

RECUPERAÇÃO DE CÁDMIO DE BATERIAS NÍQUEL-CÁDMIO VIA EXTRAÇÃO SELETIVA COM TRIBUTILFOSFATO (TBP)

Ana Paula Mauro Gonçalves Barandas, Ivam Macedo Valverde Jr. e Júlio Carlos Afonso*

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CP 68563, 21949-900 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

José Luiz Mantovano e José Waldemar Silva Dias da Cunha

Divisão de Química e Materiais Nucleares, Instituto de Engenharia Nuclear, CP 68550, 21945-970 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

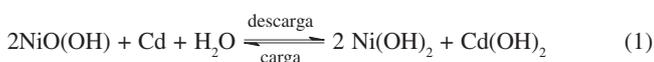
Recebido em 3/1/06; aceito em 4/8/06; publicado na web em 26/3/07

RECOVERY OF CADMIUM FROM NICKEL-CADMIUM BATTERIES VIA SELECTIVE EXTRACTION WITH TRIBUTYLPHOSPHATE (TBP). This work describes a recovery process of cadmium from spent nickel-cadmium batteries by a new hydrometallurgical route based on the selective extraction in hydrochloric acid medium with tributylphosphate (TBP), alone or dissolved in kerosene. The best results were obtained when TBP concentration was at least 75 vol%. Nickel extraction was negligible under these conditions. It was isolated after processing the raffinate through an anionic ion-exchange column. Final wastes generated are basically sodium chloride solutions, with no turbidity, color or heavy metals present in significant amounts.

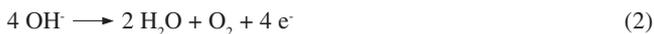
Keywords: cadmium; TBP; Ni-Cd batteries.

INTRODUÇÃO

A bateria níquel-cádmio (Ni-Cd) é um exemplo clássico das chamadas baterias recarregáveis. É uma tecnologia antiga, sendo proposta em 1899 pelo sueco W. Jungner (1869-1924)^{1,2}. Ela tem baixo custo, é robusta (vida útil bastante longa), embora seja susceptível ao efeito memória, e divide-se basicamente em dois tipos distintos: a portátil (selada) e a para aplicações industriais e propulsão (não selada). Seu anodo é constituído por cádmio metálico, que se transforma em hidróxido de cádmio, e o catodo é de NiO(OH), que é convertido em hidróxido de níquel. O eletrólito é uma mistura de hidróxidos de potássio e de sódio. A reação total da bateria é³:



Nessa bateria já foram identificados os seguintes elementos: alumínio, cobalto, carbono, cromo, ferro, manganês e zinco⁴. O grafite e o óxido de ferro(III) aumentam a condutividade elétrica dos hidróxidos de níquel/cádmio^{5,6}. O cobalto tem a finalidade de recobrir as partículas de hidróxido de níquel, aumentando a diferença de potencial entre a reação desejada de oxidação do hidróxido e a reação indesejável de descarga de gás oxigênio no eletrodo negativo⁵:



O separador, normalmente feito de poliamida, polietileno ou polipropileno⁷, evita o contato direto anodo-catodo com consequente curto-circuito e inutilização da bateria.

O mercado mundial de baterias recarregáveis vem crescendo em média 15% ao ano^{8,9}. São também notáveis o valor do mercado global e a previsão de crescimento: de 17,8 bilhões de dólares em 2006 para 23 bilhões em 2010. No Brasil existem mais de 80 milhões de baterias de celular atualmente em uso⁹.

A bateria níquel-cádmio constitui importante foco de preocupação para os ambientalistas. Isso decorre de dois fatores fundamen-

tais: o crescente volume de dispositivos eletroeletrônicos portáteis comercializados anualmente (cerca de 80% das baterias são embutidas nesses equipamentos), dos quais grande porcentagem vai para o lixo domiciliar após o final da vida útil e, os impactos gerados pelos materiais usados na manufatura dessa bateria, principalmente por causa da persistência ambiental, deposição e concentração em sedimentos, lixos e a bioacumulação do cádmio e do níquel em animais e vegetais¹⁰. Recentemente, outros modelos recarregáveis portáteis foram desenvolvidos¹¹ em substituição às baterias níquel-cádmio, em especial as de níquel metal-hidreto (Ni-MH) e de íon-lítio. A área industrial considera que há grande dificuldade para a substituição integral da bateria níquel-cádmio nesse segmento, no estágio atual do conhecimento. Os fabricantes europeus de pilhas e baterias questionam a preocupação com a destinação final desses produtos em geral, com base nos seguintes argumentos^{12,13}: as baterias são responsáveis por menos de 0,001% em massa do lixo urbano e, apesar de testes extensivos, nunca houve evidência de que baterias e pilhas acarretassem impactos ambientais, inclusive através do descarte em aterros ou de incineração.

No Brasil, por meio da resolução nº 257 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA)¹⁴, as baterias níquel-cádmio devem ser coletadas e remetidas aos fabricantes para uma destinação final segura. Porém, existem alguns problemas relacionados aos mecanismos de coleta de pilhas e baterias no país¹⁰: apenas cerca de 11% do volume produzido é recolhido, exceto para baterias automotivas, que chega a 98%; falta divulgação de orientação para consumidores e estabelecimentos de que há acordo com postos de venda para receber qualquer tipo de pilha e bateria; não há informações claras sobre a infra-estrutura para reciclagem, nem de projetos de incentivo para o desenvolvimento de tecnologias e, não há dados de avaliação de desempenho do modelo de gestão de pilhas e baterias. Estima-se que, anualmente, 11 t de baterias de celulares sejam descartadas no lixo comum no Brasil⁹. Isso cria um problema ainda longe de uma solução satisfatória para o meio ambiente: uma grande parcela da população não tem consciência de que pilhas e baterias são lixo químico, que podem causar danos à saúde, e que devem ter uma destinação final diferenciada do lixo comum¹⁵. Nos Estados Unidos

*e-mail: julio@iq.ufrj.br

as baterias níquel-cádmio (e chumbo-ácido) não devem em hipótese alguma ser descartadas com o lixo doméstico, sendo este procedimento regulamentado pelo RCRA (“Resource Conservation and Recovery Act”), pois são consideradas resíduo perigoso, em virtude da toxicidade dos metais e da corrosividade do eletrólito empregado¹⁶. Qualquer alternativa passa pela coleta seletiva e pelo incentivo à pesquisa e ao desenvolvimento de técnicas de tratamento, de reciclagem e de descarte seguro destes materiais¹⁵.

Os processos de reciclagem de baterias níquel-cádmio propostos seguem três linhas distintas: a baseada em operações de tratamento de minérios, a hidrometalúrgica e a pirometalúrgica. Elas são muitas vezes processadas separadamente das outras devido a dois fatores: a presença do cádmio, que promove algumas dificuldades na recuperação do mercúrio e do zinco por destilação e, a dificuldade de separar o ferro do níquel¹⁷. Os processos adotados em escala comercial são baseados na rota pirometalúrgica de destilação do cádmio, realizada em circuito fechado, para não haver a liberação de fumos de cádmio ou de seu óxido para o ambiente. Os materiais produzidos são: cádmio, com pureza superior a 99,95% m/m, níquel e ferro, utilizados na fabricação de aço inoxidável. Os processos comerciais foram basicamente desenvolvidos por empresas, havendo pouco estudo em termos de aspectos fundamentais^{18,19}. O alto custo energético e a elevada insalubridade dos processos pirometalúrgicos vêm incentivando o estudo de alternativas. Além disso, eles não têm versatilidade³ quando o desafio é processar materiais multicomponentes.

Recentemente vêm sendo desenvolvidas técnicas de separação de metais de baterias usadas através de rotas hidrometalúrgicas, em uma clara tentativa de obter processos mais viáveis economicamente. A abertura ácida é o meio universal de tratamento por essa via porque a grande maioria das etapas posteriores de fracionamento, independente da natureza, emprega meio ácido. Os processos hidrometalúrgicos, apesar da corrosividade da maioria deles, permitem uma separação fracionada de componentes, reduzem custos energéticos e aceitam escala comercial menor³.

Nos trabalhos publicados, existe uma clara preferência pelo emprego de ácido sulfúrico^{3,17,20-28}. Uma vez feita a abertura, a solução pode ser processada para recuperar os elementos de duas formas: por extração com solventes ou por métodos eletroquímicos. No primeiro caso, o cádmio pode ser separado mediante o emprego de solventes organofosforados puros ou diluídos em solvente inerte (querosene). Os rendimentos em recuperação são muito elevados (acima de 99% m/m)²⁴⁻²⁸. Alguns desses estudos demonstram que o cádmio pode ser isolado de soluções que contenham cobalto, normalmente um elemento-traço das baterias. Não é recomendável tratar as baterias níquel-cádmio e níquel metal-hidreto juntas (teores diferentes de níquel, cádmio e outros elementos caso a caso) para não comprometer a eficiência do processo aplicado à recuperação dos mesmos^{22,29}. Outra rota proposta prevê a recuperação do níquel²¹ e do cádmio¹⁷ por via eletrolítica similar ao processo de galvanoplastia. Ainda merece menção a proposta de um processo bio-hidrometalúrgico²⁰ com bactérias do gênero *Thiobacillus*. Elas produzem ácido sulfúrico que lixivia os metais dos resíduos, com menor consumo energético e condições menos agressivas de operação. Recentemente empregou-se também ácido clorídrico³⁰, com base na elevada solubilidade dos cloretos dos elementos constituintes das baterias em água. Foi possível a extração seqüencial de níquel, cádmio e cobalto com solventes organofosforados sob condições otimizadas (pH, número de estágios, razão fase aquosa/fase orgânica, concentração do solvente em querosene). A extração do cádmio em meio ácido (sulfúrico ou clorídrico) foi relatada na literatura há bastante tempo²³.

Este trabalho propõe uma nova rota hidrometalúrgica de processamento de baterias níquel-cádmio usadas em meio de ácido

clorídrico. O solvente orgânico utilizado para extração do cádmio foi o tributilfosfato (TBP), citado na literatura como adequado para separação do elemento, porém o meio de trabalho é em ácido sulfúrico^{24,28,29}. A escolha do solvente acima visou avaliar seu desempenho em meio clorídrico. A partir do refinado, avaliou-se a possibilidade de isolamento do níquel. Fez-se também um controle dos resíduos produzidos a fim de adequar a rota de processamento às normas ambientais vigentes, assunto normalmente não abordado na literatura.

PARTE EXPERIMENTAL

Baterias

Empregaram-se 300 baterias de níquel-cádmio de telefone celular e de telefone sem fio de 7 fornecedores diferentes, fabricadas entre 2000 e 2001, e com vida útil média de 28 meses (o que concorda com a faixa normalmente citada na literatura, 24-36 meses^{22,29}). Todas elas foram desmontadas manualmente, removendo-se inicialmente os invólucros externos de plástico, abrindo-se a seguir a blindagem de aço (geralmente de formato cilíndrico), expondo os elementos internos, a saber: o catodo e o anodo; a pasta eletrolítica, de caráter fortemente alcalino, contendo íons Na⁺ e K⁺ (hidróxidos de sódio e potássio); um separador anodo-catodo, feito de material polimérico (poliamida), e uma tela metálica de níquel. Todos os componentes das baterias foram pesados em balança analítica. Os elementos internos foram levados ao processo de dissolução.

Processo de dissolução

Na abertura empregou-se ácido clorídrico concentrado (12 mol L⁻¹), grau analítico, sem purificação. Os experimentos foram conduzidos sob agitação manual, em capela sob exaustão. Os parâmetros operacionais estabelecidos foram: temperatura de 40 °C; razão mássica (pasta eletrolítica + catodo + anodo + separador polimérico + tela metálica)/ácido clorídrico, 150 g L⁻¹.

Extração de cádmio

A acidez livre foi determinada por titulação de neutralização direta³¹ com hidróxido de sódio (1 mol L⁻¹), empregando um peagâmetro digital (eletrodo de referência Ag/AgCl)².

O solvente TBP foi utilizado sem nenhuma purificação suplementar, puro ou diluído em querosene desodorizado (25-50-75% em volume). A extração foi realizada em funil de separação empregando uma razão fase aquosa/fase orgânica (FA/FO) igual a 1 (vol./vol.). O tempo de extração foi de 3 min, sob agitação manual. Uma segunda extração no refinado foi efetuada sob a mesma razão volumétrica. Cada procedimento global de extração foi executado em triplicata.

A reextração do cádmio para a fase aquosa foi feita mediante o emprego de solução 6 mol L⁻¹ de ácido clorídrico em um único estágio. O metal precipitou após neutralização dessa solução com hidróxido de sódio 12,5 mol L⁻¹.

Isolamento do níquel

Parte do refinado foi diretamente tratada com hidróxido de sódio 6 mol L⁻¹ até pH em torno de 8 para a precipitação do níquel e demais elementos presentes. Em outra série de experimentos, a acidez livre do refinado foi ajustada a 7 mol L⁻¹ por adição do ácido 12 mol L⁻¹. A seguir, a solução foi eluída (3 mL min⁻¹) em coluna (200 x 15 mm) preenchida com resina aniônica (Dowex 1)³², previamente condicionada com ácido clorídrico 7 mol L⁻¹. O eluato, de colora-

Tabela 1. Composição aproximada (% m/m) das baterias níquel-cádmio estudadas*

Marca	Tipo	invólucro plástico	blindagem de aço	catodo + anodo + pasta eletrolítica + separador + tela de níquel
A	Telefone sem fio	8,0 ± 0,2	36,1 ± 0,9	55,9 ± 0,9
B	Telefone sem fio	7,7 ± 0,2	39,5 ± 0,9	52,8 ± 1,0
C	Telefone sem fio	8,8 ± 0,4	38,2 ± 0,8	53,0 ± 0,7
D	Telefone sem fio	6,9 ± 0,3	40,1 ± 0,5	53,0 ± 0,5
E	Telefone sem fio	8,0 ± 0,1	37,5 ± 0,6	54,5 ± 0,9
F	Telefone sem fio	6,9 ± 0,1	37,0 ± 0,7	56,1 ± 0,5
F	Telefone celular	15,2 ± 0,4	41,8 ± 0,4	42,8 ± 0,8
G	Telefone celular	18,9 ± 0,5	40,9 ± 0,2	40,2 ± 0,8
H	Telefone sem fio	7,2 ± 0,2	39,6 ± 0,5	53,2 ± 1,0

* valores expressos em intervalo de confiança a 95%

ção verde, foi tratado com hidróxido de sódio 12,5 mol L⁻¹ até pH em torno de 10. Após o isolamento do precipitado, a solução foi tratada com ácido clorídrico 12 mol L⁻¹ para levar o pH a 7, gerando um novo precipitado, que foi separado por filtração.

A dosagem dos metais foi feita por fluorescência de raios-X (FRX). O aparelho utilizado foi o S4 – Explorer – Bruker – AXS (tubo 1 KeV de ródio). Curvas de calibração foram estabelecidas e as concentrações das soluções-padrão variaram de 0,1 a 10 g L⁻¹. Todas as amostras foram introduzidas em papéis de filtro de mesmo diâmetro (3,8 cm) por meio de pipetas calibradas utilizando-se sempre o mesmo volume de amostra (200 µL).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição média das baterias

A Tabela 1 mostra os dados de percentual em massa de todos os componentes (invólucro de plástico, blindagem e elementos internos). As variações são pouco significativas para cada tipo de bateria utilizado (telefone sem fio/celular), o que concorda com estudos prévios da literatura²⁹. A composição para as baterias de telefones sem fio é bem próxima àquelas já relatadas^{17,21}. O percentual em massa do invólucro externo (< 8% m/m) de material plástico de baterias de telefones sem fio é menor que no caso dos modelos para telefonia celular (> 15% m/m), que são mais pesadas, sendo essa diferença compensada pelo menor percentual dos elementos internos da bateria.

Processo de dissolução

Com base nos protocolos experimentais mostrados anteriormente, foi possível obter a solubilização de todos os componentes internos, exceto o separador (que foi isolado). O tempo de dissolução foi de cerca de 30 min, com exceção da tela metálica que, para solubilização completa, foram necessárias cerca de 12 h, obtendo-se uma solução de intensa coloração verde devida ao íon Ni²⁺ presente.

Elementos presentes

A Tabela 2 apresenta os teores medidos de níquel e cádmio nas amostras estudadas. Aparentemente, a tendência da atual tecnologia é diminuir a quantidade de níquel presente nos modelos de última geração. Em nenhum caso se chegou ao valor máximo (32% m/m) encontrado em um levantamento da literatura até o final do século XX¹⁰, enquanto que em muitas amostras os valores encontrados se situam abaixo do valor mínimo histórico relatado (12% m/m).

Apesar da diminuição da quantidade de níquel presente nas baterias, o mesmo não ocorreu com o cádmio. As novas tecnologias pare-

cem que ainda não conseguiram diminuir o teor deste metal da mesma forma como no caso do níquel. Pode-se observar na Tabela 2 que a bateria E apresentou teor de cádmio até maior que o valor médio relatado na literatura¹⁰ (16% m/m) e nenhuma amostra ficou abaixo do valor mínimo registrado (10% m/m) até o ano 2000.

Tabela 2. Percentual médio (m/m) de níquel e cádmio nas baterias em estudo em relação ao produto original antes da desmontagem*

Marca	Tipo	Níquel	Cádmio
A	Telefone sem fio	12,5 ± 0,2	12,0 ± 0,6
B	Telefone sem fio	7,8 ± 0,3	12,2 ± 0,2
C	Telefone sem fio	11,1 ± 0,4	11,1 ± 0,2
D	Telefone sem fio	8,5 ± 0,2	13,4 ± 0,6
E	Telefone sem fio	10,2 ± 0,2	18,9 ± 0,5
F	Telefone sem fio	6,9 ± 0,3	14,6 ± 0,5
F	Telefone celular	7,5 ± 0,3	15,5 ± 0,7
G	Telefone celular	9,0 ± 0,4	15,5 ± 0,3
H	Telefone sem fio	13,4 ± 0,5	13,7 ± 0,4

* valores expressos em intervalo de confiança a 95%

Além da presença de níquel e de cádmio, a FRX acusou a existência de outros 9 elementos, cujos teores, expressos em percentuais médios (m/m) em relação à bateria original, obtidos em intervalo de confiança de 95%, são: alumínio (0,2 ± 0,1), potássio (2,5 ± 0,2), manganês (0,2 ± 0,1), ferro (12,7 ± 0,6), sódio (1,9 ± 0,1), cromo (< 0,1), cálcio (0,6 ± 0,1), cobalto (0,9 ± 0,2) e zinco (< 0,1). Com exceção do cálcio, os demais elementos já foram mencionados em outros trabalhos^{22,29}. Os teores acima são comparáveis àquelas já relatados na literatura^{22,29}, exceto no que se refere ao ferro, que é cerca de duas vezes a faixa registrada (5-6% m/m).

Separação de cádmio do níquel

A acidez livre média das lixívia obtidas foi de 7,0 ± 0,3 mol L⁻¹, e as concentrações de Ni²⁺ e de Cd²⁺ estavam na faixa 14,5 ± 1,7 e 23,3 ± 2,1 g L⁻¹, respectivamente. A Tabela 3 apresenta os resultados dos coeficientes de distribuição (D) para cádmio e níquel em função da proporção entre TBP e querosene após as duas extrações realizadas. Para a 2ª extração, a acidez livre medida era de 4,6 ± 0,2 mol L⁻¹.

Na primeira extração houve uma retração média de 14% do volume da fase aquosa original quando do emprego de TBP puro, percentual esse quase zero quando a concentração do TBP era de 25% vol. em querosene (as fases separaram-se completamente em 10 min). Após a 1ª extração, a concentração do íon Ni²⁺ na fase

Tabela 3. Valores dos coeficientes de distribuição (D) calculados para as duas extrações de cádmio em série de uma lixívia com ácido clorídrico de baterias níquel-cádmio com TBP dissolvido em querosene

Metal (1ª extração)	TBP 100% vol.	TBP 75% vol.	TBP 50% vol.	TBP 25% vol.
Níquel	$3,5 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$
Cádmio	$> 10^5$	$1,1 \times 10^2$	$4,1 \times 10^{-1}$	$6,5 \times 10^{-2}$
$D_{\text{Cádmio}}/D_{\text{Níquel}}$	$> 2,9 \times 10^7$	$3,4 \times 10^4$	$1,5 \times 10^2$	$3,1 \times 10^1$
Metal (2ª extração)	TBP 100% vol.	TBP 75% vol.	TBP 50% vol.	TBP 25% vol.
Níquel	$1,3 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-3}$
Cádmio	$> 10^5$	$1,3 \times 10^2$	$1,0 \times 10^1$	$6,5 \times 10^{-1}$
$D_{\text{Cádmio}}/D_{\text{Níquel}}$	$> 7,7 \times 10^6$	$1,2 \times 10^4$	$1,0 \times 10^3$	$1,1 \times 10^2$

aquosa era de $16,1 \pm 0,9 \text{ g L}^{-1}$, enquanto a do íon Cd^{2+} variou em função da concentração de TBP: de $1,9 \pm 0,8 \text{ g L}^{-1}$ (TBP puro) a $25,0 \pm 1,4 \text{ g L}^{-1}$ (TBP a 25% vol.).

A Figura 1 mostra os resultados para a extração do cádmio após os dois procedimentos em série. Deve-se destacar que o íon Ni^{2+} não foi significativamente extraído nas condições experimentais deste estudo. Outro ponto é a baixa extração do ferro ($< 1\%$ m/m), fato relevante, posto que este elemento costuma interferir nos processos de extração de metais divalentes com solventes orgânicos em meio ácido³³. O cádmio foi quantitativamente extraído (99,9% m/m) desde que a concentração do TBP fosse ao menos 75% vol., já que o desempenho em soluções mais diluídas decresceu notavelmente, especialmente se apenas considerado o 1º estágio. A pureza do cádmio isolado foi da ordem de 99,5% m/m.

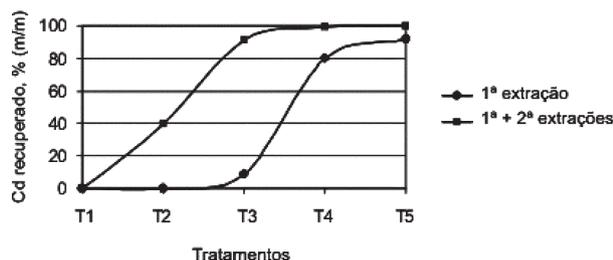


Figura 1. Recuperação (% m/m) de cádmio em função da concentração de TBP em querosene (2 estágios, relação FA/FO = 1 vol/vol, 25 °C), onde: T1 = querosene puro; T2 = TBP a 25% vol.; T3 = TBP a 50% vol.; T4 = TBP a 75% vol.; T5 = TBP puro

Isolamento do níquel

O precipitado obtido no tratamento direto do refinado com hidróxido de sódio apresenta, segundo as análises por FRX, níquel, alumínio, manganês, ferro, cromo, cobalto e zinco, resultado esse em conformidade com os dados de caracterização das amostras. O níquel corresponde a cerca de 80% m/m de todos os metais presentes. O ferro é o metal contaminante mais abundante (aproximadamente 15% m/m do total). Uma grande dificuldade prática é a recuperação do níquel por extração com solventes orgânicos na presença dos elementos acima citados. Além de problemas relativos à seletividade desse procedimento, as melhores condições experimentais são obtidas após a neutralização (o pH varia entre 6 e 8,5 conforme o estudo)^{30,34}. A neutralização com essa finalidade significa um aumento da geração final de resíduos aquosos e também um consumo adicional de reagentes e água, o que reduz a atratividade econômica do processo³⁴. A melhor alternativa seria isolar o níquel diretamente da solução ácida após a remoção do cádmio. O emprego de resinas aniônicas é uma alternativa interessante: com base na estabilidade dos clorocomplexos dos metais da 1ª linha de transi-

ção³⁵, em acidez livre de ácido clorídrico 7 mol L^{-1} , o íon Ni^{2+} (além do Cr^{3+} e do Al^{3+}) não forma complexos aniônicos, ao contrário dos íons Mn^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} e Co^{2+} . Isso significa uma rota de obtenção de um produto final de níquel particularmente livre de ferro e cobalto. O tratamento do eluato com hidróxido de sódio até pH 10 permitiu o isolamento do níquel, com alto rendimento (99,8% m/m) e livre de alumínio e cromo, os quais formam hidroxicomplexos solúveis. De fato, a análise por FRX da massa obtida mostrou que o níquel tinha elevado grau de pureza (99,5% m/m): alumínio e cromo correspondiam a menos de 0,2% m/m do total dos metais nesse precipitado, confirmando as premissas iniciais. Uma vez isolado o níquel, o ajuste do pH a 7 precipitou o alumínio e o cromo solúveis.

Após a saturação da coluna, a lavagem com água (duas vezes o volume da resina) removeu ferro, cobalto, manganês e zinco adsorvidos, os quais foram precipitados com hidróxido de sódio + carbonato de sódio³⁶.

Controle de qualidade do TBP usado

As soluções de TBP e o solvente puro foram utilizados até quatro vezes sem alteração significativa de eficiência. A partir daí foi realizado um tratamento em um único estágio com hidróxido de sódio 3 mol L^{-1} (remoção de toda a acidez), seguido de lavagem com ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} (um estágio) e com água pura até que a fase aquosa apresentasse pH neutro. A recuperação média do TBP puro foi de 95% vol., sendo que no caso das soluções em querosene é preciso adicionar TBP ("make up") a fim de restabelecer a concentração original.

Gestão de resíduos

O processamento de uma bateria usada é complexo face ao fato de ser um produto composto por muitos materiais diferentes em natureza, cuja destinação final é diferente caso a caso. Assim, o separador polimérico e a carcaça externa plástica podem ser recicladas ou então incineradas para recuperação energética (recuperação quaternária)³⁷. O invólucro de aço das baterias pode ser reciclado. Os precipitados obtidos após a precipitação do níquel e a lavagem da resina aniônica com água (ver acima) podem ser dispostos em aterros para materiais perigosos (classe I) ou são passíveis de co-processamento, segundo as regras da resolução 264 do CONAMA³⁸.

Os resíduos finais aquosos representam o principal desafio de gestão. Eles precisam apresentar as seguintes características: pH entre 5 e 9, ausência de coloração e turbidez (sólidos em suspensão), caráter redox indiferente e concentração de metais pesados dentro das normas estabelecidas na resolução 357 do CONAMA³⁹.

As soluções empregadas no tratamento das soluções de TBP (vide acima) foram misturadas entre si e neutralizadas, com adição de solução de Ca^{2+} , para precipitar o fosfato presente. Nos demais casos,

Tabela 4. Estimativa de consumo de reagentes e água no processamento de baterias níquel-cádmio usadas (base: 1 t de componentes internos e TBP a 75% vol. em querosene)

Item	Finalidade	Quantidade
Ácido clorídrico 12 mol L ⁻¹	Dissolução dos componentes internos da bateria	6700 L
	Reextração do cádmio para a fase aquosa	12000 L
	Ajuste da acidez livre (4,6 - 7 mol L ⁻¹)	2880 L
	Condicionamento da resina aniônica	1000 L
	Neutralização da solução após a precipitação do níquel	50 L
Hidróxido de sódio 12,5 mol L ⁻¹ (ou 500 g L ⁻¹)	Precipitação do níquel	2500 kg
	Precipitação do cádmio	5800 kg
	Tratamento do TBP usado*	1520 kg
TBP	Reposição após tratamento do solvente usado*	500 L
	Extração do cádmio*	9500 L
Querosene desodorizado	Diluinte do TBP*	3200 L
Resina Dowex 1	Retenção de ferro, cobalto, manganês e zinco	240 kg
Ácido sulfúrico concentrado	Tratamento do TBP usado*	700 L
Água	Lavagem dos precipitados contendo níquel e cádmio	ca. 2000 L
	Preparar ácido sulfúrico 1 mol L ⁻¹ (tratamento do TBP usado)*	12600 L
	Preparar hidróxido de sódio 3 mol L ⁻¹ (tratamento do TBP usado)*	12670 L
	Preparar ácido clorídrico 7 mol L ⁻¹ (condicionamento da resina)	720 L
	Lavagem da coluna (dessorção dos elementos retidos)	1000 L

* a quantidade apresentada é ¼ do total porque o TBP e suas soluções são utilizáveis por quatro ciclos de processamento sem necessidade de tratamento da fase orgânica usada.

as soluções finais são próximas da neutralidade. Elas consistem essencialmente de soluções de cloreto de sódio, com menos de 50 ppm de metais pesados (ferro, manganês, níquel e cádmio). Embora sejam soluções incolores, com baixíssimos teores em metais pesados e de caráter redox indiferente, uma questão que se levanta é a altíssima salinidade desses efluentes devido ao emprego de ácido clorídrico concentrado na abertura e na reextração do cádmio.

A descrição acima é diferente dos estudos realizados com ácido clorídrico recentemente publicados³⁰. Nesse caso, empregou-se ácido diluído (pH 1,5) e as reextrações do cádmio foram realizadas em três estágios com relação FA/FO 1,75:1 (vol/vol), usando-se água pura. Isso significa uma condição operacional menos agressiva, mas leva à geração de um enorme volume final de resíduos aquosos. Os estudos com ácido sulfúrico também geralmente empregam o ácido diluído (0,5-4,0 mol L⁻¹)^{3,17,21,23} e razões mássicas bateria/solução ácida entre 10 e 100 g L⁻¹. Neste trabalho a razão usada foi 150 g L⁻¹, ou seja, de 1,5 a 15 vezes mais, por conta do emprego de ácido concentrado. Por isso o volume de resíduo aquoso gerado (10 mL g⁻¹ de componente interno processado) foi cerca de dez vezes inferior ao da literatura. O binômio concentração de sal e volume de efluente final deve ponderado em vista de aspectos da legislação ambiental vigente, da eventual utilização dessa salmoura em algum processo e do custo local da água tratada. Uma solução ácida mais concentrada é mais corrosiva, exigindo material mais caro, mas reduz o volume de operação ou para o mesmo volume mais material pode ser processado (aumento de escala). Uma solução de lixívia mais diluída é menos corrosiva, mas exige maiores volumes de equipamento e uma escala de trabalho mais reduzida.

A Tabela 4 ilustra uma estimativa do consumo de insumos e água do processo apresentado neste trabalho, tendo por base o tratamento de 1 t de componentes internos das baterias níquel-cádmio (estabeleceu-se o trabalho com TBP a 75% vol. em querosene). Com base nas concentrações médias de níquel e cádmio após a dissolução dos componentes internos, de 1 t de material processado obtém-se 123,1 kg de óxido de níquel (99,5% m/m de pureza), e 177,5 kg de óxido de cádmio (99,5% m/m de pureza).

Existe uma forte concentração no consumo de ácido clorídrico e do hidróxido de sódio porque esses reagentes são empregados em

diversas etapas. O custo do solvente TBP é amortizado devido à possibilidade de quatro empregos sucessivos. O custo da resina também é amortizado pelo processo de regeneração da coluna.

CONCLUSÕES

O Cd pode ser recuperado com elevado rendimento (99,9% m/m), alto grau de pureza (99,5% m/m) e livre de níquel e ferro, por meio de extração com TBP puro ou levemente diluído em querosene. Nas condições deste trabalho, a geração de resíduos finais aquosos é dez vezes menor frente aos estudos publicados na literatura. De cada t de material processado pode obter-se 177,5 kg de cádmio como óxido. Os dados desta pesquisa apontam para a aplicabilidade de resinas aniônicas no isolamento do níquel, com alto rendimento (99,8% m/m) e pureza (99,5% m/m) a partir do refinado (sem cádmio), bastando para isso o ajuste da acidez livre. Esse procedimento elimina a interferência de elementos como ferro e cobalto. De cada tonelada de material processado recupera-se 123,1 kg de níquel na forma de óxido.

AGRADECIMENTOS

À Divisão de Química e Materiais Nucleares do Instituto de Engenharia Nuclear pelas análises químicas necessárias a este trabalho. A. P. M. G. Barandas agradece à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e à CAPES pela bolsa de M.Sc.; I. M. Valverde Jr. agradece à Agência Nacional de Petróleo (ANP) a concessão de bolsa de M. Sc. Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. http://www.cadex.com/download/NA_Battery_History.pdf, acessada em Outubro 2005.
2. Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S.; *J. Power Sources* **2006**, *157*, 600.
3. Nogueira, C. A.; Margarido, F.; *Hydrometallurgy* **2004**, *72*, 111.
4. Rydh, C. J.; Svard, B.; *Sci. Total Environ.* **2003**, *302*, 167.
5. <http://www.rbrcc.org/call2recycle/licensee/index.html>, acessada em Junho 2006.

6. Grant, J. C.; *Application Engineering Handbook*, General Electric Company: Washington, 2004, p. 2-1 – 2-14.
7. Besenhard, J. O.; *Handbook of Battery Materials*, Wiley-WCH: Nova Iorque, 1999.
8. <http://www.epba-europe.org/docs/tech01.htm>, acessada em Abril 2005.
9. http://shs.cemol.com.br/noticiacomentada/020503_not01.asp, acessada em Junho 2005.
10. Furtado, J. S.; *Baterias Esgotadas: Legislações & Gestão*, Relatório elaborado para o Ministério do Meio Ambiente, São Paulo, Brasil, 2003.
11. <http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=residuos/index.php3&conteudo=/residuos/pilhas.html>, acessada em Julho 2005.
12. *Impact Assessment on Selected Policy Options for Revision of the Battery Directive*, European Commission, Directorate General Environment, relatório final, Julho 2003.
13. <http://www.bbma.co.uk/environment.htm>, acessada em Setembro 2005.
14. Resolução Nº 257 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), de 30/06/1999, *Diário Oficial da União*, 22/07/1999.
15. Reidler, N. M. V. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2002.
16. www.p2pays.org/ref/07/06033.htm, acessada em Novembro 2005.
17. Freitas, M. B. J. G.; Rosalém, S. F.; *J. Power Sources* **2005**, 139, 366.
18. Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S.; *J. Power Sources* **2004**, 135, 320.
19. Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S.; *J. Power Sources* **2004**, 136, 186.
20. Zhu, N.; Zhang, L.; Li, C.; Cai, C.; *Waste Management* **2003**, 23, 703.
21. Rozário, A.; Silva, R. K. S.; Freitas, M. B. J. G.; *J. Power Sources*, no prelo.
22. Matuano, D. P.; Dorella, G.; Elias, R. C. A.; Mansur, M. B.; *J. Power Sources* **2006**, 159, 1510.
23. Tait, B. K.; *Hydrometallurgy* **1993**, 32, 365.
24. Galán, B.; *Chem. Eng. J.* **1998**, 70, 237.
25. Nogueira, C. A.; Delmas, F.; *Hydrometallurgy* **1999**, 52, 267.
26. Rickelton, W. A.; *Hydrometallurgy* **1998**, 50, 339.
27. Preston, J. S.; Patrick, J. H.; Steinbach, G.; *Hydrometallurgy* **1994**, 36, 143.
28. Owusu, G.; *Hydrometallurgy* **1998**, 47, 205.
29. Mantuano, D. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2005.
30. Reddy, B. R.; Priya, D. N.; Rao, S. V.; Radhika, P.; *Hydrometallurgy* **2005**, 77, 253.
31. Vogel, A. I.; *Análise Química Quantitativa*, 5ª ed., Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1992.
32. Charles, S.; Dubois, F.; Yunus, S.; Doncket, E. V.; *J. Fluorescence* **2000**, 10, 99.
33. Souza, R. M. P.; Leão, V. A.; Pina, P. S.; *Rev. Esc. Minas* **2005**, 58, 375.
34. John, L. W.; *Prefeasibility Process Flowsheets for Cobalt Recovery*, Biometallurgical: Gympie, 1999.
35. Kraus, K. A.; Moore, G. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1460.
36. Afonso, J. C.; Noronha, L. A.; Felipe, R. P.; Freidinger, N.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 602.
37. Mano, E. B.; Bonelli, C. M. C.; *Rev. Quim. Industrial* **1994**, 698, 18.
38. Resolução Nº 264 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), de 26/08/1999, *Diário Oficial da União*, 20/03/2000.
39. Resolução Nº 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), de 18/03/2005, *Diário Oficial da União*, 19/03/2005.