destilação.

As baterias de uso doméstico são compostas por alguns acumuladores selados inseridos num invólucro de plástico resistente ao choque, como as baterias para telefones celulares, para notebooks ou para ferramentas.

O processo Inmetco, Sab-Nife e Snam fazem um estágio inicial para a combustão do invólucro plástico. O processo Accurec separa o invólucro plástico das baterias de uso doméstico, mas não há informação do método específico utilizado nesta operação. Este trabalho mostrou que é possível a separação deste invólucro plástico com operações unitárias de Tratamento de Minérios, que além de recuperar um material que pode ser reciclado, é um processo mais barato que o de combustão.

O processo Inmetco usa carbono para a redução do óxido de cádmio⁽⁹⁶⁾ e o Sab-Nife utiliza carvão para reduzir a atividade do oxigênio na retorta⁽⁷⁵⁾. Os resultados atingidos neste trabalho mostram que a adição de carvão não é necessária, quando se trata baterias de NiCd seladas. Os processos que trabalham sob vácuo ou com atmosfera de gás inerte são chamados de “processos em fornos fechados”.

Há também a possibilidade da reciclagem de baterias de NiCd que recuperem óxido de cádmio, estes processos não utilizariam vácuo nem atmosfera de gás inerte, trabalhando a alta temperatura sob atmosfera de ar. Estes processos são conhecidos como “processos em fornos abertos”, o óxido de cádmio é recuperado num filtro de mangas colocado na saída de gases do forno⁽⁵⁹⁾, um exemplo deste tipo de processo era o processo Inmetco antes de 1995.

Nos “processos em fornos fechados” obtém-se como produto da reciclagem cádmio metálico e uma liga contendo ferro e níquel. A literatura não é clara quanto ao valor da contaminação de cádmio que esta liga apresenta. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que esta liga apresenta no máximo 100ppm de cádmio após o tratamento de destilação a 900°C, tanto a vácuo quanto com atmosfera de nitrogênio.

Como a liga possui níquel em sua composição, a mesma pode ser usada na fabricação de aço inoxidável. Supondo-se que, num caso extremo, todo o níquel carregado para a fabricação do aço inoxidável AISI 304 tivesse 100 ppm de contaminação de cádmio e, que a quantidade de poeira gerada no processo de fabricação do aço fosse de cerca de 15kg/t de aço fabricado,

calcula-se que a poeira teria uma contaminação de cerca de 0,055% de cádmio.

Em 1997, a CETESB formulou uma regulamentação para a utilização de poeira de aciaria na fabricação de micronutrientes. Esta regulamentação estipula que a contaminação de cádmio não deve ser superior a 0,050% em base seca⁽¹²⁶⁾. Portanto, a liga obtida nos processos estudados pode ser usada na produção de aço inoxidável, uma vez que a maior parte do níquel carregado não vem deste tipo de material, mas sim de sucatas e sobras.

O material metálico que ficou no cadinho ao final dos ensaios é composto por fragmentos metálicos e pó metálico. Este material normalmente sofre algum tipo de tratamento antes de ser introduzido do processo de fabricação de aço inoxidável. Nos processos pirometalúrgicos para a reciclagem de baterias de NiCd em operação, este produto é fundido em lingotes e os lingotes vendidos para aciarias para a produção de aço inoxidável.

Segundo os resultados deste estudo, a fração mais fina deste produto tem composição aproximada de Ni-20%Co. este material pode ter uma utilização mais nobre como, por exemplo, para a fabricação de ligas especiais que necessitem de cobalto, como a liga para implante cirúrgico ASTM F562 (35% Ni, 35% Co, 20% Cr e 10%Mo), ou em superligas à base de níquel. Como mostrado, a fração fina é facilmente separada dos fragmentos metálicos por peneiramento e é possível a manufatura de briquetes que apresentam boa resistência ao manuseio, não sendo necessário, portanto a fusão deste material.

Por outro lado, os fragmentos metálicos possuem dimensões tais que permitem seu uso direto na carga de fornos elétricos para fabricação de aço e, portanto, não existe a necessidade da elevação da temperatura até cerca de 1300°C para a fusão da ferro-liga.

Os resultados obtidos nesta pesquisa sobre processos de reciclagem de baterias de NiCd de uso doméstico mostram que é possível a recuperação de materiais com valor agregado, como, por exemplo, o cádmio metálico que pode ser usado na fabricação de novos acumuladores ou para eletrodeposição, fragmentos metálicos de aço que podem ser usados na fabricação de aço, além de um pó metálico com altos teores de Ni e Co que pode ser briquetado. O cádmio metálico obtido foi na forma de gotas e de pó metálico, que podem ser fundidos e transformados em lingotes, ou alternativamente o pó pode ser briquetado.

5.4 Possibilidade de desenvolvimento de um processo único para todas as baterias

Um fator importante enfatizado na literatura é o efeito da contaminação da carga para ser reciclada com outros tipos de pilhas ou acumuladores. Em geral, os processos para reciclagem de pilhas secas e alcalinas não aceitam contaminação com acumuladores de NiCd e vice-versa.

A mistura de acumuladores de NiCd com pilhas secas e alcalinas, nos processos pirometalúrgicos de reciclagem de pilhas, atualmente deve ser evitada, pois, se houver contaminação da carga, o zinco obtido ficaria

contaminado com cádmio. O mesmo valeria para os processos de reciclagem de baterias de NiCd, nos quais o cádmio ficaria contaminado com zinco.

Outro metal volátil que pode contaminar os produtos dos processos pirometalúrgicos é o mercúrio, que além de contaminar o metal reciclado, ainda é um metal tóxico.

Os processos de reciclagem de acumuladores de NiCd também tratam acumuladores de NiMH. Entretanto, nestes processos, a reciclagem se restringe à recuperação do níquel contido nos acumuladores de NiMH. Os outros elementos, como as Terras Raras, não são recuperados. Com o intuito de se recuperar também as Terras Raras, processos hidrometalúrgicos estão sendo desenvolvidos, mas ainda estão em fase de pesquisa.

Outro tipo de acumulador de uso doméstico bastante comum é o de íons de lítio. Ainda não há um processo estabelecido para a reciclagem deste tipo de acumulador. Nos acumuladores de íons de lítio, o metal mais visado para recuperação é o cobalto. Entretanto, pesquisas para o desenvolvimento de novos materiais para eletrodos para o sistema de íons de lítio tendem a tentar substituir o cobalto por um metal mais barato, a fim de diminuir o custo final do acumulador, que atualmente é o mais caro quando comparado com os acumuladores de NiCd e NiMH.

O desenvolvimento de um processo que tratasse pilhas e acumuladores de todos os tipos misturados seria a solução ideal para o problema de contaminação das cargas. Os principais metais voláteis encontrados em pilhas e acumuladores são zinco, cádmio, mercúrio e lítio.

Cada um destes metais tem uma temperatura distinta em que poderia ser destilado. Assim, um processo pirometalúrgico que faça o tratamento de todos os tipos de pilhas e acumuladores indistintamente, em teoria, pode ser possível fazendo-se destilação fracionada; o mercúrio pode ser destilado até 650°C, o cádmio a 850°C, o zinco a 950°C e o lítio a 1100°C ^(125,127).

Um processo único resolveria o problema de se ter que separar as pilhas e acumuladores de acordo com sua composição química, entretanto o controle do processo deveria ser muito mais rígido, qualquer problema operacional acarretaria uma contaminação dos produtos. Além disso, o outro produto obtido neste tipo de processo seria uma liga contendo principalmente Mn, Fe, Ni e Co, com eventualmente alguma contaminação de Terras Raras, ou a perda das mesmas para a escória. Esta liga teria pouca aplicação comercial imediata, sendo necessário o desenvolvimento de um tratamento para separação dos metais de modo a gerar produtos com valor agregado.

O processamento hidrometalúrgico para um sistema tão complexo envolveria um número elevado de etapas tornando-o excessivamente complexo. Além disso, haveriam problemas intrinsecamente complicados como por exemplo a precipitação do ferro sem causar perdas de níquel.

Portanto, conclui-se que um único processo que recicle os principais tipos de pilhas e acumuladores sem a necessidade de separação prévia, não parece uma solução melhor do que o desenvolvimento de processos, ainda que muito semelhantes, para a reciclagem de cada tipo de acumulador em separado, seguindo suas características específicas.

Processos para a separação de acumuladores e pilhas em função de sua composição química já estão sendo desenvolvidos. Um destes processos faz a análise e separação das baterias por raios-X^(128,129,130).

5.5 Disposição de pilhas e baterias em aterros

Os principais acumuladores recarregáveis de uso doméstico são Pb-ácido, NiCd, NiMH e íons de Li. Destes, os acumuladores de Pb-ácido foram os primeiros a serem desenvolvidos e sua utilização extensiva pela população também é mais antiga. O processo para sua reciclagem é consagrado e eles são reciclados em diversos países do mundo. Os países também desenvolveram programas de coleta deste tipo de acumulador. Assim, mesmo que eles contenham Pb, que é um metal tóxico, continuam em uso não oferecendo muitos riscos ao meio ambiente, uma vez que apresentam altas taxas de reciclagem e não são dispostos em aterros.

A utilização dos acumuladores de NiCd começou a se tornar mais significativa na segunda metade do século XX, sendo que com o aumento do uso de aparelhos eletro-eletrônicos seu uso teve um aumento muito grande a partir da década de 1980. Nesta época, a disposição de acumuladores de NiCd de uso doméstico em aterros sanitários começou a ser questionada, apesar de ainda ser considerada um problema. As previsões de descarte de acumuladores indicavam que este seria um problema em curto período de tempo. Foi feito um estudo que durou 100 dias que mostrou que as pilhas de mercúrio eram corroídas em aterros, liberando seu conteúdo. As pilhas secas também apresentaram corrosão evidente. Os acumuladores de NiCd

foram perfurados, nestes 100 dias de estudo, mas seu conteúdo não tinha sido liberado. Foi estimado que com um maior tempo o conteúdo dos acumuladores de NiCd também seria lixiviado para o chorume do aterro⁽¹³¹⁾.

5.6 Sistemas e metas de coleta

Atualmente, existem vários processos em operação para a reciclagem de acumuladores de NiCd. Já o sistema de coleta deste produto ainda não está tão estabelecido quanto no caso dos acumuladores de Pb-ácido. Nos EUA, a empresa *Rechargeable Battery Recycling Corporation* (RBRC) atua na coleta de acumuladores de NiCd e envia-os para o processo Inmetco para serem reciclados. Desde 2000, a RBRC também coleta outros tipos de acumuladores para serem reciclados. Além dos acumuladores enviados pela RBRC, o Inmetco ainda recebe acumuladores pelo correio.

Na Europa, a *European Portable Battery Association* (EPBA) atua área de coleta de pilhas, baterias e acumuladores, além de incentivar programas de coleta e separação através de propagandas e palestras.

No Brasil, não há uma associação ou empresa responsável pela coleta das baterias de NiCd, que centralize esforços não apenas para a coleta, mas também para a informação da população. Esta coleta ficou restrita à iniciativa das empresas importadoras e é feita de forma dispersa. Não há um órgão público, associação ou empresa encarregada da coleta destes resíduos. A população em geral não está ciente nem da resolução, com força de lei, que obriga a devolução de alguns tipos de pilhas, baterias e

acumuladores e nem se possui algum dos tipos de acumuladores que não podem ser dispostos juntamente com o lixo doméstico.

A resolução nº 257 do Conama, que regulamenta o descarte de pilhas e baterias, não estabelece metas específicas para a coleta das pilhas e baterias que precisam ser coletadas, como acontece na Europa. Isso faz com que o esforço para a coleta não seja tão eficiente e deixa a resolução mais branda.

Nota-se uma contradição na atuação do Conama quando se compara a resolução nº 257 com a resolução nº 258, que regulamenta o descarte de pneus. Esta resolução (nº 258) tem um caráter bem mais rígido e são definidas metas bastante específicas para a coleta e reciclagem de pneus baseada na venda do produto. Enquanto que no caso de pilhas e baterias, nenhuma meta é estabelecida.

Em geral, as empresas importadoras de baterias de NiCd apenas recebem a bateria usada, caso o cidadão a devolva, e somente a aceitam quando é da mesma marca, ficando a cargo do cidadão “descobrir” como devolve-la, quando isso é possível. Não há uma campanha de conscientização que informe e incentive as pessoas a encaminharem suas baterias esgotadas para as Assistências Técnicas da marca da bateria utilizada.

No caso de baterias de telefone celular, as empresas que vendem os telefones celulares simplesmente estão tirando do mercado as baterias de NiCd, por exemplo, hoje não se compra mais um telefone celular novo que venha com bateria de NiCd.

As baterias de telefone celular foram as mais evidenciadas, pois toda pessoa que tem um destes aparelhos sabe que tem que recarregar periodicamente e até eventualmente trocar a bateria. Entretanto, existem outros produtos eletro-eletrônicos podem conter baterias de NiCd em seu interior, como brinquedos, luzes de emergência, ferramentas sem fio, telefones sem fio, filmadoras, notebooks e uma infinidade de equipamentos que usam baterias recarregáveis, e que as pessoas que possuem os possuem não sabem que tipo de bateria está instalado em seu aparelho ou mesmo se há algum tipo de bateria instalada.

As baterias de NiCd de uso doméstico estão sendo substituídas por baterias de NiMH e íons de Li. Como dito anteriormente, estes tipos de bateria, apesar de serem considerados menos agressivos ao meio ambiente, ainda não têm um processo de reciclagem consagrado, como no caso das baterias de NiCd, além de terem um custo mais elevado para o consumidor.

Por outro lado, não existe informação do destino das baterias industriais usadas nos país.

O atual modelo de gestão de baterias no Brasil possui as contradições e falhas apontadas, entretanto não se pode tirar o mérito do Conama na iniciativa, pioneira na América Latina.

Porém, ao contrario do que acontece em outros países, notadamente Estados Unidos e países da Europa, que possuem legislação específica sobre baterias, a legislação nacional não promoveu a reciclagem de nenhum tipo de bateria, nem mesmo as que sofreram maiores restrições (como as de Pb-ácido e de NiCd). Talvez a principal consequência seja o

desaparecimento do mercado das baterias de NiCd usadas para telefonia celular. Todavia essas baterias ainda são usadas em outras aplicações.

Portanto, esse desaparecimento não é diretamente causado por uma iniciativa consciente de evitar a poluição e contaminação com metais pesados, mas apenas uma estratégia para contornar a resolução.

O banimento do Cd preconizado por algumas diretivas europeias aparentemente está cada dia mais longe de ser viável⁽¹³²⁾. Acrescente-se a isso o fato das baterias de NiCd serem as únicas que possuem processos estabelecidos para a sua reciclagem. Apesar de terem um potencial poluidor maior do que as baterias de NiMH e de íons de lítio, as mesmas tem um Ciclo de Vida mais fechado e, conseqüentemente, podem ser consideradas mais "sustentáveis" que as concorrentes.

Os resultados apresentados neste estudo contribuem para o conhecimento dos aspectos fundamentais da tecnologia envolvida e demonstram que o processo, em todas as suas principais variantes, pode ser implantado no país, independentemente dos fatores de escala e de logística, por ser relativamente simples e versátil com relação à escala.

Acrescente-se ainda a necessidade da adoção de um modelo de crescimento sustentável para o setor de energia. Neste caso, os acumuladores industriais de NiCd ainda são uma das principais alternativas, uma vez que os sistemas mais novos (NiMH e íons de lítio) ainda estão longe de apresentarem as mesmas características de performance.

Portanto, uma das alternativas para se avançar na direção de um *Desenvolvimento Sustentável* neste setor seria a elaboração de metas específicas de reciclagem, tal como acontece atualmente para os pneus

(resolução nº 258), associada a uma estrutura de gerenciamento e promoção da coleta e reciclagem de todos os tipos de baterias, ficando os custos deste sistema embutidos nos produtos.

Tais ações propiciariam não apenas a implementação de sistemas de educação, coleta e reciclagem, mas também o desenvolvimento de novas baterias mais facilmente recicláveis e contendo menores quantidades de metais tóxicos.

6. Conclusões

Para as condições experimentais deste trabalho, os resultados alcançados permitem as seguintes conclusões:

1. A caracterização das baterias de NiCd mostrou que as mesmas possuem os seguintes materiais com potencial de reciclagem:
 - Invólucro plástico que pode ser reciclado diretamente,
 - Aço niquelado do invólucro metálico dos acumuladores e da tela metálica, que serve como base para o eletrodo negativo, que pode ser usado reciclado diretamente em forno elétrico como matéria-prima siderúrgica,
 - Níquel na forma de hidróxido, que pode ser reduzido e aproveitado como elemento de liga,
 - Cobalto, que, se reduzido à sua forma metálica, pode ser aproveitado como elemento de liga,
 - Cádmio na forma de hidróxido e óxido, que pode ser reduzido e aproveitado na fabricação de acumuladores de NiCd ou para eletrodeposição.

2. O material do invólucro plástico, no qual os acumuladores ficam inseridos, pode ser separado dos outros componentes das baterias através moagem em britador de impacto, separação granulométrica e separação magnética. Esta separação evita a perda deste material, que pode ser reciclado por outro processo.

3. Para o tratamento pirometalúrgico dos acumuladores em atmosfera oxidante e a pressão atmosférica, a temperatura de 900°C não é suficiente para promover a remoção do Cd. Já a temperatura de 1450°C foi suficiente para a remoção parcial do Cd da amostra. O cádmio obtido nestas condições está na forma de óxido.
4. A obtenção de material metálico, composto de pó e fragmentos e que contém principalmente ferro, níquel e cobalto, demonstra que não é necessária a adição de redutor. Portanto, o material orgânico existente no interior dos acumuladores age como redutor. Tal fato fica evidente nos ensaios de simulação a vácuo e com nitrogênio.
5. A obtenção de cádmio metálico é possível utilizando nitrogênio de pureza comercial e sem a adição de redutor, uma vez que o material orgânico existente nos acumuladores selados atua como redutor.
6. A recuperação de cádmio, para temperatura de ensaio acima de 900°C, é maior que 99,9% para os processos estudados (a vácuo, com atmosfera de nitrogênio e com atmosfera de nitrogênio e adição de redutor).
7. Para temperaturas acima de 900°C, a velocidade de eliminação do cádmio é pouco afetada pelo aumento da temperatura. Ao contrário, para temperaturas abaixo de 900°C, o tempo para a eliminação do cádmio aumenta significativamente com a diminuição da temperatura.

8. É possível a obtenção um material metálico composto de pó e fragmentos (material que ficou no cadinho ao final dos tratamentos pirometalúrgicos) com menos de 100ppm de contaminação de cádmio.
9. O material metálico que ficou no cadinho pode ser separado em duas frações. Uma fração de tamanho acima de 2,38mm composta de aço proveniente do invólucro metálico dos acumuladores e da tela que serve com base para os eletrodos. E outra fração de tamanho inferior a 2,38mm, possível de ser briquetada, com composição aproximada de Ni-20% Co.
10. O cádmio recuperado tem pureza superior a 99,95%, tendo como principal contaminante o zinco.
11. O tempo de processamento para se obter menos do que 100ppm de cádmio no material que ficou no cadinho foi de 2h, bastante inferior aos tempos de processamento dos principais processos industriais.

Referências Bibliográficas

1. FONTOURA, C. Bateria usada vira problema para donos de celular. **O Estado de São Paulo**, 24 ago. 1998.
2. MELLO, S. Pilhas e Baterias. Indústria terá de oferecer opções para descarte. **Saneamento Ambiental**, v.61, p.30-31, nov./dez., 1999.
3. VON STURM, F. Secondary Batteries – Nickel-Cadmium Battery. In: **Comprehensive Treatise of Electrochemistry**, v. 3, 1981. p.385-405.
4. ADAMS, P.A.; AMOS, C.K. Batteries. In: LORD, H.F. **The McGraw-Hill Recycling handbook**, New York, McGraw-Hill Inc., 1993. p.19.1-19.32
5. REZENDE, R. Não encha o latão. **O Estado de São Paulo**, 18 nov., 2000.
6. REIDLER, N.M.V.L. **Resíduos gerados por pilhas e baterias usadas: uma avaliação da situação brasileira 1999-2001**. São Paulo, 2002. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, p.159-165.
7. LLEWELLYN, T.O. Cadmium – Material Flow. **United States Department of the Interior – Bureau of Mines**, Information Circular/1994 n° 9380.
8. Il Cadmio: Proprietà ed Applicazioni. **Metallurgia Italiana**, v.82, n.1, 1990. p.75-77.
9. PLACHY, J. Cadmium. In: **U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries**, jan., 2001. Disponível na internet: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cadmium/140301.pdf> (mar. 15, 2001)
10. COOK, M.E. Kadmium – Produktion, Eigenschaften, Aussichten. **Metall**, v.45, n.mar., 1991. p.278-281.
11. KUCK, P.H. Cadmium. In: **U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries**, fev., 1997. Disponível na internet: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cadmium/140397.pdf> (abr. 22, 2002).
12. GOERING, P. L.; WAALKES, M. P.; KLAASSEN. Toxicology of Cadmium. In: GOYER, R. A.; CHERIAN, M. G. **Toxicology of Metals – Biochemical Aspects**, Alemanha, Spring-Verlag, 1995. p.189-191.
13. VATHER, M. BERGLUND, M.; AKESSON, A.; LINDÉN, C. Metals and Women's Health. **Environmental Research, Section A**, v.88, 2002. p.145-155.

14. KASUYA, M. Recent epidemiological studies on itai-itai disease as a chronic cadmium poisoning in Japan. **Water Science and Technology**, v.42, n.7-8, 2000. p.147-154.
15. KUCK, P.H Nickel In: **U.S. Geological Survey Metal Prices in the United States through 1998**. p.91-97.
16. KUCK, P.H Nickel In: **U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries**. Fev. 2000. p.116-117.
17. EURO- page: technical specifications of the EURO-coins. Disponível na Internet: <http://www.euro.nl> (Jan. 4, 2002).
18. NOVELLI, E.L.B.; HERNANDES, R.T.; NOVELLI FILHO, J.L.B.V.; BARBOSA, L.L. Differential/Combined effect of water contamination with cadmium and nickel on tissues of rats. **Environmental Pollution**, v.103, 1998. p. 295-300.
19. FERREIRA, A.B.H. **Dicionário Aurélio Básico da Língua Portuguesa**. Rio de Janeiro, Nova Fronteira, 1988.
20. WEISZFLOG, W. **Michaelis Moderno Dicionário da Língua Portuguesa**. São Paulo, Melhoramentos, 1998.
21. DELL, R.M. Batteries: fifty years of materials development. **Solid State Ionics**, v.134, 2000. p. 139-158.
22. The EPBA two step plan. (Online). Disponível na Internet: <http://www.styrax.com/demons/EPBA-Europe/Resources/EPBAInitiatives/plan.pdf> (dez. 30, 2001) .
23. PUTOIS, F. Market for nickel-cadmium batteries. **Journal of Power Sources**, v.57, 1995. p.67-70.
24. PLACHY, J. Cadmium, In: **US Geological Survey, Mineral Commodity Summaries**, Fev. 2000. (Online). Disponível na Internet: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cadmium/140300.pdf> (dez. 30, 2001).
25. Choice of Battery Chemistries. (Online). Disponível na Internet: <http://www.cadex.com/html/chemstry.htm> (abr. 22, 1999).
26. EPBA Position on the proposed ban on cadmium. Nov. 2000. (Online). Disponível na Internet: http://www.styrax.com/demons/EPBA-Europe/Resources/EPBAPositionPapers/nicd_final_09112000.pdf (dez. 30, 2001).
27. BUCHMAN, I. When was the battery invented? . (Online). Disponível na Internet: http://www.cadex.com/download/NA_BatteryHistory.pdf (dez. 30, 2001).

28. MACDONALD, D. D.; CHALLINGSWORTH M. L. Thermodynamics of Nickel – Cadmium and Nickel – Hydrogen Batteries. **J. Electrochem. Soc.**, v.140, n.3, 1993. p.606-609.
29. KIEHNE, H. A. et al. **Portable Batteries**. Hannover, Expert-Verlag, 1988, p.28-32.
30. BERNDT, D. Maintenance-free batteries: Lead-Acid, Nickel/Cadmium, Nickel/Metal Hydride. In: **A Handbook of Battery Technology**. 2ª ed. Research Studied Press Ltd., John Wiley & Sons Inc., 1997. p.174-212.
31. GRANT, J.C., Nickel-Cadmium Battery. In: **Application Engineering Handbook**. General Electric Company, Publication Number GET-3148A, p. 2-1 – 2-14.32. PONS, C; NOGUEIRA, CA; DALRYMPLE, I; RODRIGUES, F; DELMAS, F; MARGARIDO, F; PENA, M. Development of a Hydrometallurgical Process for the Recycling of Metals from Nickel-Cadmium Batteries and other similar Wastes. In: **THIRD ASM INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE RECYCLING OF METALS, Anais**. 11-13 de junho de 1997. Barcelona, Espanha. ASM International Europe (Belgium), 1997. p. 487-498.
33. SCHOLEFIELD, R. NiCd battery training script. (Online). Disponível na Internet: <http://www.azstarnet.com/~ludwing/NiCd.htm> (abr. 22, 1999).
34. BENNET, P.D., BULLOCK, K.R., FIORINO, M.E. Aqueous rechargeable batteries: The old and the state-of-the-art. **The Electrochemical Society Interface**, Winter, 1995. p.26-30.
35. ELUMALAI, P.; VASAN, H.N.; MUNICHANDRAIAH, N. Electrochemical studies of cobalt hydroxide – an additive for nickel electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 93, 2001. p 201-208.
36. BESENHARD, J. O. **Handbook of Battery Materials**. Wiley-VCH, New York, 1999. p.283-285.
37. KIRK, R.E., OTHMER, D.F. Batteries, **Encyclopedia of Chemical Technology**, v.3, 1984. p.963-1079.
38. BECK, F., RÜETSCHI, P. Rechargeable batteries with aqueous electrolytes, **Electrochimica Acta**, n.45, 2000. p.2467–2482.
39. Toshiba Battery Company S.A, Sealed-Type Nickel-Metal-Hydride Batteries, Original Equipment Manufacturer, (Online). Disponível na Internet: http://www.tbcl.co.jp/tb_e/ni_const.htm (nov. 01, 2002).
40. LUPI, C., PILONE, D., CANNAVALE, G., PESCELELLI, A. Metal recovery from NiMH batteries In: **TMS Annual Meeting 2000**, Nashville, Tennessee, 12-16 de março de 2000. p.257-270.
41. GENG, M., NORTHWOOD, D.O. The characteristics of the negative electrode of a nickel metal hydride cell. **Int. J. Hydrogen Energy**, v.21 n.10, 1996. p.887-890.

42. YOSHIDA, T., ONO, H. & SHIRAI, R. Recycling of used NiMH rechargeable batteries, In: 3rd INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, **Anais**. 12-15 de novembro de 1995, Point Clear, Alabama, EUA. Minerals, Metals and Materials Society/AIME, 1995. p. 145-152.
43. ENDO, M.; KIM, C.; NISHIMURA, K.; FUJINO, T.; MIYASHITA, K. Recent development of carbon materials for Li ion batteries, **Carbon**, v.38, n.2, 2000. p.183-197.
44. VICENT, C. A. **Recent developments in battery technology**. Disponível na Internet: <http://ci.mond.org/9618/961815.html> (jan. 4, 2002).
45. QUNWEI, W., WENQUAN, L., JAI, P. Characterization of a commercial size Li-ion cell with a reference electrode, **Journal of Power Sources**, v.88, n.2, Jun. 2000. p.237-242.
46. IWAKURA, C.; FUKUMOTO, Y.; INOUE, H.; OHASHI S.; KOBAYASHI, S.; TADA H.; ABE, M. Electrochemical characterization of various metal foils as a current collector of positive electrode for rechargeable lithium batteries, **Journal of Power Sources**, v.68, n.2, out. 1997. p.301-303.
47. CHEN, J. M.; YAO, C. Y.; SHEU, S. P.; CHIOU, Y. C.; SHIH, H. C. The study of carbon half-cell voltage in lithium-ion secondary batteries, **Journal of Power Sources**, v.68, n.2, out. 1997. p.242-244.
48. OBER, J.A. Lithium In: **US Geological Survey, Mineral Commodity Summaries**, Fev. 2000. p.100-101. (Online). Disponível na Internet: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/450301.pdf> (out. 28, 2000).
49. SHEED, K.B. Cobalt In: **US Geological Survey, Mineral Commodity Summaries**, Fev. 2000. p.52-53. (Online). Disponível na Internet: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cobalt/210300.pdf> (out. 28, 2000).
50. LINDEN, D. **Handbook of batteries**. McGraw-Hill New York, 1995. p. 32.1-32.11.
51. MARCHETTO, R.I. A reciclagem do chumbo no Brasil. In: SEMINARIO DE RECICLAGEM DE METAIS NÃO-FERROSOS, 19 de outubro de 2000. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM), São Paulo. 2000. p.15-32.
52. SERRÃO, A.G.; MELHEM, D. Present Overview on Lead Recycling in Brasil. In: ENVIRONMENTALLY FRIENDLY LEAD AND ZINC – THE CHALLENGE OF THE MILLENNIUM, ILZSG's 7TH INTERNATIONAL RECYCLING CONFERENCE. Toronto, Canadá, maio de 1998. p. 35-40.

53. STONE, H. Effects of Amendments to the Basel Convention on battery recycling. **Journal of Power Sources**, v.78, 1999. p.251-255.
54. AHMED, F. The battery recycling loop: a European perspective. **Journal of Power Sources**, v.59, 1996. p. 107-111.
55. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY Product Stewardship – International Initiatives for batteries (Online). Disponível na Internet: <http://www.epa.gov/epaoswer/non-hw/reduce/epr/products/bintern.html> (ago. 03, 2002).
56. Waste Watch Information Sheet: Battery Recycling (Online). Disponível na Internet: <http://www.wastewatch.org.uk/informtn/batteries.htm> (ago. 03, 2002).
57. FISHBEIN, B. Industry Program to Collect Nickel-Cadmium (Ni-Cd) Batteries. (Online). Disponível na Internet: <http://www.informinc.org/battery.html> (ago. 03, 2002).
58. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Implementation of the Mercury-Containing and Rechargeable Battery Management Act (Online). Disponível na Internet: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/recycle/battery.txt> (ago. 03, 2002).
59. COX, A., FRAY, D.J. Recycling of cadmium from domestic, sealed NiCd battery waste by use of chlorination. **Trans. Instn. Min. Metall** (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall), v.108, set.-dez. 1999. p.C153-C158
60. VALIANTE, U. Batteries not included **Hazardous Materials Management**, jan. 1999. (Online) Disponível na Internet: <http://www.hazmatmag.com> (nov. 30, 2001).
61. FRENAY, J.; FERON, S. Domestic Battery Recycling in Western Europe. In: SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM IN RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, v.2, 1990. **Anais**. The Minerals, Metals & Materials Society, 1990. p. 639-647.
62. HOLT, G., HORN, G. Recycling of nickel-cadmium batteries by physical processing: experimental studies on both large and small batteries. In: **Recycling of metalliferous materials**, Birmingham, 1990. p.93-102.
63. HORN, G., HOLT, G. The recycling of nickel-cadmium batteries – experimental studies. In: 6th INTERNATIONAL CADMIUM CONFERENCE, Paris, França, 19-21 de abril de 1989. **Anais**, Cadmium Association (UK), 1989. p.164-168.
64. INTER-RECYCLING AG, Kussnacht, Suíça. ALAVI, K; SALAMI, B. **Method for the disposal of nickel-cadmium or nickel-hydride cells**, Patente estadunidense nº: US 5377920 Jan. 03, 1995.

65. XUE, Z.; HUA, Z.; YAO, N.; CHEN, S.. Separation and recovery of nickel and cadmium from spent Cd-Ni storage batteries and their process wastes. **Separation science and technology**, v.27, n.2, 1992. p.213-221.
66. LYMAN, J.W., PALMER, G.R. Recycling of nickel-metal hydride battery alloys. In: 1994 TMS ANNUAL MEETING, 1994. **Anais**, San Francisco, Califórnia, EUA. 27 de fevereiro a 3 de março de 1994. The Minerals, Metals & Materials Society. 1994. p.557-573.
67. CONTESTABILE, M., PANERO, S., SCROSATI, B. A laboratory-scale lithium battery recycling process. **Journal of Power Sources**, v.83, 1999. p.75-78.
68. CERRUTI, C., CURUTCHET, G., DONATI, E. Bio-dissolution of spent nickel-cadmium batteries using *Thiobacillus ferrooxidans*. **Journal of Biotechnology**, v.62, 1998. p.209-219.
69. NOGUEIRA, C.A., DELMAS, F. New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni-Cd batteries by solvent extraction. **Hydrometallurgy**, v.52, 1999. p.267-287
70. NEDERLANDS ORGANISATIE VOOR TOEGEPAST-NATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK TNO, Delft, Holanda. VAN ERKEL, J. **Recovery of Cd and Ni from batteries**, Patente estadunidense nº: US 5407463. 18 de abril de 1992.
71. HURD, D.J., MUCHNIK, D.M., SCHEDLER, T.M. **Recycling of Consumer Dry Cell Batteries – Pollution Technology Review**, n.213. Notes Data Corporation, New Jersey, USA, 1993. p.210-243.
72. DE OLIVEIRA, D.C., ESPINOSA, D.C.R., TENÓRIO, J.A.S. Study of Hg removal and Zn recovery from spent dry batteries. In: TMS ANNUAL MEETING 2001, NEW ORLEANS, LOUISIANA, EUA. **Anais**. 11-15 de fevereiro de 2001. TMS, Warrendale, 2001. p.167-171
73. MASAMOTO S.; JUNICHIRO T.; HISASHI G.; MASAHARU O. Recovery of cadmium from small sealed Ni/Cd batteries. In: 1993 TMS ANNUAL MEETING, 1993. **Anais**. TMS, Warrendale, 1993. p.815-818
74. EVEREDAY BATTERY COMPANY, INC, St. Louis, MO, EUA. DELISLE, R.J., MARTIN, H.E., WILKERSON, A. **Device and process for the recovery of cadmium and nickel**, Patente estadunidense nº: US 5437705. 01 de agosto de 1995.
75. SAB NIFE AB, Landskrona, Suécia. MELIN, A.L., SVENSSON, V.H. **Process for the recovery of metals from the scrap from nickel-cadmium electric storage batteries**, Patente estadunidense nº: US 4401463. 30 de agosto de 1983
76. FRENAY, J.; ANCIA, PH.; PRESCHIA, M. **Minerallurgical and Metallurgical Processes for the Recycling of Used Domestic**

- Baterias**, In: SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON RECYCLING OF METALS, 1994. **Anais**. ASM, p.13-20.
77. JORDI, H. A Financing System for Battery Recycling in Switzerland, **Journal of Power Sources**, v.57, 1995. p.51-53.
78. AMMANN, P. Economic Considerations of battery recycling based on Recytec process, **Journal of Power Sources**, v.57, 1995. p.41-44.
79. SCHWEERS, M.E.; ONUSKA, J.C. ; HANEWALD, R.K.; A pirometallurgical process for recycling cadmium containing batteries. In: HMC-SOUTH '92, **Anais**. New Orleans, 1992, p.333-335.
80. ANULF, T, SAB NIFE recycling concept for nickel-cadmium batteries – an industrialized and environmentally safe process, In: 6th INTERNATIONAL CADMIUM CONFERENCE. 1990. **Anais**, Cadmium Association (UK), 1990. p.161-163.
81. HANEWALD, R. H.: SCHWEYER, L, DOUGLAS; HOFFMAN M.D. High Temperature Recovery and Reuse of Specialty Steel Pickling Materials and Refractories at INMETCO. In: ELECTRIC FURNACE CONFERENCE, **Anais**. Toronto, Canadá. 12-15 de novembro de 1991. Iron and Steel Society, Inc., 1992. p.141-146.
82. 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**, nov., 1992, p.169-173.
83. EGOICHEAGA-GARCIA, B. Developing The Waelz Process: Some New Possibilities For The Preparations of The Load in The Waelz Process and Ultradepletion of The Volatile Fraction Obtained in This Process. In: THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE RECYCLING OF METALS, 1997. **Anais**. ASM, 1997. p.387-402.
84. 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. In: ELECTRIC FURNACE CONFERENCE 1992. **Anais**. Atlanta, Geórgia, EUA. 10-13 de novembro de 1992. Iron and Steel Society, Inc., 1992. p.145-157.
85. ALD Vacuum Technologies AG. Vacuum Thermal Recycling of Spent Batteries. **ALD Vacuum Technologies Technical Information**, mar., 2001.
86. DAVID, J. Nickel-cadmium battery recycling evolution in Europe. **Journal of Power Sources**, v.57, 1995. p.71-73.

87. INMETCO - About INMETCO. Disponível na Internet:
<http://www.inmetco.com/about.htm>. (jul. 25, 2002).
88. HANEWALD, R.H.; MUNSON, D.L.; SCHWEYER, D.L. Processing EAF Dusts and Other Nickel-Chromium Waste Materials Pyrometallurgically at INMETCO. **Minerals and Materials Processing**, v.11, 1992. p.169-173.
89. KOHL, J. Recycling of Steel Mill Wastes. **Metallurgical Plant and Technology International**, v.15, n.6, 1992. p.98-102.
90. BAUER, K.H. et al. Recycling of Iron and Steelworks Wastes Using the INMETCO Direct Reduction Process. **Metallurgical Plant and Technology International**, v.13 n.4, 1990. p.74-87.
91. KALTENHAUSER, R. Recycling Furnace Dust. **Iron and Steelmaker**, v.3, 1987. p.23-26.
92. HANEWALD, R.H., DOMBROWSKI, D.E. Recovery of Metals from Steel Wastes and Production of DRI by the INMETCO Process. **Iron and steel Engineer**, v.3, 1985. p.62-67.
93. GRANT, R.T.; PARGETER, J.K.; MACDOUGALL, J.A. The INMETCO Process for Waste Oxides and Iron Ores. **Metallurgical Plant and Technology International**, v.4, 1983. p.20-25.
94. INMETCO - Battery Recycling at INMETCO. Disponível na Internet:
<http://www.inmetco.com/batt.htm> (jul. 25, 2002).
95. INMETCO – Photo Gallery. Disponível na Internet:
<http://www.inmetco.com/photo.htm> (jul. 25, 2002).
96. LANKEY, R. **Materials management and recycling for nickel-cadmium batteries**. Pittsburgh, EUA. 1998. Tese (Doutorado) – Department of Civil and Environmental Engineering, Carnegie Mellon University.
97. SOJKA, R. Innovative Recycling Technologies for Rechargeable Batteries. In: 4th INTERNATIONAL BATTERY RECYCLING CONGRESS. **Anais**. Hamburg, Alemanha. 1 –3 de julho, 1998.
98. S.N.A.M. Disponível na Internet: <http://www.snam.com/uk-team.htm> (out 23, 2002).
99. ESPINOSA, D.C.R.; TENÓRIO, J.A.S. Recovery of Ni-based alloys from spent NiMH batteries. **Journal of Power Sources**, v.108, 2002. p.70–73.
100. LUPI, C.; PILONE, D. Ni-MH spent batteries: a raw material to produce Ni-Co alloys. **Waste Management**, v. 22, 2002. p. 871-874.
101. ZHANG, P.; YOKOYAMA, T.; ITABASHI, O.; WAKUI, Y.; SUZUKI, T.M.; INOUE, K. Recovery of Metal Values from Spent Nickel–Metal

- Hydride Rechargeable Batteries. **Journal of Power Sources**, v.77, n.2, 1999. p.116-122.
102. ZHANG, P.; YOKOYAMA, T.; ITABASHI, O.; WAKUI, Y.; SUZUKI, T.M.; INOUE, K. **Hydrometallurgy**. v.50,n.1, 1998. p.61-75.
103. LAIN, M. Recycling of Lithium Ion Cells and Batteries. **Journal of Power Sources**. v.97, 2002. p.736-738.
104. ZHANG, P.; YOKOYAMA, T.; ITABASHI, O.; SUZUKI, T. M.; INOUE, K. Hydrometallurgical Process for Process for Recovery of Metal Values from Spent Lithium-ion Secondary Batteries. **Hydrometallurgy**, v.47, 1988. p.259-271.
105. CONTESTABLE, M., PANERO, S.; SCROSATI, B. A Laboratory Scale Lithium-Ion Battery Recycling Process. **Journal of Power Sources**, v.92, 2001. p.65-69.
106. BURRI, R.; WEBER, A. The Wimmis project. **Journal of Power Sources**, v.57, 1995. p. 31-35.
107. KREBS, A. Batrec Industry. In: 5th INTERNATIONAL BATTERY RECYCLING CONGRESS – BATTERY-RECYCLING '99. **Anais**. Deauville, França, 27-29 de setembro, 1999.
108. KREBS, A. Recycling of household batteries and heavy metal containing wastes In: REWAS '99: GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY. **Anais**. San Sebastain, Espanha, 5-9 de setembro de 1999. v II. p. 1109-1116.
109. WRONA, L.M. Pollution Prevention in the Steel Industry-Toward a Zero Waste Plant. **Iron and Steel Engineer**, v.74, n.7, 1997. p.9-63.
110. STROHMEIER, G.; BONESTELL, J.E. Steelworks Residues and the WAEZ Kiln Treatment of Electric Arc Furnace Dust. **Iron and Steel Engineer**, v.73, n.4, 1996. p.87-90.
111. MCMANUS, C.J. Integrated Steel Producers Race the Recycling Clock. **Iron and Steel Engineer**, v.73, n.1, 1996. p.50-52.
112. TSUNAYAMA, N.TAKEWAKI, M.;YASUKAWA, M. Production of Zinc Oxide for Zinc Smelting Process From EAF Dust at Shisaka Works. In: WORLD SYMPOSIUM ON METALLURGY AND ENVIRONMENTAL CONTROL, Anaheim, 1990. LEAD-ZINC'90. **Anais**. TMS, Warrendale, p.465-476.
113. KOLA, R. Processing of Steelworks Wastes. In: World SYMPOSIUM ON METALLURGY AND ENVIRONMENTAL CONTROL, Anaheim, 1990. LEAD-ZINC'90. **Anais**. TMS, Warrendale, p.453-464.
114. MACZEK, H.; KOLA, R. Recovery of Zinc and Lead From Electric-Furnace Steelmaking Dust at Berzelius. **Journal of Metals**, v.32, n.1, 1980. p.53-58.

115. JAMES, S.E. Recycling Lead Cadmium, as Well as Zinc, From EAF Dust. In: WORLD SYMPOSIUM ON METALLURGY AND ENVIRONMENTAL CONTROL, Anaheim, EUA, 1990. LEAD-ZINC'90. **Anais**. TMS, Warrendale, p.477-495.
116. FRÖHLIC, S.; SEWING, D. The BATENUS process for recycling mixed battery waste. **Journal of Power Sources**, v.57, 1995. p. 27-30.
117. LINDERMANN, W.; DOMBROWSKY, C.H.; SEWING, D.; MULLER, M.; ENGEL, S.; JOPPIEN, R. The BATENUS process for recycling battery waste. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON IMPURITY CONTROL AND DISPOSAL IN HYDROMETALLURGICAL PROCESSES. **Anais**. Toronto, Canadá, 21-24 de agosto de 1994. p. 197-204.
118. Números da Indústria Brasileira de Alumínio – Reciclagem. Disponível na Internet:
http://www.abal.org.br/numeros/index.cfm?frame=numeros_reciclagem (set 20, 2001).
119. KUBASCHEWSKI, O.; ALCOCK, C.b. **Metallurgical Thermochemistry**. 5 ed. Oxford, New York. Pergamon Press. 1979. p. 211-240.
120. MITSUI MINING & SMELTING COMPANY, LTD, Tokyo, Japão. GUNJISHIMA, H., TANAKA, J., ONOUE, M. **Method for processing used battery**. Patente estadunidense nº US 5199975. 6 de abril de 1993.
121. KUBASCHEWSKI, O.; ALCOCK, C. B. **Metallurgical Thermochemistry**, 5ª edição, Oxford, Pergamon Press, 1979. p.336.
122. JANS, J.; WEISS W. Injection de Déchets de Matières Plastiques au Haut-Fourneau de Stahlwerke Bremem. **Lê Revue de Metalurgie-CTI**, out. 1995. p.1220-1226.
123. NOLASCO SOBRINHO, P.J.; VIEIRA, C.B.; TENÓRIO, J.A.S.; ASSIS, P.S. Some Thoughts About Injection of Plastics into Blast Furnace. In: ICARISM-99 INTERNATIONAL CONFERENCE ON ALTERNATIVE ROUTES OF IRON AND STEELMAKING. **Anais**. 15-17 de setembro de 1999, Perth, Austrália, 1999. p. 241-242.
124. ASANUMA, M., ARIYAMA, T., SATO, M., MURAI, R., NONAKA, T., OKUCHI, I., TSUKIJI, H.; NEMOTO, K. Development of Waste Plastics Injection Process in Blast Furnace. **ISIJ International**, v.40, n.3, 2000. p.244-251
125. ESPINOSA, D.C.R.; OLIVEIRA, D.C.TENORIO, J.A.S. **Introdução aos processos de reciclagem de pilhas e baterias**. In: SEMINARIO DE RECICLAGEM DE METAIS NÃO-FERROSOS, 19 de outubro de 2000. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM), São Paulo. 2000. p. 121-137.

126. Diário Oficial do Estado de São Paulo 108(97), 23 de maio de 1998, pp 30-31.
127. SMEETS, A.A.J.; FRAY, D.J. Extraction of lithium by vacuum thermal reduction with aluminum and silicon. **Trans. Instn. Min. Metall** (Sect.C: Mineral Process. Extr. Metall.), v.100, Jan-Apr, 1991. p.C42-C54.
128. RAUSCH, S. Sorting of spent batteries by a fast X-ray technique in the SORBAREC-process. In: 4th INTERNATIONAL BATTERY RECYCLING CONGRESS. **Anais**. Hamburg, Alemanha. 1 –3 de julho, 1998.
129. SATTER, H.P. See the label – know the type: A new sorting technique for spent batteries. In: 4th INTERNATIONAL BATTERY RECYCLING CONGRESS. **Anais**. Hamburg, Alemanha. 1 –3 de julho, 1998.
130. WATSON, N. Post consumer battery sorting: A review of the high speed sorting process in the Netherlands. In: 5th INTERNATIONAL BATTERY RECYCLING CONGRESS. **Anais**. Deauville, França. 27-29 de setembro de 1999.
131. STEVENS, C.; WRIGHT, J.; Disposal of spent batteries. **Chemistry and Industry**, v. 5. Julho de 1980. p. 527-529.
132. LETSRECYCLE.COM Battery Recycling (Online). Disponível na Internet: <http://www.letsrecycle.com/legislation/batteries.htm> (out. 11, 2002).