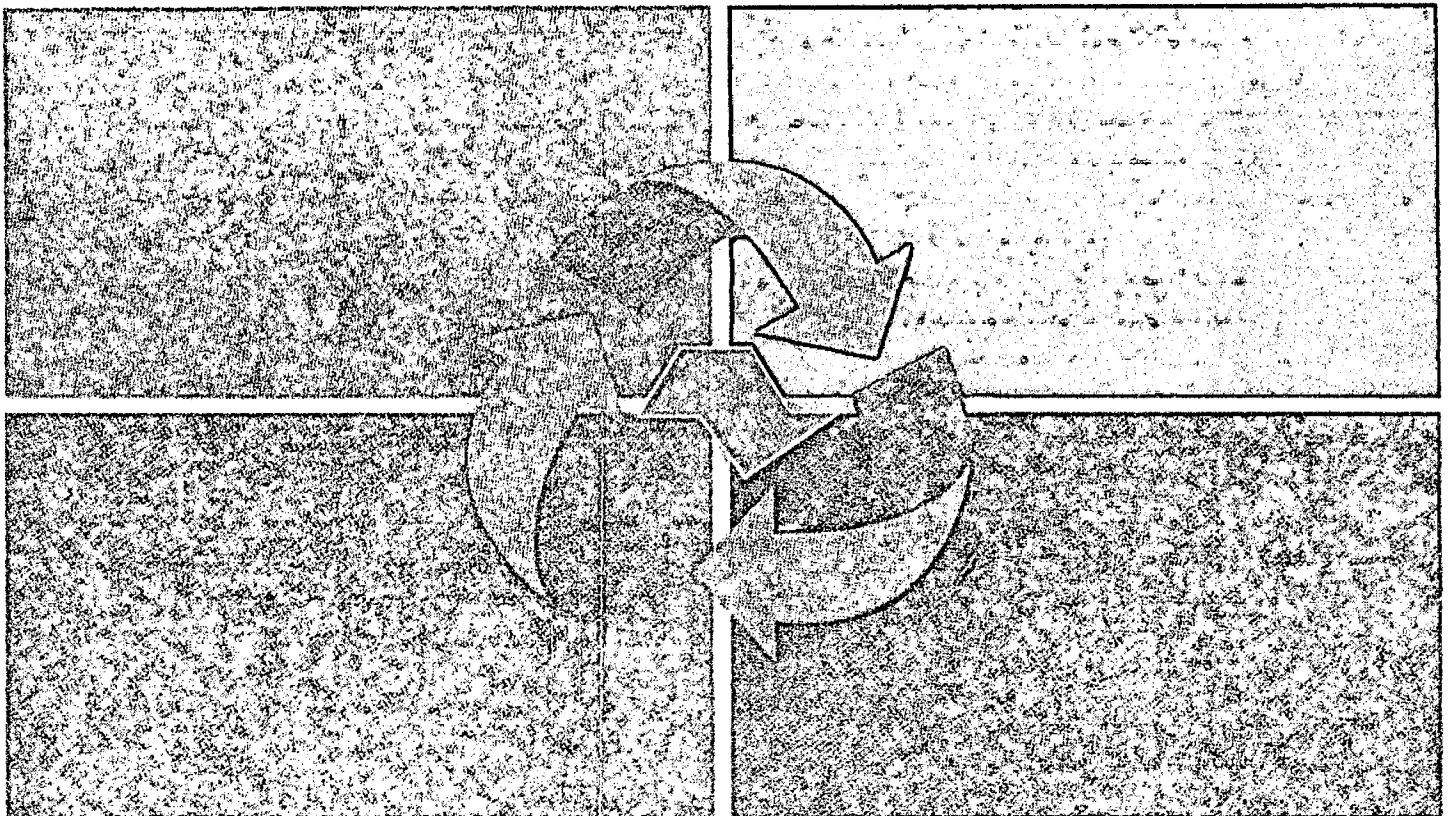


Iº Fórum das Universidades Públicas Paulistas

CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS



USP

unesp



UNICAMP

UFPAZ

9905

IPT

ipen

*Temas
cópia do CD.*

ANAIS de trabalhos completos

18 a 20 de Maio de 2003

Hotel Fazenda Fonte Colina Verde - São Pedro - S.P. 9905

Realização: **ICTR** Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE VALORES EM BATERIAS RECARREGÁVEIS EXAURIDAS

Fátima Maria Sequeira de Carvalho – Doutora - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - fatimamc@net.ipen.br

Denise Alves Fungaro - Doutora – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Edgar Ferrari da Cunha – Mestre - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Alcídio Abrão - Doutor – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Luciano Ferroni Gomes – Bolsista CAPES Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Débora Beatriz Fernandes – Iniciação Científica - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

RESUMO

Devido à crescente preocupação em relação ao tema de preservação do meio ambiente junto à sociedade, o Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA, teve aprovada uma resolução, que trata do problema de pilhas e baterias, entre outros referentes aos resíduos sólidos. Esta resolução proíbe o descarte do produto tanto a céu aberto como em praias, rios, redes de água pluviais e de esgotos. É ainda vedada a queima do produto ao ar livre ou em instalações impróprias. É, portanto, de responsabilidade imediata a pesquisa para o tratamento dos diversos resíduos gerados e a condução de posturas para o estabelecimento de projetos neste contexto em centros de pesquisas. Este trabalho apresenta o desenvolvimento, no IPEN, de um processo viável para a recuperação e reciclagem dos elementos constituintes de baterias de Ni-Cd exauridas, com vista à conservação do meio ambiente. O processo abrange desde a etapa de abertura das baterias até a purificação final de seus principais constituintes. Realiza-se a recuperação dos elementos por lixiviação com ácido e utilizando-se diferentes processos de separação como troca iônica e precipitação seletiva. As baterias são serradas nas partes laterais e lixiviadas, em meio clorídrico, inclusive com o casulo plástico. Em seguida filtra-se para a recuperação dos materiais que não se dissolveram, como o material plástico e algum papel. A solução resultante é transformada em meio adequado para passagem em uma resina aniônica onde se retém o zinco e o cádmio. Níquel e ferro que passam no efluente são separados por precipitação seletiva com hidróxido. Os elementos retidos na coluna de troca iônica são eluídos em meio ácido diluído, podendo ser separados, posteriormente, por cementação do níquel em zinco metálico. O processo tem-se demonstrado adequado em nível laboratorial, pretendendo-se, após otimização, aumentar a escala para o nível de bancada.

PALAVRAS-CHAVE: reciclagem; baterias; troca iônica; cádmio; níquel

ABSTRACT

Keeping in mind the growing concern related to the environment preservation by the population, the Conselho Nacional de Meio Ambiente CONAMA, has approved a resolution covering the exhausted batteries, main worrying being the solid waste. This official resolution made prohibitive the disposal of any waste to open sites as beaches, rivers, pluvial network systems and sewages. It is forbidden as well to burn solid waste products into open air or inside inadequate installations. Therefore is immediate responsibility the provision and the research for the treatment of the several residual products and the serious attitude for the establishment of the pertinent projects by the research centers avoiding to pollute the environment by toxic metals. This paper outlines the development of a feasible chemical process for the recovery and recycle of the main metal constituents from the exhausted Ni-Cd batteries, which are detrimental to living systems, envisaging the remediation of the environment. The process initiates with the separation of the battery components and finished with the purification and recovery of the main metals. To accomplish this a leaching process is done with acid and applying separation with ion exchange technique and selective precipitation. The batteries are mechanically cut and the pieces leached with hydrochloric acid, including the plastic container. Next, the solution is separated from the solid parts as plastics and paper. This solution is pre-conditioned adequately and percolated through a column of strong anionic ion exchange resin, zinc and cadmium being selectively retained. Nickel and iron are in the effluent and then recovered by the precipitation of their hydroxides. Zinc and cadmium are eluted from the anionic resins simple washing the column with water and finally nickel is separated by

cementation using metallic zinc. The process was successfully tested in a laboratory scale and the next step will be the work in a bench scale after its optimization.

INTRODUÇÃO

Em junho de 1999 o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) teve aprovada resolução que trata do problema de pilhas e baterias, que tem força de lei e proíbe o lançamento do produto em locais impróprios como praias, rios, redes de água pluviais e de esgoto, além de não permitir a queima ao ar livre ou em instalações inadequadas. A lei que obriga as empresas fabricantes a recolher pilhas e baterias usadas já está em vigor desde julho de 2001, mas a coleta ainda não é significativa. A medida inclui todos os tipos de baterias e pilhas, inclusive as de telefones celulares, de automóveis e de uso médico-hospitalar. O principal objetivo é a minimização de metais pesados no meio ambiente, como cádmio, cromo, zinco, mercúrio e chumbo, que causam graves efeitos sobre o solo e, freqüentemente, sobre os recursos hídricos. Os metais pesados afetam, sobretudo, o sistema nervoso central e os rins e podem causar câncer.

Toneladas de baterias usadas foram jogadas no lixo doméstico nos últimos anos, contaminando o solo dos aterros comuns, especialmente nos grandes centros urbanos do País. Essa contaminação já colocou em risco os lençóis freáticos, em várias regiões do Sudeste. Como já existem mais de 31 milhões de telefones celulares no País e o serviço continua a expandir-se, esse problema brevemente assumirá proporções ainda maiores. Estes números justificam amplamente a adoção de medidas como a reciclagem destas baterias, que deve ser um caminho econômico e efetivo para o gerenciamento ambiental de resíduos perigosos, devendo-se levar em conta, também, o aproveitamento de valores como níquel, cádmio, cobalto, terras raras, etc.

Dependendo da utilização, vários tipos e formas de baterias são encontrados no mercado. O uso de baterias como as de Ni-MH (níquel-hidretos metálicos) tem aumentado ano após ano e chegam a constituir cerca de 50% do mercado total de baterias recarregáveis devido à drástica regulamentação no que diz respeito à utilização do cádmio, mas ainda existem cerca de 20% de baterias Ni-Cd, sendo as restantes as de íons de lítio.

As baterias Ni-Cd fazem parte do grupo das chamadas baterias secundárias, onde o anodo é de cádmio metálico e o catodo de óxido de níquel. São amplamente

usadas em aparelhos eletrônicos e de comunicação, em ferrovias, aviação, sistemas para emergências elétricas e em várias aplicações domésticas. Os riscos para a população de uma deposição inadequada deste tipo de resíduo são os mesmos de qualquer rejeito industrial onde solo e água serão potencialmente poluídos. Os metais pesados presentes na água que irriga plantações, ou na grama ingerida pelos animais chegam, por vias indiretas, ao ser humano e são cumulativos, ou seja, não desaparecem no organismo. O cádmio é considerado um dos metais mais tóxicos e não pode ser descartado indiscriminadamente no meio ambiente. Tem sido associado ao câncer de pulmão e problemas renais em seres humanos. Permanece por vários anos no organismo e pode ser acumulado após anos de exposição, mesmo em taxas diminutas, sendo sua meia-vida biológica estimada em 10 a 30 anos. As concentrações responsáveis por intoxicações em seres humanos são de 40 a 50 mg Cd/m³/h. A dose letal é de aproximadamente 1 g.

As fontes mais comuns de contaminação por cádmio são:

- Respirando ar contaminado, em locais que o manuseiam e em regiões próximas à queima de combustível fóssil ou incineração de lixo doméstico e na inalação da fumaça de cigarro;
- Ingerindo alimentos contaminados com Cd (moluscos, fígado, rins, etc.);
- Bebendo água contaminada.

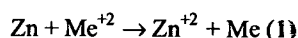
A composição das baterias de Ni-Cd varia, mas geralmente contém de 15-25% de Ni, 12-18% de Cd. Os materiais remanescentes são principalmente aço, plástico e papel, presentes em quantidades variáveis.

Alguns métodos tradicionais para a separação destes elementos em rejeitos industriais já são bastante conhecidos. Um deles é a deposição eletroquímica, onde podem ser usadas somente densidades de correntes muito baixas e sob uma supervisão cuidadosa, pois os potenciais de deposição são próximos. Neste método a eficiência é muito baixa, enquanto o custo de operação é alto devido, inclusive, ao alto consumo de energia elétrica. Outro é o uso da precipitação com sulfeto onde, sob certas condições, o sulfeto de cádmio pode ser precipitado quando se adiciona sulfeto de hidrogênio no rejeito, não ocorrendo precipitação simultânea de níquel. Altas taxas de remoção de cádmio podem ser obtidas por este método. A desvantagem é que, além da alta toxicidade do gás sulfídrico, o CdS não pode ser diretamente reciclado na produção de baterias.

No caso particular da recuperação dos metais de baterias gastas de Ni-Cd, a maioria dos processos citados na literatura é essencialmente sobre um tratamento a seco, o pirometalúrgico^(3, 5, 6), em uso atualmente nas indústrias. Todos estes processos são baseados na recuperação do Cd por destilação ao redor de 900°C e são de fato muito eficientes no que diz respeito ao gerenciamento de resíduos de Ni-Cd, pois são capazes de resolver o principal problema relacionado com o meio ambiente: a liberação do conteúdo de cádmio. Nestas indústrias o cádmio pode, normalmente, ser recuperado na forma de óxido ou metálico.

Alguns processos hidrometalúrgicos já foram desenvolvidos, procurando a viabilidade para aplicação em grande escala envolvendo, principalmente, a extração com solventes. Nogueira e Delmas⁽⁷⁾ fazem uso de uma lixívia com ácido sulfúrico e extração com DEHPA ou Cyanex-272 para a recuperação de cádmio, cobalto e níquel de baterias de Ni-Cd. Bartolozzi et al.⁽¹⁾ desenvolveram um método para a recuperação destes dois metais por eletrodeposição a partir da lixiviação com ácido sulfúrico

Neste trabalho propõem-se a recuperação e possível reciclagem dos elementos constituintes de baterias de Ni-Cd exauridas. Pretende-se o desenvolvimento de um processo que abrange desde a etapa de abertura das baterias até a purificação final de seus principais constituintes, usando algumas operações integradas como troca iônica e precipitação seletiva para a separação dos metais (Cd, Ni, Zn, Fe). Sugere-se ainda o uso do processo denominado de cementação. No processo chamado cementação usa-se a série da força eletromotriz na qual um elemento mais eletropositivo é depositado num elemento mais eletronegativo. Exemplos de usos práticos^(4, 8) são a deposição de cádmio, cobre, níquel, prata, ouro e metais do grupo da platina em zinco metálico. As reações correspondentes podem ser simplificadas na seguinte equação:



Industrialmente a solução final contém ainda zinco dissolvido na forma de seu cátion, Zn^{2+} . O zinco é então reaproveitado sendo recuperado por redução eletrolítica ou então cristalizado como $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. No caso de ser aplicada a cristalização, esta não precisa ser completa. Após a separação dos cristais de sulfato de zinco sobra uma certa concentração deste elemento, a qual tem aplicação na agricultura como tal.

A estratégia utilizada no processo deve tornar possível reaproveitar os reagentes, minimizando a geração de efluentes e o custo.

METODOLOGIA

– Separação dos Casulos Plásticos

Os casulos que recobrem as baterias de celulares são, em geral, de polipropileno ou de plásticos do tipo ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno), ambos materiais de alta rigidez, resistência à tração e flexão. Diferentemente de outros processos, que queimam os plásticos constituintes dos casulos, propõe-se um método onde as baterias são serradas como na figura 1 e os casulos, juntamente com todos os outros componentes, são lixiviados em ácido clorídrico à quente. Próximo ao término da dissolução acrescenta-se uma pequena quantidade de ácido nítrico para garantir a dissolução completa de todos os elementos. Em seguida, realiza-se a filtração, ficando retidos o material plástico e algum papel, como mostrado na figura 2. Esta operação, testada no IPEN, se revelou simples e eficiente, além de proporcionar a posterior reciclagem deste material.

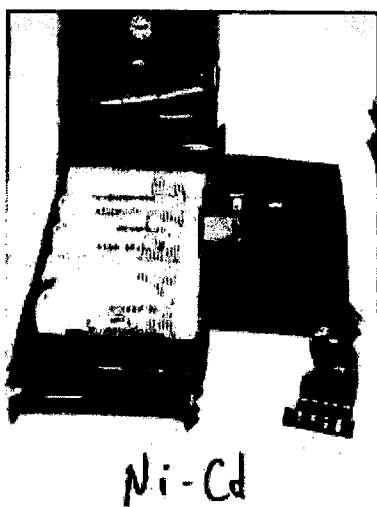


FIG. 1 – Bateria serrada lateralmente

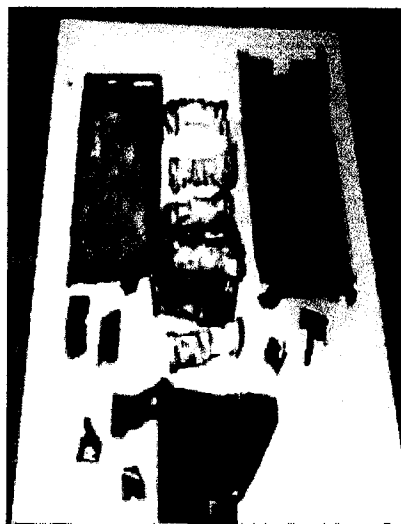


FIG. 2 – Resíduo da lixiviação da bateria

– Processo de tratamento

Após a filtração, seguem-se as etapas de concentração e purificação por meio de troca iônica e precipitação seletiva, onde os principais elementos das baterias são recuperados separadamente. Leva-se a solução resultante da dissolução a pH próximo de 1 e percola-se em uma resina aniônica, onde ficam retidos o zinco e o cádmio. Ao

efluente da resina adiciona-se NH_4OH até precipitação completa do hidróxido de ferro, em pH próximo a 5,5. A solução resultante da filtração do hidróxido de ferro contém todo o níquel presente na bateria.

À coluna contendo o zinco e o cádmio pode-se proceder por dois caminhos diferentes. Em um deles, utilizado neste trabalho, adiciona-se à coluna hidróxido de sódio aproximadamente 1mol L^{-1} , onde se elui o zinco e retém-se o cádmio na forma de hidróxido. Elui-se este hidróxido, em seguida, em meio levemente ácido. Outro modo de operação é o de eluir-se tanto o zinco quanto o cádmio adicionando-se água destilada até a remoção completa dos elementos da coluna e, em seguida, proceder-se ao método da cementação.

– *Controle Analítico*

Usaram-se processos convencionais de gravimetria ou volumetria para a determinação dos elementos em macro quantidades. A necessidade de um método confiável na determinação de elementos traços nos efluentes gerados durante o processo para verificar contaminações e nos que possivelmente venham a ser descartados, é muito importante. A voltametria tem sido usada com sucesso na determinação da maioria dos metais tóxicos em água e efluentes industriais⁽²⁾. Neste trabalho usou-se a voltametria de redissolução anódica onde os metais são depositados no eletrodo e a sua concentração é aumentada pela acumulação na interface eletrodo-solução. Os tempos de deposição para a pré-concentração são relativamente pequenos, geralmente de 30-60 segundos. Após o tempo de pré-concentração no potencial de deposição, o potencial do eletrodo é registrado na direção anódica e nos respectivos potenciais redox os metais depositados são novamente reoxidados ao seu estado iônico e redissolvidos. Os voltamogramas são registrados utilizando-se a polarografia de pulso diferencial, voltametria de onda quadrada ou outra técnica voltamétrica. O valor da corrente de pico é proporcional à concentração do metal que está sendo extraído. Como cada metal tem potencial de pico diferente, vários metais podem ser determinados simultaneamente em um único registro.

reciclagem de valores em baterias recarregáveis descartadas e em outros tipos de efluentes industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - BARTOLOZZI M.; BRACCINE; G.; BONVINI; S., MARCONI P.F., Hydrometallurgical Recovery process for nickel-cadmium spent batteries. *J. Power Sources*, v. 55, p. 247-250, 1995.
- 2 - CARVALHO F.M.S. *Uso da Voltametria na Determinação de Urânio e Elementos Associados em Compostos de Interesse Nuclear*. 1988. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 3 - EVEREADY BATTERY COMPANY INC. R. J. De Lisle; H.E. Martin. *Device and Process for the Recovery of Cadmium and Nickel*. US Patent 45.437.705. Aug. 1, 1995.
- 4 - GOGIA, S.K.; REDDY, B.R.; JENA, S.R.P.; RAY, H.S.; PURI, N.K. Electrolytic recovery of zinc from zinc ash. In: CONF. HYDROTECH 93, INTERACTIVE MEET ON HYDROMETALLURGICAL TECHNIQUES FOR RECOVERY OF NON-FERROUS METALS FROM WASTE AND COMPLEX MATERIALS, October 5-6, 1993, India. *Proceedings Conf. Hydrotech 93*, Bhubanewar, India, 1993, p. 275-277.
- 5 - MITSUI, MINING & COMPANY, LTDA. U.H. Gunjishima; J. Tanaka; M. Onowe. *Method for processing used battery*. US Patent 5.199.975. Apr. 6, 1993.
- 6 - SAB NIFE AB. A.L. Melin; V.H. Syensson. *Process for the Recovery of Metals from the Scrap from Nickel-Cadmium Electric Storage Batteries*. US Patent 4.401.463. Aug. 30, 1983.
- 7 - 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, p. 267-287, 1999.
- 8 - SHAH, V. Solvent extraction in electrowinning of zinc from secondary sources. In: NATIONAL CONFERENCE ON LEAD AND ZINC RECYCLING-TECHNOLOGY AND ENVIRONMENT, December 17-18, 1998, India. *Proceedings National Conference on lead and zinc recycling-technology and environment*, New Delhi, India, 1998.