



ICTR 2004 – CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Costão do Santinho – Florianópolis – Santa Catarina

**RECUPERAÇÃO DE VALORES EM BATERIAS NIQUEL-HIDRETOS METÁLICOS
EXAURIDAS**

J. C. Ferreira
D.A. Fungaro
A. Abrão
F.M.S. Carvalho

PRÓXIMA

Realização:



ICTR – Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável
NISAM - USP – Núcleo de Informações em Saúde Ambiental da USP



RECUPERAÇÃO DE VALORES EM BATERIAS NIQUEL-HIDRETOS METÁLICOS EXAURIDAS

J. C. Ferreira⁽²⁾, D.A. Fungaro⁽³⁾, A. Abrão⁽⁴⁾, F.M.S. Carvalho⁽⁵⁾

Resumo

Neste trabalho apresenta-se o desenvolvimento de um processo para a recuperação econômica dos elementos constituintes de baterias de níquel-hidretos metálicos (Ni-MH) exauridas, com vista à remediação do meio ambiente e recuperação dos metais neles contidos. O processo abrange a abertura das baterias e separação final de seus principais constituintes. Realiza-se a recuperação dos elementos por lixiviação com ácido e utilizam-se processos de separação como cromatografia de extração e precipitação seletiva. Serram-se os casulos longitudinalmente e lixiviam-se as baterias em meio clorídrico, inclusive com os casulos plásticos. Em seguida filtra-se para a separação dos materiais que não se dissolveram, como plástico e papel. Acerta-se o pH da solução resultante próximo a 3,5, adequado para a percolação em uma coluna contendo um suporte polimérico macroporoso no qual se fixa o ácido dietil hexil fosfórico (DEHPA). Nesta coluna retêm-se as terras raras, ferro, zinco e alumínio. Cobalto e níquel seguem na fase aquosa e são percolados numa coluna do suporte contendo agora o ácido bis (2,4,4 trimetil-pentil) fosfínico (Cyanex 272). Nesta coluna retém-se o cobalto passando todo o níquel no efluente. Eluem-se os elementos da primeira coluna, precipitam-se as terras raras com ácido oxálico, as quais são pesadas finalmente como óxidos. Recuperam-se todos os elementos da bateria como concentrados de bom teor metálico, para futuro trabalho de purificação. As análises foram feitas usando-se voltametria, fluorescência de raios-x, gravimetria e titulações volumétricas.

Palavras-chave: Baterias níquel metal-hidretos; Níquel, Cobalto, Reciclagem.

(2) Químico, Mestre em Ciências – Químico da Divisão de Tecnologia Química e Ambiental (CQMA/IPEN). Caixa Postal 11049, tel: 3816-9361, São Paulo, Brasil. E-mail jcferrei@ipen.br

(3) Química, Doutor em Ciências – IQUSP, Orientadora da Pós Graduação da Universidade de São Paulo e Pesquisadora do Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – IPEN-CNEN/SP, Caixa Postal 11049, tel 3816-9326, São Paulo, Brasil. E-mail dfungaro@ipen.br

(4) Químico, Doutor em Química – IQUSP, Orientador da Pós – Graduação do Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – IPEN-CNEN/Sp, Caixa postal 11049, tel. 3816-9330, São Paulo, Brasil. E-mail: aabração@ipen.br

(5) Química, Doutor em Ciências – IQUSP, Orientadora da Pós – Graduação do Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – IPEN-CNEN/SP e Pesquisadora do CQMA-IPEN, Caixa postal 11049, tel. 3816-9334, São Paulo, Brasil. E-mail: fatimamc@ipen.br

Introdução

Em 30/06/99 o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) teve aprovada resolução que trata do problema do descarte de resíduos sólidos, na qual consta que fabricantes e distribuidores terão prazos para dar uma solução ambientalmente correta para os produtos usados. A medida inclui todos os tipos de baterias e pilhas, inclusive as de telefones celulares, de automóveis e de uso médico-hospitalar. A resolução do CONAMA tem força de lei e proíbe o despejo 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 obriga as empresas fabricantes a recolher as baterias usadas. Entretanto, a norma federal que estabeleceu teores de cada metal pesado na composição das pilhas e baterias não conseguiu, na prática, regulamentar o destino adequado destes produtos. O consumidor comum, desinformado, continua contaminando o lixo doméstico com metais pesados.

Baterias de celulares usadas representam um grave problema ambiental, pois podem vazar e, pela ação das águas da chuva, contaminarem rios, solo e o lençol freático. Havendo cultivo no solo ou plantações irrigadas com água contaminada, esses metais chegam aos vegetais, podendo ser ingeridos, acumulando-se no organismo humano. Os metais pesados afetam, sobretudo o sistema nervoso e os rins e podem causar câncer.

A reciclagem de baterias de Ni-Cd já foi alvo de desenvolvimento no IPEN ^[1]. Na presente pesquisa apresenta-se um processo para a reciclagem dos metais contidos nas baterias Ni-MH.

As baterias Ni-MH fazem parte do grupo das chamadas *baterias secundárias*, que são representadas por uma célula eletrolítica, ou por um grupo destas células, para a geração de energia elétrica as quais, depois de descarregadas, podem ser restauradas para sua condição de carga original por uma corrente elétrica fluindo na direção oposta ao fluxo de corrente na qual a célula foi descarregada.

As baterias recarregáveis de Ni-MH têm alta capacidade eletroquímica (1,5 a 2,0 vezes as da baterias de Ni-Cd), apresentam segurança e uma adequada compatibilidade ambiental, isto é, nenhum material de alta toxicidade é utilizado como cádmio ou chumbo. Estas baterias têm eficiência comprovada em uma larga faixa de temperatura (-20 a + 60 °C) e possuem vida longa (500 a 1000 ciclos). Nos últimos anos elas têm sido comumente adotadas em aplicações portáteis eletrônicas tais como computadores pessoais, videocassetes e telefones móveis. O uso de baterias de Ni-MH tem aumentado ano após ano, chegando a compreender cerca de 50% do mercado total de baterias recarregáveis (íons-Li – 30% e Ni-Cd 20%). Espera-se, portanto, um grande número de baterias de Ni-MH sendo descartado num futuro próximo. Assim, a reciclagem e o tratamento deste tipo de baterias fazem-se necessários. Do ponto de vista econômico, as baterias Ni-MH contém significante quantidade de metais de valor como níquel, cobalto e terras raras.

A extração de cobalto e níquel e sua separação de soluções amoniacaís, clorídricas e sulfúricas tem sido de interesse há muito tempo. Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos no campo da extração com solventes, troca iônica e precipitação fracionada. Embora alguns reagentes tenham sido desenvolvidos para a extração seletiva do níquel (II) e sua separação do cobalto (II) ^[2], a rota mais comum tem sido extrair o cobalto (II), deixando o níquel (II) na fase aquosa.

Muitas pesquisas foram baseadas na separação de Co e Ni das baterias níquel-hidretos metálicos, usando operações como a lixiviação com ácido, seguida por extração com solventes ^[3-7]. Há vários esforços no sentido de sintetizar agentes mais seletivos para o cobalto em relação ao níquel, principalmente ácidos fosfônicos e fosfínicos ^[8-12], realizados com sucesso nas plantas de separação Co-Ni. A maioria destes métodos compara a extração e separação destes elementos com sais de sódio de DEHPA, PC 88A e Cyanex 272, onde se nota a superioridade deste último para a seletividade na extração de Co e Ni.

O processo BATENUS ^[13] prevê uma solução global para o tratamento do rejeito de mistura de baterias, usando ácido sulfúrico para a lixiviação e uma combinação de troca iônica e extração com solventes para a purificação dos metais. A separação de cobalto e níquel por extração com solventes tem sido extensivamente estudada e algumas plantas industriais já estão em operação. Basicamente, portanto, os processos de tratamento de baterias não diferem muito de uma instalação para outra.

No presente trabalho, propõe-se para o tratamento das baterias Ni-MH um processo envolvendo desde a abertura mecânica das baterias até a separação dos principais metais constituintes. Faz-se uso também de método de separação por precipitação seletiva e cromatografia de partição, onde se fixa um extrator orgânico em um suporte inerte. Escolheu-se como suporte o macropolímero XAD-16 e como agentes extratores orgânicos o ácido dietilhexilfosfórico (DEHPA), para a retenção das terras raras e o ácido bis (2,4,4 tri-metil-pentil) fosfínico (Cyanex 272), para separação cobalto - níquel.

Materiais e Métodos

Abertura dos Casulos Plásticos e Lixiviação Ácida

Serra-se o casulo contendo as baterias longitudinalmente e lixiviam-se todos os componentes, incluindo-se o casulo plástico, em ácido clorídrico a quente. Próximo ao término da dissolução acrescenta-se uma pequena quantidade de ácido nítrico para garantir a dissolução completa de todos os metais. Em seguida, filtra-se para a separação dos plásticos.

Separação dos elementos da bateria

Inicia-se o processo de separação e purificação por meio de cromatografia de extração e precipitação seletiva do filtrado. Acerta-se o pH da solução para 3,5 com NH_4OH 1:1, precipitando-se o hidróxido de ferro. O filtrado do hidróxido de ferro contém níquel, cobalto e terras raras.

Prepara-se uma coluna com XAD – 16 impregnados com DEHPA. Nesta coluna retêm-se as terras raras, Após a lavagem da coluna com água faz-se a eluição das terras raras com ácido clorídrico diluído. As terras raras são precipitadas com ácido oxálico e calcinadas a 900 °C. Analisou-se o óxido final por fluorescência de raios - x.

O efluente da coluna XAD-DEHPA contém o cobalto e o níquel. Acerta-se o pH desta solução para 5,5 e percola-se em outra coluna, do mesmo suporte, impregnado com Cyanex 272. Nesta coluna retêm-se o cobalto, passando o níquel ao efluente. Após a lavagem da coluna com água, eluem-se o cobalto com HCl 1M.

Ensaio Analítico

Usou-se tanto a gravimetria quanto a análise por fluorescência de raios-x para a determinação dos elementos de terras raras.

Para a determinação de níquel e cobalto usou-se a técnica de voltametria de redissolução adsorptiva. A técnica envolveu o enriquecimento do analito na superfície do eletrodo pela adsorção dos complexos formados com dimetilglioxima. Em seguida usou-se o processo de voltametria de onda quadrada para determinação dos metais complexados. A corrente resulta da redução do elemento ou ligante do complexo adsorvido.

Realizaram-se os experimentos eletroquímicos para análise de cobalto e níquel por voltametria usando-se o potenciostato / galvanostato Autolab Basic PGSTAT 30. Utilizou-se uma célula com: eletrodo de carbono vítreo, como eletrodo de trabalho (área de 0,071 cm^2); eletrodo de Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1} , como referência e eletrodo de Pt como eletrodo auxiliar (área de 0,031 cm^2).

Fez-se a determinação dos metais em meio de tampão amônia pH 9,5 e solução etanólica de dimetilglioxima 0,1 mol L^{-1} , com $E_d = -0,75 \text{ V}$ e $t_d = 1 \text{ min}$. Para a redissolução utilizaram-se os seguintes parâmetros de onda quadrada: $f = 100 \text{ Hz}$; $E_w = 25 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 1 \text{ mV}$. Encontraram-se os resultados pelo método de adição padrão.

Resultados e Discussão

Após a abertura mecânica, lixiviação ácida e dissolução dos metais das baterias, como descrito anteriormente, ficam separados o material plástico e algum papel, como mostra a Figura 1.

Esta técnica operacional revelou-se simples e factível, permitindo a separação dos metais solubilizados e dos rejeitos sólidos.



Figura 1 – Resíduo da lixiviação da bateria

Recuperação das terras raras

Para a recuperação das terras raras optou-se pela precipitação prévia do ferro como hidróxido. Para isso tratou-se a solução contendo todos os metais com hidróxido de amônio até pH 3,0-3,5, à temperatura ambiente. Separado o hidróxido de ferro fez-se a determinação gravimétrica após a calcinação do hidróxido a Fe_2O_3 .

O filtrado da separação do hidróxido de ferro contém níquel, cobalto e as terras raras. Estas foram separadas na coluna XAD-DEHPA, percolando-se o filtrado com pH 3,0-3,5. O efluente contém níquel e cobalto, como mostra a Figura 2.



Figura 2 – Retenção das terras raras em DEHPA suportado em XAD-16

Após lavagem da coluna com água, eluíram-se as terras raras com HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e precipitou-se com ácido oxálico para posterior obtenção dos óxidos.

Na Tabela 1 apresentam-se os teores dos elementos de terras raras e das impurezas no óxido.

Tabela 1 – Composição do óxido de terras raras separadas da bateria

Componentes	%
CeO ₂	45,0
La ₂ O ₃	28,5
Nd ₂ O ₃	15,9
Pr ₆ O ₁₁	3,9
Y ₂ O ₃	0,02
SiO ₂	2,2
F	1,3
SO ₃	1,1
NiO	0,80
ZnO	0,76
Co ₂ O ₃	0,18
Fe ₂ O ₃	0,10
P ₂ O ₅	0,09
Al ₂ O ₃	0,09
Cl	0,03
CaO	0,03

Neste experimento obteve-se um concentrado de terras raras com um teor de 93,32% de óxidos. A partir deste concentrado pode-se obter frações puras de terras raras, o que já está previsto pelos autores.

Separação de cobalto e níquel

Elevou-se o pH do efluente contendo cobalto e níquel para aproximadamente 5,5 e percolou-se em uma coluna contendo o suporte XAD – 16 impregnado com Cyanex 272. Reteve-se o cobalto na coluna, passando todo o níquel para o efluente. Na Figura 3 apresenta-se o esquema montado para extração do cobalto, onde se observa a cor azul típica do Co(II) fixado na coluna.

**Figura 3 – Retenção do cobalto em Cyanex 272 suportado em XAD-16**

Após lavagem da coluna com água, eluiu-se o cobalto com ácido clorídrico, obtendo-se uma solução de cor rosa característica do cloreto de cobalto (II). O resultado de análise pela técnica de volumetria apresentou uma concentração de $4,24 \text{ g L}^{-1}$ em Co e $11,74 \text{ g L}^{-1}$ em Ni.

As impurezas em cada solução foram determinadas por voltametria. Na solução de cobalto encontrou-se uma contaminação significativa de níquel, enquanto na solução de níquel comprovou-se a ausência de cobalto.

Não se detectou nos testes a presença de ferro, alumínio e terras raras nas soluções de cobalto e níquel. .

Na Figura 4 apresentam-se as soluções de níquel e cobalto e os óxidos de ferro e de terras raras obtidos pelo método de separação e purificação proposto neste trabalho.



Figura 4 – Materiais recuperados no tratamento de baterias níquel-hidretos metálicos.

Conclusão

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 à flexão.

Diferentemente de outros processos, nos quais se queimam os casulos, propõe-se aqui uma tecnologia que permite a reciclagem total dos plásticos. Estes resíduos plásticos podem ser granulados e processados industrialmente em mercado secundário como tampos de televisores, botões de rádio, carretilhas de pesca,

O processo aqui descrito permite a separação e aproveitamento dos metais contidos nas baterias, i.e., ferro, níquel, cobalto e terras raras, com relativa facilidade. Estes metais foram obtidos como óxidos de bom teor na parte final do processamento. Estes concentrados deverão ser o ponto de partida para a obtenção de produtos de elevada pureza. Uma das principais características do processo encontra-se no custo relativamente baixo e considera-se o abatimento de rejeitos que estão contaminando o meio ambiente.

O desenvolvimento do processo em maior escala requer ainda o estudo para a automação da abertura mecânica dos casulos. A lixiviação ácida não apresentou qualquer problema, podendo ser transportada para maior escala.

Bibliografia

- [1] Carvalho, F.M.S., Fungaro, D.A., Cunha, E.F., Abrão A., Gomes L.F., Fernandes, D.B. **Desenvolvimento de Processo para a Recuperação de Valores em Baterias recarregáveis Exauridas**. Iº Fórum das Universidades Públicas Paulistas – Ciência e Tecnologia em Resíduos, Meio digital, Trabalho 045, 762-769, São Pedro, SP, Brasil, maio. 2003
- [2] Preston, J.S. **Hydrometallurgy**, 11, 105-124. 1983.
- [3] Devi, N.B., Nathsarma, K.C., Chakravorty, V. **Hydrometallurgy**, 49, 47-61, 1998.
- [4] Sarangi, K., Reddy, B.R. and Das, R.P. **Hydrometallurgy**, 52 (3), 253-265, 1999.
- [5] Kleinsorgen K., Kohler U., Bouvier A., Folzer A. **Varta Batteries Atkiensellschaft**. US Patent **5,858,061**, Hanover, Republic of Germany, Jan. 12, 1999.
- [6] Rickelton, W.A. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, 2(6), 815-838 1984.
- [7] Ritcey, G.M., Ashbrook, A.W. and Lucas, B.H. **CIM Bulletin**, January 111-123, 1975.
- [8] Preston, J.S. **Hydrometallurgy**, 9, 115-133, 1982.
- [9] Xun, F., Golding, J.A. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, 5(2), 205-226, 1987.
- [10] Dreisinger, D.B., Cooper, W.C. **Hydrometallurgy**, 12, 1-10, 1984.
- [11] Rickelton, W.A., Boyle, R.J. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, 8(6), 783-797, 1990.
- [12] N.B. Devi, K.C. Nathsarma, V. Chakravorty, **Hydrometallurgy**, 34, 331-342, 1994.
- [13] Lindermann, W., Drombrwsky, C., Sewing, D., Müller, M., Engel, S., Joppien, R. **“The BATENUS Process for Recycling Battery Waste, Impurity Control and Disposal”**, Hydrometallurgical Processes, Proc. 24th Annual Hydrom. Meet. Toronto, CIM, 197-204, 1994.



Abstract

In this paper is reported the development of a process for the economic recovery of elements from the exhausted nickel-metal hydride batteries to aim the remediation of the environment and to recover the metal values. The metals are recovered after acid leaching and separated by extraction chromatography and selective precipitation processes. The plastic case is longitudinally cut and the batteries are attacked with hydrochloric acid along with the plastic. The undissolved materials like the plastic and paper are filtered off. The pH of the filtrate is raised to approximately 3.5, adequate for the percolation into a column packed with polymeric macroporous support impregnated with bis(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid (DEHPA). The rare earth, iron, zinc and aluminum ions are sorbed by the exchanger. Cobalt and nickel ions in the effluent are sorbed into a second column packed with the same support containing now the bis(2,4,4-tri-methyl-pentyl)phosphinic acid (Cyanex 272). Cobalt is sorbed by the exchanger and nickel is collected in the effluent. The elements from the first column are eluted and the rare earths precipitated by oxalic acid and quantified as oxide. All the metals from the batteries are recovered as a rich concentrate, kept for a future purification process. For the analytical control of the process voltammetry, x-ray fluorescence, gravimetry and volumetric titration techniques are used.

Keywords: Nickel metal hydride batteries; Nickel, Cobalt, Recover