

PROCESSAMENTO DE PILHAS Li/MnO<sub>2</sub> USADAS

Jéssica Frontino Paulino, Natália Giovanini Busnardo e Julio Carlos Afonso\*

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

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

PROCESSING OF THE SPENT Li/MnO<sub>2</sub> BATTERY. This work presents two recycling processes for spent Li/MnO<sub>2</sub> batteries. After removal of the solvent under vacuum the cathode + anode + electrolyte was submitted to one of the following procedures: (a) it was calcined (500 °C, 5 h) and the calcined solid was submitted to solvent extraction with water in order to recover lithium salts. The residual solid was treated with sulfuric acid containing hydrogen peroxide. Manganese was recovered as sulfate; (b) the solid was treated with potassium hydrogen sulfate (500 °C, 5 h). The solid was dissolved in water and the resulting solution was added dropwise to sodium hydroxide. Manganese was recovered as dioxide. The residual solution was treated with potassium fluoride in order to precipitate lithium fluoride.

Keywords: spent Li-batteries; metals recovery; manganese.

## INTRODUÇÃO

As pilhas e baterias que empregam o lítio, o mais leve dos metais, como anodo (pólo positivo) passaram a ser investigadas com o advento da exploração espacial, no início dos anos 60. Isso ocorreu pela necessidade de se dispor de pequenos sistemas eletroquímicos duráveis, confiáveis e de alta densidade de energia. Assim, para desempenhar o papel de anodo, passaram a ser estudados materiais contendo substâncias simples e/ou compostas de elementos químicos localizados do lado esquerdo superior da tabela periódica (lítio e sódio). Já os candidatos a catodo (pólo negativo) foram procurados no canto direito superior da tabela (flúor, cloro e oxigênio).

Ao longo dessa busca pelo elemento ou composto mais adequado, muitos sistemas foram propostos, mas poucos permaneceram em função de exigências práticas (segurança, durabilidade e confiabilidade)<sup>1</sup>. Entre esses, estão as pilhas Li/MnO<sub>2</sub>, que foram lançadas no mercado no início dos anos 80<sup>2</sup>.

Devido à alta reatividade do lítio metálico com a água, essas pilhas empregam eletrólitos dissolvidos em solventes não aquosos, em recipientes selados. O sistema Li/MnO<sub>2</sub> é o exemplo mais representativo das pilhas primárias (de uso único) de lítio. O processo de descarga envolve a oxidação do lítio metálico e a redução do manganês, de acordo com a reação (1):



Essa pilha fornece um potencial (voltagem) em torno de 3,0 V à temperatura ambiente, mas mostra excelente desempenho em temperaturas superiores.

As pilhas e baterias à base de lítio são atualmente uma opção consagrada no mercado de energia portátil para pequenos aparelhos eletrônicos<sup>3</sup>, principalmente em detrimento do consumo das baterias Ni-Cd. As baterias à base de lítio estão tornando-se competitivas no mercado para uso em telefones celulares, computadores e outros aparelhos portáteis, onde existe necessidade de alta densidade de energia<sup>4</sup>. As projeções indicam um aumento significativo do percentual de mercado nos próximos anos, tal como

já observado no período 1998-2003: de 8,4 para 23,7% do segmento de energia portátil no primeiro mundo<sup>5</sup>. Atualmente existem duas vertentes de pesquisa e desenvolvimento para a evolução tecnológica desses produtos<sup>6-8</sup>: a ampliação da vida útil (horizonte de até 15 anos para aplicações na área aeroespacial), o que exige o conhecimento das reações paralelas que degradam os componentes com o tempo e reduzem a capacidade de carga (ou a voltagem) da bateria e, a substituição dos componentes atuais por outros que permitam aumentar a densidade de carga, a vida útil e a segurança no manuseio e na estocagem. Na atualidade, a principal aplicação da pilha Li/MnO<sub>2</sub> é no segmento das câmeras digitais<sup>9</sup>.

Devido ao fato de a tecnologia de produtos à base de lítio ser relativamente recente, existem lacunas na legislação em vigor que trata da destinação final de pilhas e de baterias usadas desse tipo na Europa e nos EUA. Normalmente uma pilha de lítio após esgotamento é descartada no lixo urbano<sup>9-12</sup>. Com a tendência de aumento do consumo desses produtos, eles então passarão a ter um percentual maior no lixo tecnológico descartado daqui para frente<sup>13</sup>, o que exige uma definição clara em termos de legislação quanto ao que deve ser feito após o fim da vida útil.

A grande vantagem, em termos ambientais, é a ausência de metais pesados reconhecidamente danosos à saúde como mercúrio, cádmio e chumbo nas pilhas (e baterias) à base de lítio<sup>14</sup>. Porém, os perigos relativos à pilha Li/MnO<sub>2</sub> são de outra natureza: após a corrosão do invólucro externo, libera-se o solvente não aquoso, o qual é inflamável e tóxico (provoca dores de cabeça); o lítio metálico não reagido, em contato com água e umidade do ar, desprende calor e gás inflamável (hidrogênio), podendo levar à ignição do produto descartado. Por isso, a presença de voltagem residual nesse resíduo é um problema, pois significa a presença de lítio metálico. O ideal seria a descarga total desse produto antes do descarte<sup>15</sup>.

As características acima listadas para a pilha usada tornam a disposição final inadequada e até mesmo a reciclagem uma operação de risco, em função da possibilidade de fogo e explosão. Tentativas de abri-las sem cuidados com a segurança podem expor a pilha à umidade do ar, provocando reações violentas, curto-circuito entre seus componentes e ignição do solvente<sup>9</sup>. Existem duas plantas de reciclagem em escala comercial em operação<sup>11,13</sup>. Na etapa crítica de abertura do produto (trituração, moagem) esses proces-

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

os empregam nitrogênio líquido ou fornos com alta taxa de ventilação<sup>13,16</sup>. No primeiro caso, a criogenia visa reduzir a reatividade do material e facilita a separação dos componentes (catodo, anodo, solvente, separador polimérico e invólucros)<sup>16</sup>. Uma vez resfriado, o invólucro externo é aberto e o conteúdo interno é misturado à água (o lítio metálico reage liberando gás hidrogênio). No processo, o principal produto de lítio obtido é seu hidróxido<sup>13</sup>. A abertura a frio absorve a maior parte do calor gerado no atrito da abertura do invólucro externo, no curto-circuito e na reação do lítio com a umidade do ar<sup>1</sup>. No processo sob aquecimento as pilhas Li/MnO<sub>2</sub> são literalmente incineradas, o que elimina o solvente, o eletrólito e quase todo o lítio é perdido. Os produtos são abertos antes da incineração<sup>13</sup>. O manganês é recuperado a partir do resíduo obtido.

As pilhas Li/MnO<sub>2</sub> são raramente empregadas em estudos de reciclagem<sup>9,15</sup>, talvez por conta de dois fatores: ausência de um componente de elevado valor agregado em quantidade considerável e sua menor participação de mercado frente à bateria de íon-lítio. A princípio, o processamento dessa pilha é relativamente simples devido essencialmente à química bem diferenciada de seus componentes principais e à presença de poucos elementos em sua formulação<sup>1,5,7,13</sup>.

O tratamento dos resíduos a serem eventualmente gerados inclui o gerenciamento do flúor – grave poluente ambiental – presente na formulação do eletrólito, o que vem estimulando a substituição deste último por polímeros sólidos condutores<sup>6-8</sup>.

Este trabalho visou desenvolver processos de recuperação de elementos aplicáveis às pilhas Li/MnO<sub>2</sub>, contemplando assim um assunto extremamente pouco mencionado na literatura, que dá grande ênfase ao estudo da bateria secundária de íon-lítio. Mantendo a filosofia adotada no trabalho com outros tipos de lixo tecnológico em nosso laboratório, as pesquisas efetuadas levaram em conta, tanto quanto possível, o uso de reagentes não tóxicos e geradores de grande quantidade de resíduos e a minimização do consumo energético.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Matérias-primas

Foram empregadas 30 pilhas Li/MnO<sub>2</sub> de diferentes fornecedores, fabricadas entre 2000 e 2004, usadas em câmaras digitais. As massas dessas amostras foram determinadas utilizando-se uma balança analítica e, em seguida, colocadas em congelador para resfriamento à temperatura próxima de -5 °C em embalagem plástica.

As pilhas foram abertas por serragem do invólucro de aço em capela sob exaustão, sendo a seguir imediatamente deixadas por 1 h em repouso em sistema a vácuo antes de ligá-lo para coleta do solvente não aquoso presente. O vácuo foi ligado por 20 min para remoção e condensação do solvente. Na seqüência, a pilha sem o solvente foi aberta por completo, permitindo distinguir seus componentes: invólucro externo, feito de aço; separador catodo/anodo (fita de material polimérico, de cor branca, correspondendo a polipropileno); suporte metálico (tela de níquel) visando dar sustentação ao catodo (óxido de manganês(IV) contendo carbono); anodo, contendo o lítio, colado ao separador catodo/anodo; o eletrólito dispersa-se entre o catodo e o anodo.

### Procedimento – fusão com bissulfato de potássio (KHSO<sub>4</sub>)

Após a remoção do solvente a massa correspondente ao catodo + anodo + eletrólito foi misturada com o fundente acima, em uma razão mássica amostra/fundente 1:7,5. A fusão foi conduzida em mufla a 500 °C (4 °C min<sup>-1</sup>) por 5 h, com alimentação contínua de ar para evitar a redução de parte do sulfato a sulfeto devido ao

carbono presente no catodo. A baixa taxa de aquecimento visava evitar a ignição do carbono. A massa fundida resfriada foi dissolvida em água (8 mL g<sup>-1</sup>) a 90 °C (300 rpm) em 1 h. A solução obtida, de tonalidade rósea (devido ao íon Mn<sup>2+</sup>), foi lentamente vertida em solução de hidróxido de sódio (12,5 mol L<sup>-1</sup>) de modo que, após a mistura, o pH se mantivesse acima de 9. Esta solução alcalina continha peróxido de hidrogênio (3% m/m) a fim de apressar a oxidação do Mn(II) a Mn(IV). O precipitado de dióxido de manganês foi filtrado e lavado com água até pH neutro e ausência de íons Na<sup>+</sup> (tipicamente, 6 mL g<sup>-1</sup> sólido) sendo, a seguir, seco em estufa a 150 °C por 2 h. À solução sem manganês adicionou-se, vagarosamente, solução saturada de fluoreto de potássio, obtendo-se um precipitado branco-translúcido de fluoreto de lítio (LiF), que foi filtrado e lavado (3 mL g<sup>-1</sup>) com solução de ácido fluorídrico 0,01 mol L<sup>-1</sup> e depois com água (3 mL g<sup>-1</sup>) à temperatura de 5-10 °C. O efluente final líquido foi tratado com solução saturada de sulfato de cálcio, precipitando os íons fosfato e fluoreto remanescentes em solução (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e CaF<sub>2</sub>, respectivamente) e, por fim, neutralizado com solução de ácido sulfúrico (1 mol L<sup>-1</sup>), com formação dos sulfatos de potássio, sódio e cálcio.

### Procedimento – calcinação prévia

Após a remoção do solvente, a massa correspondente ao catodo + anodo + eletrólito foi calcinada em mufla a 500 °C (4 °C min<sup>-1</sup>) por 5 h. Esse procedimento levou à eliminação do carbono presente no catodo, na forma de dióxido. O sólido calcinado foi submetido à extração em aparelhagem tipo soxhlet com água (24 h, 35 mL g<sup>-1</sup>) para remoção de sais de lítio presentes. A solução aquosa obtida, de aspecto turvo, foi evaporada, fornecendo um sólido branco fosco. O sólido não extraído foi tratado com uma mistura 1:1 vol/vol de ácido sulfúrico concentrado e água a 90-100 °C (3 mL da mistura g<sup>-1</sup> sólido), com adições periódicas de peróxido de hidrogênio para reduzir todo o manganês ao número de oxidação + 2. Não se utilizou ácido nítrico porque não tem efeito sobre o precipitado e ácido clorídrico porque Mn(IV) e Mn(III) reagem com liberação de gás cloro. Após a dissolução total da massa, passou-se à fase de evaporação da solução, de intensa cor rósea-dourada; ao cabo de 2 h cristalizou um sólido róseo fosco, correspondendo a sulfato de manganês, que foi filtrado a vácuo em cadinho filtrante de vidro sinterizado, lavado com etanol e seco à temperatura ambiente. A solução ácida residual foi neutralizada com hidróxido de sódio (12,5 mol L<sup>-1</sup>) para precipitação dos metais presentes, mas também tentou-se o seu reaproveitamento no processamento de novos sólidos contendo manganês.

### Métodos analíticos

Os metais (em solução) foram analisados por absorção atômica (Perkin Elmer AAS 3300), cujos limites de detecção, determinados experimentalmente, são: manganês e ferro: 0,5 mg L<sup>-1</sup>; lítio: 1 mg L<sup>-1</sup>. As amostras foram dissolvidas em água régia para essa análise. Lançou-se mão também da gravimetria (pesagem dos sólidos obtidos nas diversas etapas do processo). Os íons fosfato e fluoreto foram dosados através da cromatografia de íons (Dionex DX 100, limite de detecção 0,01 mg L<sup>-1</sup>). A difração de raios-x (DRX) foi empregada para a avaliação das fases cristalinas existentes em diversos sólidos obtidos ao longo do processamento da pilha (difratômetro Philips PW 1820; fonte de radiação Cu-K $\alpha$ , varredura angular (2 $\theta$ ) 12-70°, com passo de 0,020° e tempo de 1 s por passo; as amostras apresentavam granulometria menor que 0,0044 mm). A fluorescência de raios-x (FRX) foi usada na análise química desses mesmos sólidos (aparelho de fluorescência Rigaku

K-1800, usando como fonte de radiação Cu-K $\alpha$ ). Curvas de calibração foram estabelecidas para manganês, ferro e lítio, onde as concentrações das soluções-padrão variaram de 0,1 a 10 g L<sup>-1</sup>. As análises quantitativas foram complementadas por ensaios qualitativos clássicos para as soluções e os sólidos<sup>17,18</sup>. O solvente orgânico foi analisado por infravermelho. A voltagem residual das pilhas foi obtida por meio de um multímetro digital.

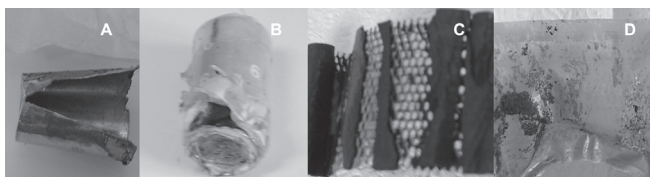
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Voltagem residual das pilhas

Os dados experimentais mostram que 92% das amostras avaliadas continham voltagem residual superior a 2,0 V, o que configura um considerável desperdício energético do produto tecnológico em estudo. Voltagem residual entre 1,5 e 2,0 V foi encontrada em 2% das amostras, 1% entre 1,0 e 1,5 V, 1% entre 0,5 e 1,0 V e 4% entre 0,0 e 0,5 V. Provavelmente, a densidade de corrente tornou-se insuficiente para o funcionamento dos dispositivos eletroeletrônicos (câmaras digitais), levando à substituição da pilha usada por uma nova, já que não existem ainda produtos que exigem uma baixa densidade de corrente para seu funcionamento e que empreguem a pilha deste trabalho. Isso significa, efetivamente, um risco em potencial para a abertura dessas pilhas e para o descarte inadequado no lixo comum, por conta da presença de lítio não reagido em seu interior. Esse fato já foi registrado em estudo prévio na literatura<sup>1</sup> e enfatiza a necessidade da descarga total do produto antes de sua reciclagem ou eventual disposição final.

### Aspecto visual dos componentes

Uma vez aberto o invólucro externo (Figura 1a), a pilha mostrou um aumento de temperatura de 25 para ca. 45 °C, o que explica o período de 1 h antes de ligar o sistema a vácuo para a coleta do solvente. Os demais componentes acham-se dispostos em camadas sobrepostas catodo-separador-anodo (Figura 1b). Apesar do emprego de lítio metálico, este metal é muito mole (dureza 0,6 na escala de Mohs), o que não coloca dificuldades na manufatura do produto. Ao desenrolar as camadas, destacam-se o catodo, composto por carbono + dióxido de manganês suportado em tela de níquel (Figura 1c), e o separador, onde se identifica um pó fosco esbranquiçado (Figura 1d), solúvel em água e que dá reação fortemente alcalina (trata-se do hidróxido de lítio). Após lavagem com água, o separador apresenta cor branca leitosa.



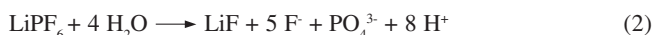
**Figura 1.** Após a abertura da blindagem externa (a), os componentes internos da pilha Li/MnO<sub>2</sub> se acham em camadas sobrepostas (b); catodo (dióxido de manganês + carbono) suportado em tela de níquel (c); separador impregnado com hidróxido de lítio (d)

### Composição das pilhas

A composição média das pilhas de lítio evidenciou que o sólido que compõe o catodo corresponde a cerca de 70% da massa total. A blindagem de aço tem uma participação bem menor (5%) que no caso das pilhas e baterias comuns (45-50% m/m)<sup>19</sup>, por

conta do meio interno não ser corrosivo. Não foi possível quantificar o eletrólito porque ele se acha disperso entre o catodo, o anodo e o separador. O solvente não aquoso encontrado foi o carbonato de propileno (90% das amostras) e a 1,3-dioxolana (10% das amostras), confirmando dados prévios da literatura<sup>1,20</sup>, representando em média 5% m/m da composição da pilha. A tela metálica e o separador + compostos de lítio representam, respectivamente, 13 e 7% m/m da massa total.

A FRX permitiu evidenciar na massa correspondente ao anodo + catodo + eletrólito a presença de manganês, ferro e lítio como metais principais. Outros elementos encontrados em quantidades-traço foram sódio e cálcio. Tanto as análises por fluorescência quanto as de absorção atômica apontam para os seguintes teores médios na pilha como um todo: manganês: 32,0 ± 2,5% m/m; lítio: 8,5 ± 0,6% m/m; ferro: 0,3 ± 0,1% m/m. Apenas picos referentes ao fósforo foram encontrados, evidenciando a presença do eletrólito hexafluorofosfato de lítio (LiPF<sub>6</sub>) nas amostras em estudo, o que confirma seu uso dominante na literatura<sup>1,3,6,7</sup>. Esse eletrólito é facilmente hidrolisado pela água (mesmo a umidade do ar é suficiente para a reação) e a reação desta com o lítio metálico presente permite sugerir as seguintes reações no momento da abertura da pilha:

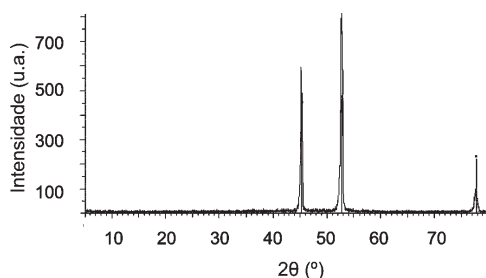


### Recuperação do lítio

Os primeiros ensaios enfocaram a extração direta de sais de lítio em extrator tipo Soxhlet com água em refluxo por 24 h. A presença de carbono, meio fortemente adsorvente, dificultou a recuperação desses sais. Isso justifica a decisão de pré-calcinar a massa (sob baixa taxa de aquecimento) a fim de eliminar o carbono (como dióxido), que representa em média 15% da massa inicial calcinada. Esse procedimento melhorou enormemente o rendimento do processo. Enquanto que a recuperação de lítio chega a cerca de 90% m/m com a amostra calcinada, esse valor não atinge sequer 20% quando do tratamento da amostra contendo carbono.

Ensaio qualitativos<sup>17,18</sup> acusaram que o lítio se acha contido em dois sais, fluoreto e fosfato. Esses compostos são pouco solúveis em água (LiF, 2,7 g L<sup>-1</sup>; Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 0,3 g L<sup>-1</sup> a 25° C)<sup>16</sup>, o que ajuda a explicar a baixa recuperação dos mesmos em presença de um meio adsorvente como o carbono. Os compostos acima identificados estão de acordo com as reações envolvendo a degradação do eletrólito e a oxidação do lítio metálico apresentadas no item “composição das pilhas”. Os dados de cromatografia de íons indicam que, em média, o fluoreto de lítio compõe 70% m/m do sólido total. Ambos os sais de lítio são de alto valor agregado<sup>21</sup>, mas é necessário o tratamento da mistura deles para obtenção de apenas um dos compostos.

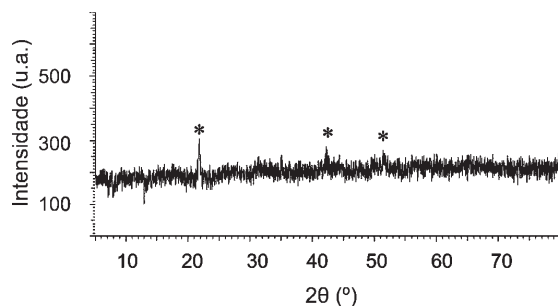
Na rota de processamento via fusão com bissulfato de potássio, o lítio é recuperado após o isolamento do manganês. O rendimento é inferior ao da rota de calcinação, principalmente devido ao aumento de volume após a adição da solução contendo manganês à solução de hidróxido de sódio e a lavagem do precipitado de dióxido de manganês. Apesar disso, o lítio é obtido na forma de um único composto, cuja análise por cromatografia de íons dá uma pureza acima de 99% m/m; o difratograma da Figura 2 mostra que se trata de um sólido bem cristalizado. Deve-se salientar também que não se pode precipitar o lítio como fluoreto antes do isolamento do manganês porque seu fluoreto também não é muito solúvel em água<sup>17</sup>; como a quantidade de manganês é bem superior à do lítio, o fluoreto de manganês acabará por co-precipitar junto com o fluoreto de lítio.



**Figura 2.** Difratograma de raios-x do fluoreto de lítio obtido após precipitação por adição de solução saturada de fluoreto de potássio

### Recuperação do manganês

Uma vez separada a maior parte do lítio na rota de calcinação, o sólido não extraído apresentava-se na forma de um pó marrom a cinza escuro. A DRX acusou que se trata de um material de baixa cristalinidade, mas aparecem picos referentes a um óxido misto de manganês e lítio (Figura 3), insolúvel em água, o que explica a recuperação não quantitativa do metal alcalino na extração. Tendo em vista a presença de ferro e de lítio não extraído, a opção de tratar este sólido com ácido sulfúrico visava unicamente a obtenção de um produto final de manganês de pureza elevada. De fato, o sulfato de manganês (MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) obtido apresenta um excelente grau de pureza, acima de 99,5% m/m, conforme dados de absorção atômica. O ferro compõe menos de 0,05% em massa; o lítio não foi detectado dentro das condições de análise.



**Figura 3.** Difratograma de raios-x da massa calcinada após a extração dos sais de lítio com água. Os picos correspondem ao óxido misto Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

A solução ácida final, praticamente incolor, contém manganês, lítio e ferro. Dados de absorção atômica indicam que cerca de 8% m/m do manganês total da pilha se acha nesta solução, bem como praticamente todo o ferro e 5% m/m do lítio. A neutralização com hidróxido de sódio, além de consumir uma enorme quantidade de base (3-4 vezes o volume da solução ácida a ser tratada), gerou um efluente final salino de alta concentração, a ponto de ter sido necessária a adição de água para solubilizar o sulfato de sódio que precipita no momento da neutralização. Após superar essa dificuldade, obtém-se um sólido marrom escuro, correspondendo aos hidróxidos de ferro e manganês co-precipitados. A solução neutralizada é incolor. Os sais de cálcio precipitados (fosfato/fluoreto) dessa solução, que podem ser destinados a aterros industriais classe I, correspondem a menos de 2% da massa da bateria inicial processada.

A outra alternativa foi reaproveitar a solução ácida após a cristalização do sulfato de manganês para o tratamento da massa calcinada de outra pilha. O cuidado aqui foi adicionar ácido sulfúrico para compensar as perdas na cristalização anterior. Pelo menos para 3 processamentos consecutivos o resultado foi bastante promissor – o sulfato cristalizado tinha pureza similar em todos os casos e o rendimento em massa de recuperação do metal situou-se em torno de 92%. A tendência com o uso repetido da solução ácida é o aumento da concentração de ferro até o ponto de seu sulfato co-cristalizar com o sal de manganês, contaminando o produto final de interesse. Uma alternativa viável para contornar esse problema é a remoção do ferro dessa solução sulfúrica por extração com solventes<sup>22,23</sup>.

No caso do processamento pela rota de fusão, a recuperação do manganês atingiu valores mais elevados, acima de 99% m/m, face à seletividade da reação de precipitação empregada. Contudo, o ferro e parte do fosfato se acham igualmente presentes nesse precipitado de sorte que, embora componham menos de 0,8% m/m do total, dependendo da utilização do dióxido de manganês, pode ser necessária uma etapa de purificação suplementar.

### Comparação entre as duas rotas de processamento

A Tabela 1 mostra o perfil das duas metodologias empregadas neste trabalho. A recuperação do solvente é etapa prévia comum aos dois procedimentos, não sendo objeto da presente discussão.

Um problema de ambos os métodos é o íon fosfato, que interfere na pureza do produto final contendo lítio na rota de pré-calcinação e no produto final de manganês pela rota de fusão. A

**Tabela 1.** Desempenho comparativo das duas rotas de processamento de pilhas Li/MnO<sub>2</sub>

Parâmetro	Processo 1 – rota de fusão (MnO <sub>2</sub> + LiF)	Processo 2 – rota de calcinação prévia (LiF/Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O)
Solvente	98,9 ± 0,5% m/m	98,9 ± 0,5% m/m
Recuperação do lítio	50,0 ± 1,0% m/m LiF: 99,5 ± 0,1% m/m	90,0 ± 1,5% m/m LiF: 70,0 ± 1,0% m/m Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : 30,0 ± 1,0% m/m
Recuperação do manganês	99,5 ± 0,2% m/m MnO <sub>2</sub> : 99,0 ± 0,2% m/m Ferro + fosfato: 0,8 ± 0,3% m/m	92,1 ± 0,1% m/m MnSO <sub>4</sub> : 99,7 ± 0,2% m/m
Geração de resíduos	Maior	Menor (reciclo do liquor ácido)
Consumo energético	Menor (duas fontes: a fusão e a dissolução da massa fundida em água)	Maior (quatro fontes: calcinação, extração/isolamento de sais de lítio, dissolução do sólido contendo manganês e cristalização do seu sulfato)
Insumos tóxicos/perigosos empregados	Fluoreto de potássio Hidróxido de sódio (temperatura ambiente)	Ácido sulfúrico concentrado (à quente)

tolerabilidade desse analito no produto final determinará a necessidade ou não de processamento adicional de purificação.

Com relação à gestão de resíduos, o reciclo é fundamental na rota de calcinação prévia, reduzindo enormemente a geração de efluentes finais salinos (cerca de 50 mL g<sup>-1</sup> massa processada considerando 3 reciclos da solução ácida), além de proporcionar redução no consumo de insumos e reagentes. Essa redução não é possível no caso da rota de fusão. O uso de um excesso de fundente e o tipo de reação de isolamento aplicado ao manganês acabam por gerar maior quantidade de resíduos finais (da ordem de 200 mL g<sup>-1</sup> de massa processada). Todavia, este procedimento, em termos de segurança, é menos perigoso, posto que não são empregadas soluções corrosivas do porte do ácido sulfúrico concentrado e sob aquecimento.

Tendo por base o tratamento de 1 t de componentes internos da pilha Li/MnO<sub>2</sub>, estimou-se o consumo de insumos/água e energia em cada processo estudado. No processo de fusão, empregam-se: 1500 L de peróxido de hidrogênio a 3% m/m (oxidar Mn(II) a Mn(IV)); 2 L de ácido sulfúrico concentrado (neutralizar o efluente após precipitação do fosfato/fluoreto com sulfato de cálcio); 30 kg de hidróxido de sódio (precipitar o dióxido de manganês); 7500 kg de bissulfato de potássio (fundente); 480 kg de fluoreto de potássio (precipitar o lítio); 0,3 L de ácido fluorídrico 40% m/m (lavar o precipitado de fluoreto de lítio); 0,25 kg de sulfato de cálcio (precipitar fluoreto e fosfato); 73 m<sup>3</sup> de água (dissolver a massa fundida, preparar soluções e lavagem de sólidos) e 94.000 kWh (energia consumida no processo de fusão e na dissolução da massa fundida em água). Os produtos obtidos são: 675 kg de dióxido de manganês (99,0% m/m de pureza) e 215 kg de fluoreto de lítio (99,5% m/m de pureza). Para o caso da rota de calcinação, tem-se as seguintes quantidades: 2760 L de ácido sulfúrico concentrado (solubilizar o manganês após extração dos sais de lítio); 750 L de peróxido de hidrogênio a 3% m/m (reduzir Mn(IV)/Mn(III) a Mn(II)); 33 m<sup>3</sup> de água (extrair sais de lítio e servir como aditivo à etapa de solubilização do manganês) e 212.000 kWh (energia gasta na eliminação do carbono, na extração de sais de lítio com água e na dissolução/cristalização do manganês). São produzidos 1206 kg de sulfato de manganês monohidratado (99,7% m/m de pureza) e uma mistura de 300 kg de fluoreto de lítio e 129 kg de fosfato de lítio.

Os números acima apresentados mostram que a rota de calcinação consome mais energia que a rota de fusão (cerca de 2,2 vezes mais), por conta do maior número de etapas em que o aquecimento é necessário (Tabela 1). Outro aspecto interessante é o emprego de menos reagentes na rota de calcinação, pois a separação lítio-manganês é fundamentalmente conduzida por métodos físico-químicos (solubilização/cristalização fracionada). Existe uma dificuldade que é a necessidade de separar os dois sais de lítio (por ex., por cristalização fracionada) ou então de converter um deles ao outro composto (por ex., via tratamento com ácido fosfórico).

## CONCLUSÕES

Apesar de ser um produto de alta tecnologia, em geral o aproveitamento energético da pilha Li/MnO<sub>2</sub> deixa a desejar e, como

consequência, há lítio metálico não reagido no produto usado, o que coloca uma dificuldade no desenvolvimento de técnicas de reciclagem desta pilha primária.

Confirmando as expectativas iniciais, o processamento da pilha Li/MnO<sub>2</sub> mostrou-se relativamente simples. Além do isolamento do solvente e da tela de níquel, a recuperação do manganês e do lítio pelo processo de fusão foi, respectivamente, de 99 e 50% m/m, enquanto que na rota de calcinação prévia os níveis de recuperação foram, respectivamente, 92 e 90% m/m. O fosfato, oriundo do eletrólito, é o principal interferente na qualidade do produto final contendo lítio (rota de calcinação) ou manganês (rota de fusão). O processo de calcinação permite a redução na geração de resíduos finais, em relação aos procedimentos clássicos de precipitação seletiva, por conta da possibilidade de reuso da solução ácida após a cristalização do sulfato de manganês, embora seja mais consumidora de energia que o procedimento de fusão.

## AGRADECIMENTOS

J. F. Paulino e N. G. Busnardo agradecem ao PIBIC/CNPq/UFRJ a concessão de bolsas de iniciação científica. Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pelas análises de difração de raios-x. Ao Instituto de Engenharia Nuclear (IEN) pelas análises de fluorescência de raios-x. Ao CNPq e à Fundação Universitária José Bonifácio (FUJB) pelo auxílio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- Contestabile, M.; Panero, S.; Scrosati, B.; *J. Power Sources* **1999**, *83*, 75.
- Castillo, S.; Ansart, F.; Robert, C. L.; Portal, J.; *J. Power Sources* **2002**, *112*, 247.
- Broussely, M.; Archdale, G.; *J. Power Sources* **2004**, *136*, 386.
- Ambrosio, R. C.; Ticianelli, E. A.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 243.
- Lupi, C.; Pasquali, M.; *Miner. Eng.* **2003**, *16*, 537.
- Broussely, M.; Biensan, P.; Bonhomme, F.; Blanchard, P.; Herreyre, S.; Nechev, K.; Staniewicz, R. J.; *J. Power Sources* **2005**, *146*, 90.
- Aurbach, D.; *J. Power Sources* **2005**, *146*, 71.
- Nazri, G. A.; Pistoia, O.; *Lithium Batteries: Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers: Norwell, 2003.
- Contestabile, M.; Panero, S.; Scrosati, B.; *J. Power Sources* **2001**, *92*, 65.
- <http://www.rbric.org/index.html>, acessada em Março 2005.
- [http://www.ctu.ch/news/Archiv\\_e/Batteries.htm](http://www.ctu.ch/news/Archiv_e/Batteries.htm), acessada em Novembro 2005.
- <http://www.recymet.ch/pla.htm>, acessada em Dezembro 2005.
- Lain, M. J.; *J. Power Sources* **2001**, *97-98*, 736.
- Rydh, C. J.; Svärd, B.; *Sci. Total Environ.* **2001**, *92*, 65.
- Lee, C. K.; Rhee, K. I.; *Hydrometallurgy* **2003**, *68*, 5.
- Lupi, C.; Pasquali, M.; Dell'Era, A.; *Waste Management* **2005**, *25*, 215.
- Lurie, L.; *Handbook of Analytical Chemistry*, Mir: Moscou, 1978, cap. 6 e 10.
- Feigl, F.; *Spot Tests In Inorganic Analysis*, Elsevier: Amsterdam, 1958.
- Afonso, J. C.; Barandas, A. P. M. G.; Silva, G. A. P.; Fonseca, S. G.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 573.
- Marchese, J.; Valenzuela, F.; Basualto, C.; Acosta, A.; *Hydrometallurgy* **2004**, *72*, 309.
- Rydh, C. J.; Svärd, B.; *Sci. Total Environ.* **2003**, *302*, 167.
- Principe, F.; Demopoulos, G. P.; *Hydrometallurgy* **2004**, *74*, 93.
- Ismael, M. R. C.; Carvalho, J. M. R.; *Miner. Eng.* **2003**, *16*, 31.
- <http://www.surepure.com>, acessada em Março 2006; <http://www.vgdusa.com/chemicals>, acessada em Abril 2006.