



RECUPERAÇÃO DE METAIS ATRAVÉS DO PROCESSAMENTO HIDROMETALÚRGICO DE SUCATA DE PILHAS E BATERIAS PÓS-CONSUMO¹

Kellie Provazi de Souza²
Jorge Alberto Soares Tenório³

Resumo

A proposta deste artigo é estudar a separação dos metais de uma amostra composta de uma mistura de vários tipos de baterias usadas que foram descartadas utilizando uma rota hidrometalúrgica com precipitação seletiva. O tratamento para a separação dos metais consiste nas seguintes etapas: desmantelamento manual, moagem, homogeneização, separação magnética, lixiviação ácida e precipitação seletiva com NaOH. Na separação magnética 88,5% de ferro foi extraído do material estudado. Na precipitação seletiva da porção não-magnética nos melhores pHs foram recuperados no precipitado cerca de 30% de chumbo, cromo e cério, 20% de cádmio, 50% de titânio, lantânio e cobre, 40% de níquel, 33% de manganês e mais de 70% do ferro.

Palavras-chave: Reciclagem; Baterias; Precipitação seletiva.

A STUDY OF METALS SEPARATION FROM MIXED TYPES OF BATTERIES USING SELECTIVE PRECIPITATION

Abstract

The purpose of this paper is to study the separation of metals from a sample composed of a mixture of the main types of batteries that were discarded after use using a hydrometallurgical route with selective precipitation. Segregation of the main metals has been investigated using a treatment route consisting of the following steps: manual dismantling, grinding, homogenization, magnetic separation, acid leaching and selective precipitation with NaOH. In magnetic separation 88.5% of iron it was extracted of the studied material. In the selective precipitation of the not-magnetic portion in best pHs they had been recouped in the precipitated about 30% of lead, chromium and cerium, 20% of cadmium, 50% of titanium, lanthanum and copper, 40% of nickel, 33% of manganese and more than 70% of the iron.

Key words: Recycling; Batteries; Selective Precipitation.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Doutora em Materiais, pós-doutoranda da Escola Politécnica de Metalurgia e Materiais da Universidade de São Paulo

³ Doutor em Engenharia Metalúrgica, Professor Titular da Escola Politécnica de Metalurgia e Materiais da Universidade de São Paulo

1 INTRODUÇÃO

Atualmente com o avanço da tecnologia, tem aumentado o número de dispositivos eletro-eletrônicos portáteis como, por exemplo, o notebook, CD-player, walkman, telefones celulares, controles remotos, etc. Assim, a necessidade do uso de pilhas e baterias vem aumentando cada vez mais. As pilhas e baterias mais utilizadas para esses fins são as pilhas alcalinas, pilhas secas, baterias de níquel-cádmio (NiCd), a de níquel hidreto metálico (NiMH) e baterias de íon-Li. A reciclagem das baterias descartadas após o uso e a recuperação dos seus metais é importante porque contribui para a preservação das matérias-primas.

Existem diversos trabalhos que estudam a recuperação de metais de diferentes tipos de pilhas e baterias descartados após o uso por via hidrometalúrgica,⁽¹⁻⁶⁾ porém ainda não existe um único processo para a recuperação desses metais que englobe os principais tipos de pilhas e baterias. O presente estudo visa estabelecer esse processo a fim de facilitar a reciclagem do material coletado nos pontos de descarte e evitar a separação manual de cada tipo de pilha ou bateria para um posterior processo de reciclagem.

Para estabelecer um único processo para a recuperação dos metais da mistura de pilhas e baterias, o resíduo foi previamente tratado, reduzido em forno elétrico, lixiviado em meio sulfúrico e o licor da lixiviação foi submetido a precipitação seletiva.

O objetivo do presente trabalho é investigar um único processo para recuperar metais presentes em um lote com os principais tipos de baterias e pilhas descartadas após o uso provenientes de um posto de coleta.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado foi um lote de pilhas e baterias descartadas após o uso proveniente de devolução voluntária por parte de consumidores. A preparação da amostra consistiu de triagem e caracterização dos tipos de pilhas e baterias, na qual foi identificada a composição para o lote mostrada na Figura 1. Após isso foi feita a moagem em moinho de martelos, seguida de homogeneização.

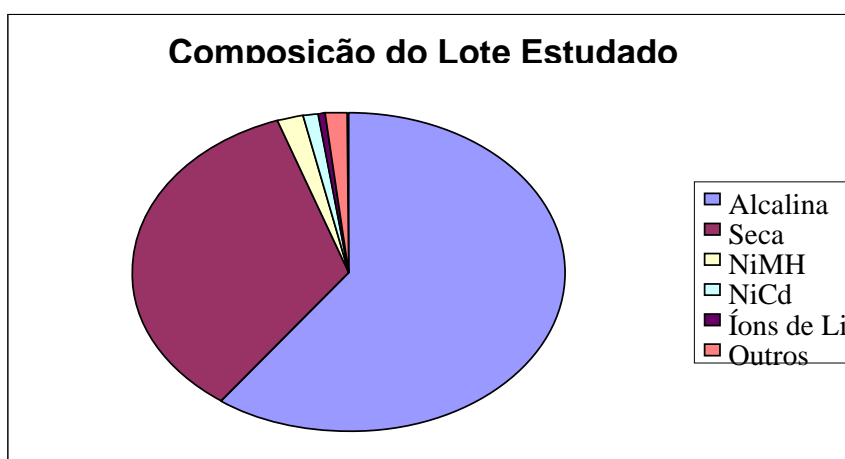


Figura 1. Composição do lote proveniente de devolução voluntária de pilhas e baterias descartadas após o uso: 60% de pilhas alcalinas; 34,8% de pilhas secas; 1,8% de baterias de NiCd; 1,24% de baterias de NiMH; 0,6% de baterias íons de Li 1,56% restantes de outros tipos ou tipos não identificáveis.

Sendo assim, este material foi submetido a um tratamento pirometalúrgico em forno elétrico, seguido de separação magnética, homogeneização e quarteamento, para preparar a amostra para os ensaios hidrometalúrgicos, que visaram solubilizar os metais presentes em solução após lixiviação. Após lixiviação e filtração, amostras foram submetidas a análises químicas por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com um Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).

2.1 Etapa Pirometalúrgica

Zn, Cd, Hg e polímeros podem ser extraídos do resíduo de pilhas e baterias por volatilização, pois a temperatura requerida para a decomposição desses materiais é inferior a 1.000°C. Para estas extrações, o equipamento utilizado consistiu de um forno elétrico tubular associado a um controlador programável de temperatura e da taxa de aquecimento / resfriamento com uma retorta de alumina que proporciona temperaturas mais altas na zona central do forno, onde foram colocados 2 cadinhos por ensaio. Eram colocados em média 300 g de material por cadinho.

Para evitar a redução do carbono pelo oxigênio atmosférico, foi acoplada ao forno uma flange, permitindo a entrada de um gás inerte na retorta. O forno, então, foi submetido a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, sendo mantido fluxo de argônio de cerca de 20 cm³/min durante todo o ensaio, atingida a temperatura de 1.000°C, esta era mantida durante 4 horas.

2.2. Separação Magnética

Após a etapa pirometalúrgica, foram separadas pequenas porções do material reduzido e o pó homogeneizado foi espalhado em uma superfície. Para a separação magnética foi utilizado um ímã de área de 2 cm² varrendo toda a superfície a 2 cm de altura, até que a porção magnética era separada da porção não-magnética, sendo que a porção não-magnética foi o material de interesse para o projeto.

As porções separadamente foram homogeneizadas e quarteadas e alíquotas de cada uma das porções foi lixiviada em água régia, a composição do licor após filtração foi analisada por ICP-OES, mas somente a porção não-magnética foi lixiviada posteriormente em ácido sulfúrico para os estudos de precipitação seletiva e extração por solvente.

2.3 Etapa Hidrometalúrgica

2.3.1 Lixiviação

As lixiviações foram feitas em H₂SO₄ 1 molL⁻¹ em temperatura ambiente por 24 horas a uma fração sólido-líquido 1g/10mL. As frações insolúveis foram filtradas e analisadas por MEV com EDS e a porção solúvel num ICP-OES.

2.3.2 Precipitação seletiva

Para o ajuste do pH foi utilizada uma solução de NaOH e os pHs estudados foram 0,5; 1; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,2 e 6,0. Após cada acerto de pH em um pHmetro Digimed modelo DM 22 a solução era filtrada. A porção insolúvel foi analisada por MEV com EDS e a porção solúvel no ICP-OES. Foi estudada a influência do oxidante peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para a oxidação dos metais,

especialmente do Fe^{2+} para Fe^{3+} , os resultados foram comparados com a precipitação seletiva sem H_2O_2 .

2.3.3 Estudo da influência da concentração dos metais em solução sobre o rendimento da precipitação

Para esse estudo foi preparada uma solução sintética de MnSO_4 com 8 diferentes concentrações (0,3; 0,6; 1,2; 2,4; 4,8; 9,6; 19,2 e $38,4\text{gL}^{-1}$) para cada uma dessas concentrações o pH foi ajustado para 8 usando NaOH e foi precipitado o $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Após essa etapa foram feitas as filtrações e a solução analisada por ICP-OES. Baseados nesses resultados foram feitos os cálculos da eficiência de precipitação (%m/m).

3 RESULTADOS

3.1 Separação Magnética

O objetivo da separação magnética é separar as partículas magnéticas do material estudado, especialmente as de ferro, já que os íons Fe^{2+} são conhecidos por arrastar e co-precipitar^(7,8) outros elementos e isso poderia atrapalhar na precipitação seletiva que seria estudada posteriormente.

Após a preparação do material estudado e a separação magnética, as porções magnética e não-magnética foram lixiviadas e os licores das lixiviações foram analisados por ICP-OES para verificar a eficiência da separação magnética em relação à separação das partículas de ferro. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Proporção (%m/m) de cada metal nas porções magnética e não magnética do material estudado

Metais	% m/m na porção magnética de metal	% m/m na porção não magnética de cada metal
Li	50,18	49,82
Al	56,54	43,46
Cd	35,70	64,30
Ce	77,33	22,67
Co	75,69	24,31
Cr	92,30	7,70
Cu	25,00	75,00
Fe	88,50	11,50
La	73,93	26,07
Mn	42,33	57,67
Ni	80,94	19,06
Pb	0,00	100,00
Ti	47,83	52,17
Zn	41,52	58,48

Como pode ser observado na Tabela 1, com a separação magnética, nas condições estudadas, houve o arraste das partículas de outros metais para a porção



magnética. Isso pode ser explicado, pois as partículas de ferro são bem maiores que as partículas dos demais metais (isso foi constatado por ensaios granulométricos), esse fato pode ter feito com que as partículas dos outros metais fossem arrastadas para a porção magnética junto com o ferro. De qualquer forma 88,5% do ferro foi separado do material e assim os estudos de precipitação seletiva foram feitos com a porção não magnética.

3.2 Precipitação Seletiva

A precipitação seletiva é investigada em diversos estudos com o objetivo de separar seletivamente os metais de pilhas e baterias descartadas após o uso. No presente trabalho é investigada a influência do uso do oxidante peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na precipitação seletiva.

Como já foi mencionado, os íons Fe^{2+} são conhecidos por arrastar/co-precipitar outros metais na precipitação seletiva^(7,8) e o problema é agravado por causa da grande concentração de ferro em relação a maioria dos metais na solução estudada, mesmo após a separação magnética. Para prevenir esse problema, a influencia do uso do H_2O_2 foi estudada já que ele é um forte oxidante e pode oxidar os íons que ainda se encontram na forma de Fe^{2+} a íons Fe^{3+} . Neste tópico os resultados obtidos com e sem o H_2O_2 na precipitação seletiva serão apresentados.

3.2.1 Precipitação seletiva dos metais com menor concentração

Os resultados da precipitação seletiva foram separados em 3 curvas por causa da grande diferença de concentração entre os metais. Na Figura 2a é mostrado o comportamento dos metais menos concentrados na precipitação seletiva sem H_2O_2 , e na Figura 2b é mostrado o comportamento na precipitação seletiva com H_2O_2 .

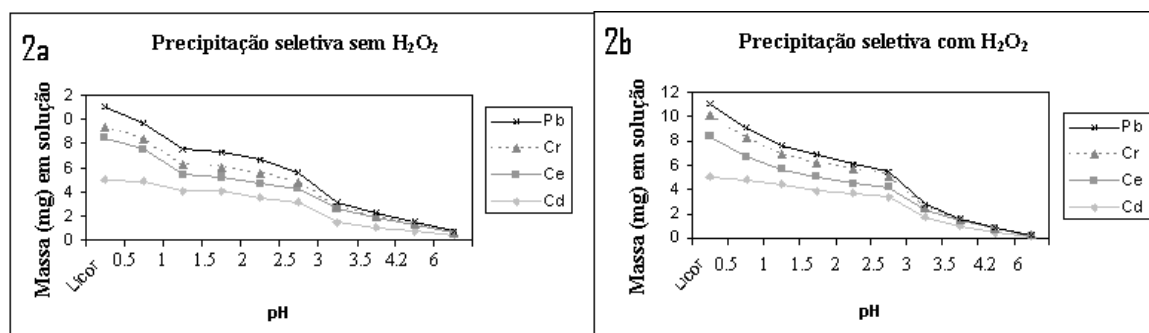


Figura 2. Massa dos íons metálicos em solução após precipitação seletiva. a) Sem H_2O_2 e b) Com H_2O_2 .

Como pode ser observado na Figura 2, a presença de H_2O_2 não alterou consideravelmente o perfil de precipitação dos íons metálicos de baixa concentração na solução estudada.

3.2.2 Precipitação seletiva dos metais com concentração intermediária

Nas Figuras 3a e 3b são mostrados os resultados obtidos por ICP/OES do comportamento após precipitação seletiva com e sem H_2O_2 , respectivamente.

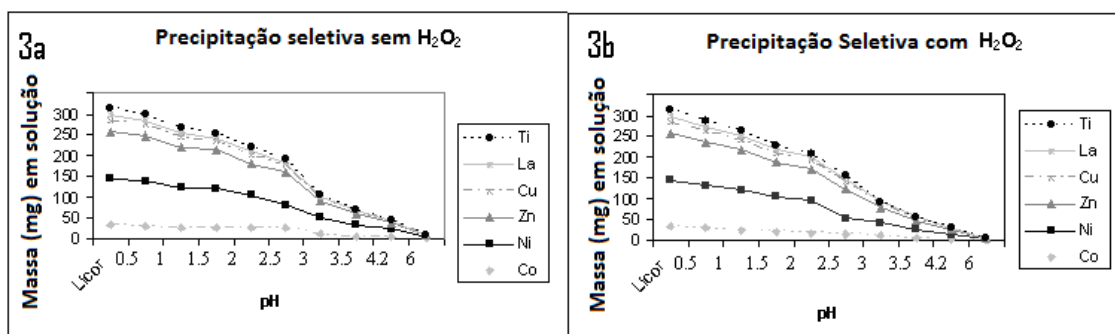


Figura 3. Massa dos íons metálicos em solução após precipitação seletiva. a) Sem H₂O₂ e b) Com H₂O₂.

Os resultados mostrados na Figura 3 indicam que a precipitação de zinco, cobre e titânio ocorre mais seletivamente em pH 3,5 sem H₂O₂ e a precipitação de níquel ocorre mais seletivamente em pH 3,0 com H₂O₂.

3.2.3 Precipitação seletiva dos metais mais concentrados

Na Figura 4 são mostradas as concentrações de ferro e manganês obtidas por ICP-OES do licor da lixiviação em ácido sulfúrico após a precipitação seletiva e filtração.

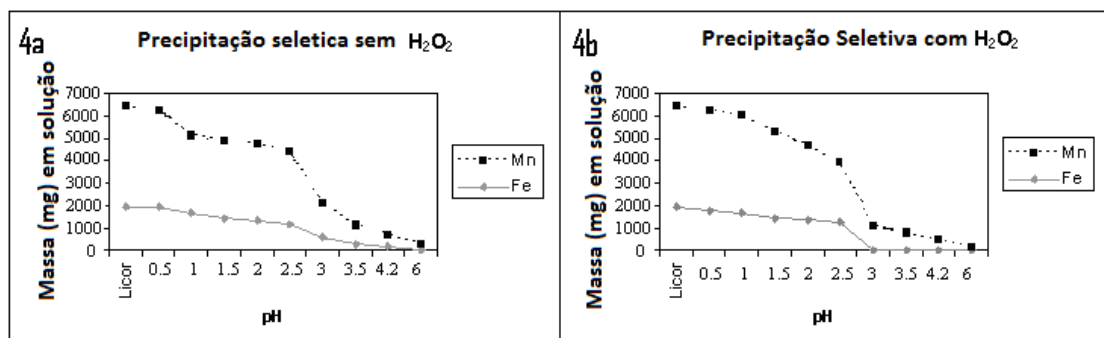


Figura 4. Massa dos íons metálicos em solução após precipitação seletiva. a) Sem H₂O₂ e b) Com H₂O₂.

Os resultados obtidos por ICP-OES estão de acordo com as micrografias e os espectros de MEV com EDS dos precipitados, que foram obtidos em todos os pHs estudados, no presente trabalho mostramos como exemplo a Figura 5 com uma micrografia obtida por MEV e um espectro EDS do precipitado gerado em pH 3,0 com H₂O₂, onde é possível confirmar a grande quantidade de ferro precipitado nesse pH.

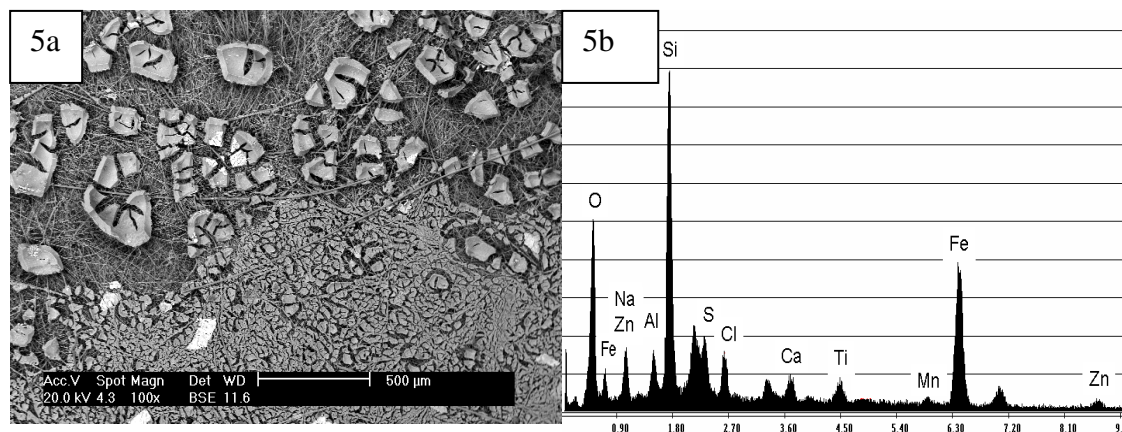


Figura 5. Micrografia obtida por Microscópio Eletrônico de Varredura (5a) e espectro EDS (5b) do precipitado obtido após precipitação em pH 3,0 com H_2O_2 .

Assim como a concentração dos reagentes modifica o balanço químico em uma reação, e conseqüentemente sua velocidade, a concentração dos metais em solução também influencia a eficiência da precipitação desses metais.⁽⁷⁾

Para explicar a baixa eficiência da precipitação dos metais mais concentrados (%m/m), que ocasionou a precipitação destes em vários pHs, foi estudada a influência da concentração de íons metálicos em solução na eficiência de precipitação. Nesse estudo o pH escolhido foi alto para garantir que o melhor pH de precipitação de manganês nas condições ensaiadas fosse atingido. Os resultados estão mostrados na Figura 6.

Para esse estudo foi usada uma solução sintética com somente um dos metais estudados neste trabalho, o manganês, para evitar que a presença de outros metais influenciasse nos resultados.

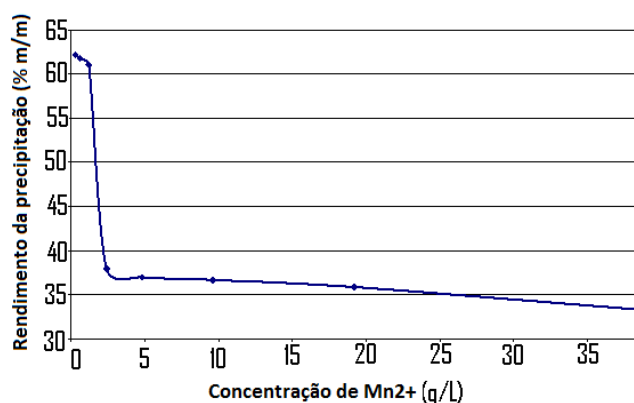


Figura 6. Efeito da concentração dos íons Mn^{2+} na eficiência da precipitação.

Como pode ser observado na Figura 6, em concentrações inferiores a $2,5 \text{ gL}^{-1}$ de $MnSO_4$ a eficiência de precipitação é maior que 60%, esse resultado ainda está longe do ideal, já que a temperatura também influencia no rendimento da precipitação e nesse caso as precipitações foram realizadas à temperatura ambiente. Em concentrações maiores que 4 gL^{-1} os rendimentos das precipitações caem para 37% ou menos.

Esses resultados demonstram a forte influência que a concentração do metal em solução tem sobre o rendimento de uma precipitação. Este fenômeno explicaria os resultados que foram obtidos na precipitação seletiva, nos quais os metais



precipitam com rendimentos inferiores a 40% em cada pH, fazendo com que os íons remanescentes em solução precipitem em outros pHs próximos.

Para concluir os resultados obtidos na precipitação seletiva, a quantidade de cada metal precipitado em massa (mg) por massa (g) dos íons metálicos no licor da lixiviação antes da precipitação foi analisada e os melhores resultados são mostrados na Tabela 2, que correspondem aos resultados da precipitação seletiva sem H₂O₂, e na Tabela 3, que correspondem aos resultados da precipitação seletiva com H₂O₂.

Tabela 2. Massa (mg) do metal precipitado sem H₂O₂ por massa (g) do íon metálico presente no licor da lixiviação antes da precipitação, resultados obtidos nos pHs com maior quantidade de metal precipitado

Metais	pH com maior quantidade de metal precipitado	Massa (mg) de metal precipitado por massa (g) no licor antes da precipitação*
Cd	3,0	341,0
Ce	1,0	354,7
Pb	2,5	312,6
Cr	2,5	236,9
Co	3,0	460,2
Ni	2,5	136,2
Zn	3,0	349,7
Cu	3,0	362,0
La	3,0	212,4
Ti	3,0	508,7
Fe	3,5	267,0
Mn	3,0	401,8

* Obtida no pH com maior quantidade de metal precipitado

Tabela 3. Massa (mg) do metal precipitado com H₂O₂ por massa (g) de íon metálico presente no licor da lixiviação antes da precipitação, resultados obtidos nos pHs com maior quantidade de metal precipitado

Metais	pH com maior quantidade de metal precipitado	Massa (mg) de metal precipitado por massa (g) no licor antes da precipitação*
Cd	3,0	158,8
Ce	0,5	450,7
Cr	3,0	500,9
Pb	0,5	163,5
Co	3,5	135,2
Ni	2,5	334,5
Zn	3,0	282,3
Cu	3,0	336,7
La	0,5	357,7
Ti	3,0	436,7
Fe	3,0	634,7
Mn	3,0	344,8

* Obtida no pH com maior quantidade de metal precipitado

Os resultados mostrados nas Tabelas 2 e 3 deixam evidentes que ocorrem co-precipitações e/ou precipitações simultâneas em diversos pHs, esses resultados serão discutidos no próximo tópico.

Os resultados obtidos por ICP-OES estão de acordo com as micrografias obtidas por MEV e os espectros EDS obtidos no presente trabalho.



4 DISCUSSÃO

4.1 Precipitação Seletiva

Os resultados de precipitação seletiva dos metais menos concentrados estão de acordo com os resultados obtidos por MEV com EDS dos precipitados. A presença de H_2O_2 não alterou de forma significativa a precipitação desses metais, que estão em menor concentração. Em ambos os casos no pH 3,5 são recuperados no precipitado cerca de 30% de chumbo, cromo e cério e 20% de cádmio. Esses resultados indicam que parte dos íons metálicos em solução já poderiam estar oxidados devido à presença de MnO_2 no material estudado, conhecido por ser oxidante.

Assim como aconteceu com os metais menos concentrados, a presença de H_2O_2 não influenciou significativamente no perfil de precipitação, indicando que parte dos íons metálicos já se encontravam oxidados devido a presença de MnO_2 , porém os resultados indicam que a presença de H_2O_2 oxidou parte dos íons que ainda estavam na forma reduzida causando algumas diferenças nos resultados, comentadas a seguir.

Como é mostrado na Figura 3, no pH 3,0 foi possível recuperar no precipitado cerca de 50% de titânio, lantânio e cobre na precipitação seletiva sem H_2O_2 . Assim é possível concluir que os íons Fe^{2+} não influenciam negativamente na precipitação seletiva desses metais e que as espécies oxidadas Ti^{4+} e Cu^{2+} são menos favoráveis a precipitação seletiva nas condições estudadas. A melhor eficiência de precipitação do níquel foi de 40% em pH 2,5 com H_2O_2 .

O H_2O_2 influencia na precipitação seletiva do ferro e do manganês. No pH 3,0 ambos são depositados em mais de 33% do manganês e mais de 70% do ferro, após o pH 3,5 praticamente todo o ferro foi separado da solução na precipitação seletiva com H_2O_2 , porém quase todo o manganês também já foi co-precipitado.

O fato de que as precipitações ocorrem em pequenas porções e em vários pHs estão de acordo com os resultados obtidos em outros trabalhos.^(9,10) Dorella e Mansur⁽⁹⁾ estudaram a recuperação por precipitação seletiva de cobre, cobalto, alumínio e lítio de baterias de íons de lítio por precipitação seletiva, onde foram precipitadas frações de cada um dos metais em vários pHs, a maior porcentagem de recuperação do cobalto foi obtida em pH 6,0 e pH 8,0, com 40% de cobalto recuperado em cada um desses pHs, quanto ao cobre, a melhor eficiência foi de 10% de precipitação em pH 2 e 5% em pH 4.0 quando as precipitações foram realizadas sem H_2O_2 . Com H_2O_2 , foi precipitado mais de 70% de cobalto em pH 2.3 e em pH 4 foi precipitado mais de 85% de cobre. Pietrelli et al.⁽¹⁰⁾ estudaram a recuperação de terras raras e outros metais de baterias de níquel hidreto metálico (NiHM) descartadas após o uso, nesse estudo todos os metais estudados precipitaram em vários pHs, o manganês, níquel e cobalto tiveram rendimento de precipitação máxima de 15%. O ferro, zinco e terras raras tiveram rendimento máximo entre 65% e 95%. Os pHs com maiores índices de precipitação encontrados no presente trabalho não coincidem com os pHs encontrados em outros trabalhos, pois as concentrações e os metais presentes em solução são diferentes, assim como as temperaturas, isso confirma a ideia de que as outras condições do meio também influenciam na precipitação metálica.



5 CONCLUSÕES

1. Na separação magnética, nas condições ensaiadas, 88,5% de ferro foi extraído do material estudado, juntamente com uma parte de outros metais que foram arrastados para a porção magnética.
2. Na precipitação seletiva dos metais menos concentrados e de concentração intermediária, o H_2O_2 não alterou de forma significativa a precipitação desses metais, no pH 3,5 são recuperados no precipitado cerca de 30% de chumbo, cromo e cério e 20% de cádmio, no pH 3,0 foi possível recuperar no precipitado cerca de 50% de titânio, lantânio e cobre na precipitação seletiva sem H_2O_2 . A melhor eficiência de precipitação do níquel foi de 40% em pH 2,5 com H_2O_2 .
3. O H_2O_2 influencia na precipitação seletiva do ferro e do manganês. No pH 3,0 ambos são depositados mais de 33% do manganês e mais de 70% do ferro, após o pH 3,5 praticamente todo o ferro foi separado da solução na precipitação seletiva com H_2O_2 .

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

- 1 BERNARDES, A.M., ESPINOSA, D.C.R., TENORIO, J.A.S. Recycling of batteries: a Review of current processes and technologies, *J. Power Sources* 130, p. 291-298, 2004.
- 2 ZHAO, L., YANG, D., ZHU, N-W. Bioleaching of spent Ni-Cd batteries by continuous flow system: Effect of hydraulic retention time and process load, *J. Hazardous Materials* 160 p. 648-654, 2008.
- 3 KUMBASAR, R. A. Transport of cadmium ions from zinc plant leach solutions through emulsion liquid membrane-containing Aliquat 336 as carrier, *Separation and Purification Technology* 63 P. 592-599, 2008.
- 4 SHUKLA, A.K., VENUGOPALAN, S.V, HARIPRAKASH, B. Nickel-based rechargeable batteries, *J. Power Sources* 100, p. 125-148, 2001.
- 5 SWAIN, B., JEONG, J., LEE, J-C., LEE, G-H., SOHN, J-S. Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries, *J. Power Sources* 167, p. 536-544, 2007.
- 6 ZHANG, P., YOKOYAMA, T., ITABASHI, O, WAKUI, Y., SUZUKI, T. M., INOUE, K. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries, *Hydrometallurgy* 50, p. 61-75, 1998.
- 7 FARLEY, K. J., DZOMBAK, D. A., MOREL, F. M. M. A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides, *J. Colloid and Interface Science* 106, p. 1, 1985.
- 8 SILVA, C. N., AFONSO, J. C. Processamento de pilhas do tipo botão, *Química Nova* v. 31, n. 6, p. 1567-1572, 2008.
- 9 DORELLA, G., MANSUR, M. B. A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues, *J. Power Sources* 170, p. 210-215, 2007.
- 10 PIETRELI, L., BELLOMO, B., FONTANA, D., MONTEREALI, M.R. Rare earths recovery from NiMH spent batteries, *Hydrometallurgy*, 66, p. 135-139, 2002.