

RESUMO

Com o avanço da tecnologia aplicada em aparelhos celulares, são lançados no mercado modelos menores, mais leves e com maior rapidez em seu sistema operacional. Tudo isso atrai muito os consumidores, que por sua vez, trocam seus antigos aparelhos celulares por novos e modernos. Essas adesões e trocas freqüentes de aparelhos celulares, geram um descarte significativo de todos os seus componentes e dentre eles a bateria. Assim, pelo fato do cobalto estar presente nesse tipo bateria e ser um metal com alto valor agregado, ele faz parte do estudo do presente trabalho. Este trabalho tem por objetivos estudar as etapas de condicionamento físico e de lixiviação como fases iniciais do processo de reciclagem de baterias de íons de lítio. Para a caracterização das baterias, as mesmas foram desmanteladas manualmente para a separação dos componentes. Os eletrodos foram caracterizados por espectrofotometria de absorção atômica, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura com análise de micro-regiões. Os ensaios de lixiviação foram feitos usando-se os seguintes parâmetros: pH entre 3 e 5, temperaturas de 25 e 50 °C, relação sólido/líquido de 1/5, tempos de 1 a 4h. Foram utilizados como meio lixiviante soluções de ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico. Peróxido de hidrogênio foi adicionado ao ácido sulfúrico como agente oxidante. Os resultados alcançados mostraram que entre os moinhos de martelos, de facas e de bolas o que apresentou o melhor desempenho para a moagem de baterias de íons de lítio foi o moinho de facas. O bombardeamento com ultrassom faz com que haja a liberação do material ativo dos eletrodos que fica aderido aos suportes de cobre e alumínio mesmo após moagem. A diminuição do pH de 5 para 3 e o aumento da temperatura de 25 para 50°C causam o aumento da velocidade de lixiviação em meio sulfúrico do óxido de cobalto. A presença de agente oxidante na lixiviação ácida faz com que diminua o tempo de lixiviação do óxido de cobalto. A lixiviação com ácido nítrico e com ácido sulfúrico com adições de peróxido de hidrogênio são os melhores meios de lixiviação quando comparados ao ácido clorídrico e ao ácido sulfúrico sem oxidante para as mesmas condições de pH e de temperatura. Nas etapas de extração líquido-líquido e reextração foram utilizados os seguintes parâmetros: relação orgânico-aquoso de 1/1, temperatura de 50 °C, pH 4 e tempo de 5 minutos na etapa de extração e como solução aquosa na fase da reextração o ácido sulfúrico 2M. Nas duas etapas foi utilizado como extratante o Cyanex 272 diluído em querosene. Os resultados alcançados mostraram que nos primeiros dois contatos das fases orgânicas e aquosas já se obtêm as melhores porcentagens de extração e reextração. A eficiência global dos quatro contatos na etapa de extração foi de 94% e na etapa de reextração foi de 98%.

Palavras chave: reciclagem, baterias, lítio, cobalto, hidrometalurgia, extração.

ABSTRACT

The fast changes in technologies applied to mobile phones causes an incredible appearance of new and even better models each day. As a consequence, each year increase the amounts of waste of electronic and electric equipments including batteries that should be disposed of. The goal of the present work is to study methods of physical conditioning and acid leaching of Li-ion batteries. Hand disassembling Li-ion batteries was performed to identify and characterize the components of scrap Li-ion batteries. Materials extracted from the electrodes were characterized using X-ray diffraction, atomic absorption spectrophotometry and scanning electron microscopy coupled with EDS micro-probe. Leaching tests were carried out using the following parameters: pH (3 - 5), temperature (25 and 50 °C), solid/liquid ratio equal to 1/5, leaching time (1 to 4h). Sulfuric acid, chloridric acid and nitric acid were tested as leaching media. Hydrogen peroxide was tested as an oxidizing agent during leaching tests using sulfuric acid. The results obtained showed that knives mill presented better results to grind the scraps in comparison to hammer and balls mills. Ultrasonic treatment was effective to release the active cell materials from copper and aluminum. Decreasing pH from 5 to 3, and increasing the temperature from 25 to 50°C cause the increasing of the leaching rate of cobalt oxide. Oxidizing conditions also increase the rate of cobalt oxide leaching. Nitric acid and sulfuric acid plus hydrogen peroxide leaching results in better leaching rates compared to chloridric acid and sulfuric acid.

Key words: recycling, batteries, lithium, cobalt, hydrometallurgy.

SUMÁRIO

| | |
|---|------------|
| LISTA DE FIGURAS | iii |
| LISTA DE TABELAS | v |
| 1 REVISÃO DE LITERATURA | 1 |
| 1.1 Cobalto | 2 |
| 1.2 Lítio | 3 |
| 1.3 Baterias de íons de lítio e lítio polímero | 5 |
| 1.4 Reciclagem de baterias de celulares esgotadas | 8 |
| 1.4.1 BATREC | 9 |
| 1.4.2 RECYTEC | 10 |
| 1.4.3 SNAM - SAVAM | 11 |
| 1.4.4 SAB - NIFE | 12 |
| 1.4.5 INMETCO | 13 |
| 1.4.6 WAEZ | 14 |
| 1.4.7 ACCUREC | 15 |
| 1.4.8 TNO | 15 |
| 1.4.9 BATENUS | 16 |
| 1.4.10 ZINCEX | 17 |
| 1.4.11 RECOPYL | 17 |
| 1.5 Lixiviação de baterias | 18 |
| 1.6 Extração líquido-líquido | 20 |
| 1.7 Moagem | 23 |
| 1.7.1 Moinho de martelos | 23 |
| 1.7.2 Moinho de facas | 24 |
| 1.7.3 Moinho de bolas | 25 |
| 1.8 Separação Magnética | 26 |
| 1.9 Separação Eletrostática | 27 |
| 1.10 Separação em meio denso | 29 |
| 1.11 Flotação | 29 |
| 1.11.1 Máquinas de flotação | 30 |
| 1.11.2 Colunas de flotação | 31 |
| 2 OBJETIVOS | 33 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 34 |
| 3.1 Desmantelamento manual e caracterização dos eletrodos | 37 |
| 3.2 Condicionamento físico | 40 |
| 3.2.1 Britador de mandíbulas | 41 |
| 3.2.2 Imersão em água | 41 |
| 3.2.3 Moinho de facas | 42 |
| 3.2.4 Moinho de bolas cerâmicas | 43 |
| 3.2.5 Moinho de martelos | 43 |
| 3.2.6 Secagem | 43 |

| | | |
|--------------------|--|-----------|
| 3.2.7 | Ensaio Granulométrico | 43 |
| 3.2.8 | Concentração da massa ativa dos eletrodos | 44 |
| 3.2.9 | Separação por agitação mecânica em solução aquosa | 45 |
| 3.2.10 | Bombardeamento com ultrassom | 45 |
| 3.3 | Ensaios de lixiviação | 45 |
| 3.3.1 | Aparato Experimental | 46 |
| 3.3.2 | Metodologia | 47 |
| 3.3.3 | Difração de raios-X | 48 |
| 3.4 | Extração líquido-líquido e reextração | 48 |
| 3.4.1 | Extração líquido-líquido | 48 |
| 3.4.2 | Reextração | 49 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 50 |
| 4.1 | Desmantelamento manual e caracterização dos eletrodos | 50 |
| 4.2 | Caracterização dos eletrodos | 52 |
| 4.2.1 | Microscopia Eletrônica de Varreduras com EDS | 52 |
| 4.2.2 | Difração de raios-X | 55 |
| 4.2.3 | Análise química por espectrofotometria de absorção atômica. | 57 |
| 4.3 | Condicionamento físico | 58 |
| 4.3.1 | Britador de mandíbulas seguido por imersão em água | 58 |
| 4.3.2 | Moinho de martelos | 58 |
| 4.3.3 | Moinho de bolas | 59 |
| 4.3.4 | Moinho de facas | 59 |
| 4.3.5 | Bombardeamento por ultrassom | 63 |
| 4.4 | Lixiviação | 65 |
| 4.4.1 | Efeito do pH e da temperatura | 65 |
| 4.4.2 | Efeito do agente oxidante | 68 |
| 4.4.3 | Efeito do tipo de ácido | 69 |
| 4.4.4 | Difração de raios-X | 71 |
| 4.5 | Extração líquido-líquido e reextração | 75 |
| 4.5.1 | Extração líquido-líquido | 75 |
| 4.5.2 | Reextração | 76 |
| 5 | CONCLUSÕES | 79 |
| REFERÊNCIAS | | 80 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Porcentagem do uso do cobalto nas suas principais aplicações dos produtos consumidos nos EUA no ano de 2005 ⁽⁴⁾ . | 3 |
| Figura 2 – Porcentagem do uso do lítio nas suas principais aplicações dos produtos consumidos nos EUA no ano de 2006 ⁽⁶⁾ . | 4 |
| Figura 3 – Corte da bateria de íons de lítio utilizada em telefones celulares ⁽¹⁾ . | 5 |
| Figura 4 – Comparação da densidade de energia de vários tipos de baterias ⁽¹⁰⁾ . | 6 |
| Figura 5 – Esquema da bateria de lítio polímero utilizada em aparelho celular ⁽¹⁾ | 7 |
| Figura 6 – Representação do processo pirometalúrgico BATREC ⁽²⁴⁾ . | 10 |
| Figura 7 – (a) Baterias de íons de lítio antes do tratamento (b) Baterias de íons de lítio após o tratamento (c) Lingote de metal reciclado ⁽²⁶⁾ . | 12 |
| Figura 8 – Cádmio obtido pelo processo INMETCO ⁽¹⁾ . | 14 |
| Figura 9 – Processo geral da extração líquido-líquido para separação de metais ⁽⁴¹⁾ . | 21 |
| Figura 10 – Eficiência da separação dos metais cádmio, cobalto e níquel em função do pH de equilíbrio ⁽²⁰⁾ . | 22 |
| Figura 11 – Fórmula estrutural do CYANEX 272 ⁽¹⁾ . | 23 |
| Figura 12 – Moinho de martelos ⁽⁴⁴⁾ . | 24 |
| Figura 13 – Parte interna do moinho de facas utilizado para moer as baterias de celular de íons de lítio ⁽¹⁾ . | 25 |
| Figura 14 – Desenho esquemático das lâminas do moinho de facas da Figura 13 ⁽⁴⁵⁾ . | 25 |
| Figura 15 – Esquema de um moinho de bolas ⁽¹⁾ . | 26 |
| Figura 16 – Diagrama esquemático de um separador magnético de correias cruzadas ⁽⁴⁴⁾ . | 27 |
| Figura 17 – Esquema do separador eletrodinâmico ou de alta tensão ⁽⁴⁴⁾ . | 29 |
| Figura 18 – Esquema de uma máquina de flotação ⁽⁴⁴⁾ . | 30 |
| Figura 19 – Esquema básico de uma coluna de flotação ⁽⁴⁴⁾ . | 31 |
| Figura 20 – Fluxograma das atividades e dos ensaios adotados no desenvolvimento da metodologia. | 36 |
| Figura 21 – a) Bateria de íon Li de extra capacidade b) Bateria de íon Li de extra capacidade para o StarTAC® c) Bateria fina de íon Li para o StarTAC® | 37 |
| Figura 22 - Bateria de íon Li escolhida. | 37 |
| Figura 23 – Bateria de íons de Li sem a carcaça plástica mostrando o acumulador e partes elétricas e eletrônicas. | 38 |
| Figura 24 – Foto do acumulador sendo aberto com o auxílio de uma morsa. | 39 |
| Figura 25 – (a) Foto da camada desenrolada mostrando as lâminas metálicas recobertas e o polímero que as separam. (b) Foto da camada desenrolada mostrando as lâminas metálicas recobertas, com o eletrodo parcialmente retirado e o polímero que as separam. | 39 |
| Figura 26 – Aparato experimental da etapa de lixiviação. | 46 |
| Figura 27 – Principais componentes das baterias de íons de lítio. | 51 |
| Figura 28 – Fração em massa dos componentes de baterias de íons de lítio. | 51 |
| Figura 29 – Imagem do material do eletrodo negativo obtida através do MEV. | 53 |
| Figura 30 – Espectro de EDS das partículas do eletrodo negativo. | 53 |

| | |
|--|----|
| Figura 31 – Imagem do material do eletrodo positivo obtida através do MEV, elétrons secundários. | 54 |
| Figura 32 – Espectro de EDS de partículas do eletrodo positivo. | 55 |
| Figura 33 – Espectro de difração de raios-X do material ativo do eletrodo negativo. | 56 |
| Figura 34 – Espectro de difração de raios-X do material ativo do eletrodo positivo. | 57 |
| Figura 35 – Material passado no moinho de facas. | 60 |
| Figura 36 – Ensaio granulométrico do material antes e após o bombardeamento com ultrassom. | 63 |
| Figura 37 – Lixiviação do cobalto presente nas baterias de íons de lítio a 25°C com pH 3, 4 e 5. | 66 |
| Figura 38 – Lixiviação do cobalto presente nas baterias de íons de lítio a 50°C com pH 3, 4 e 5. | 66 |
| Figura 39 – Efeito da temperatura no processo de lixiviação de baterias de íons de lítio. | 67 |
| Figura 40 – Diagrama de Pourbaix do sistema Co-H ₂ O | 68 |
| Figura 41 – Comparação da lixiviação do cobalto a 50°C com a adição de H ₂ O ₂ . | 69 |
| Figura 42 – Comparação entre os experimentos de lixiviação em ácido sulfúrico, nítrico e clorídrico. | 70 |
| Figura 43 – Amostra inicial utilizada em todos os ensaios de lixiviação. | 71 |
| Figura 44 – Espectros de difração de raios-X do resíduo proveniente da filtração dos ensaios de lixiviação com H ₂ SO ₄ a 25°C (a) pH 3, (b) pH 4 e (c) pH 5 | 73 |
| Figura 45 – Espectros de difração de raios-X do resíduo proveniente da filtração dos ensaios de lixiviação com H ₂ SO ₄ a 50°C (a) pH 3, (b) pH 4 e | 74 |
| Figura 46 – Isoterma de equilíbrio para a extração de cobalto com extratante Cyanex 272 (1mol/L), pH = 4, T= 25°C. | 75 |
| Figura 47 – Porcentagem de extração do cobalto em função do número de contatos. | 76 |
| Figura 48 – Isoterma de equilíbrio para a reextração de cobalto com extratante Cyanex 272 (1mol/L), solução aquosa H ₂ SO ₄ 2M, T= 25°C. | 77 |
| Figura 49 - Porcentagem de reextração do cobalto em função do número de contatos. | 78 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Quadro comparativo de algumas características dos tipos de baterias recarregáveis ⁽¹⁰⁾ | 8 |
| Tabela 2 – Tipos de baterias recicladas pelo processo ACCUREC ⁽¹⁾ . | 15 |
| Tabela 3 – Relação dos ensaios de lixiviação ácida. | 47 |
| Tabela 4 – Resultado da análise química nos eletrodos por espectrofotometria de absorção atômica(% em massa). | 57 |
| Tabela 5 – Quantidades relativas dos materiais no processo de moagem em moinho de facas. | 60 |
| Tabela 6 – Resultado da análise química do material cominuido no moinho de facas. | 61 |
| Tabela 7 – Resultado da análise granulométrica. | 61 |
| Tabela 8 – Resultados da análise química em % em massa realizada nas frações da análise granulométrica do material aos moinho de facas. | 62 |
| Tabela 9 – Distribuição granulétrica de baterias de íons de Lítio moídas em moíño de facas e após 30 minutos de ultrassom. | 63 |
| Tabela 10 – Resultados da análise química em % em massa realizada nas frações da análise granulométrica do material após ultrassom. | 64 |
| Tabela 11 – Resultados de analises químicas do material submetido para os experimentos de lixiviação (dados em porcentagem em massa). | 65 |
| Tabela 12 – Concentração de cobalto nos resíduos resultantes do processo de lixiviação (dados em porcentagem em massa). | 71 |

1 REVISÃO DE LITERATURA

Com o avanço da tecnologia aplicada em aparelhos celulares, modelos menores, mais leves e com maior rapidez no sistema operacional vêm sendo lançados. Tudo isso atrai os consumidores, que trocam seus antigos aparelhos celulares por novos e modernos. De acordo com a Anatel (Agência Nacional de Telecomunicações), nos meses entre abril de 2005 a março de 2006, o Brasil ganhou 17.743.964 novos assinantes, um crescimento de 30,26%⁽¹⁾ em relação a 2005 e a produção de aparelhos celulares de outubro de 2005 a outubro de 2006 foi de 15.402.069, um crescimento de 18,96%⁽¹⁾, em relação a 2005.

Essas adesões e trocas freqüentes de aparelhos celulares usados por aparelhos novos, geram um descarte significativo de todos os seus componentes e dentre eles a bateria. Esse fato pode representar um agravante no aspecto ambiental, uma vez que há uma deficiência de aterros sanitários no Brasil.

As baterias de íons de lítio, estudadas no presente trabalho, surgiram como uma alternativa de energia por serem eficientes e por eliminar o uso de metais pesados, considerados perigosos à saúde humana e ao meio ambiente. Atualmente, as baterias recarregáveis de íons de lítio e as de lítio polímero, são consideradas um avanço tecnológico pela sua alta condutividade iônica e pelas boas propriedades mecânicas⁽²⁾.

No estudo da reciclagem de baterias esgotadas de íons de lítio, o lítio possui um valor agregado elevado, porém apresenta uma menor quantidade

em peso quando comparado ao cobalto. Sendo assim, o metal de interesse estudado nesse tipo de bateria é o cobalto.

A legislação brasileira sobre pilhas e baterias na Resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 257/99, que foi complementada pela Resolução do CONAMA nº 263/99 não cita a obrigatoriedade de um sistema de coleta e destinação para as baterias de íons de lítio. Segundo Espinosa⁽³⁾, apesar da legislação brasileira não ter essa obrigatoriedade, o Brasil foi o primeiro país da América do Sul que estabeleceu limites máximos de cádmio, mercúrio e chumbo na composição de pilhas e baterias.

1.1 Cobalto

O cobalto foi muito utilizado no passado para colorir vidros e esmaltes. A arte de colorir com cobalto foi a sobrevivência de algumas civilizações antigas 100 a.C. Na crosta terrestre encontram-se cerca de 0,001% do elemento cobalto. O cobalto (Co) é um metal muito utilizado em aplicações comerciais, industriais e militares. O maior uso deste está nas superligas, que são utilizadas para fazer peças das turbinas de gás em motores de aviões. É utilizado ainda para fazer imãs; ligas anti-corrosão e ferramentas de diamante; catalisadores para indústrias petroquímicas e indústrias químicas; agentes de secagem para pinturas; vernizes e tintas; esmaltes para porcelana; pigmentos; eletrodos de baterias; pneus radiais e meios magnéticos de gravação⁽⁴⁾.

Os maiores produtores de cobalto são China, Zâmbia, Rússia e Austrália. No mundo há cerca 15 milhões de toneladas como recurso natural e há uma hipótese de que existe cobalto em partículas de manganês e crostas

no assoalho do oceano. A Figura 1 mostra a porcentagem do uso do cobalto nas suas principais aplicações dos produtos consumidos nos EUA no ano de 2005⁽⁴⁾.

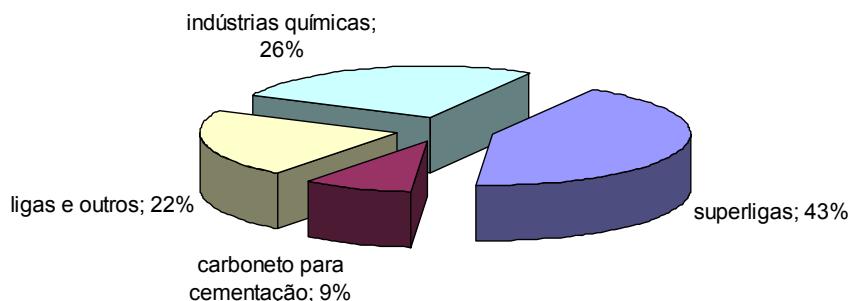


Figura 1 – Porcentagem do uso do cobalto nas suas principais aplicações dos produtos consumidos nos EUA no ano de 2005⁽⁴⁾.

1.2 Lítio

O lítio é um metal escasso na crosta terrestre e é encontrado disperso em certas rochas, mas nunca livre devido a sua alta reatividade com o oxigênio. Pode ser encontrado também em águas salgadas e águas minerais. Desde a Segunda Guerra Mundial, a produção de lítio aumentou muito.

Um dos processos mais usuais para obtenção do lítio foi através da eletrólise.

Em 2005, o Chile liderou a produção de lítio no mundo. Os EUA foram os maiores consumidores de minerais e compostos de lítio e o uso do lítio nos compostos cerâmicos e na produção de alumínio representou mais de 60% do

consumo doméstico estimado. Outros usos do lítio foram na produção dos lubrificantes, borracha sintética e baterias recarregáveis⁽⁵⁾. A Figura 2 mostra a porcentagem do uso do lítio nas suas principais aplicações dos produtos consumidos nos EUA no ano de 2006⁽⁶⁾.

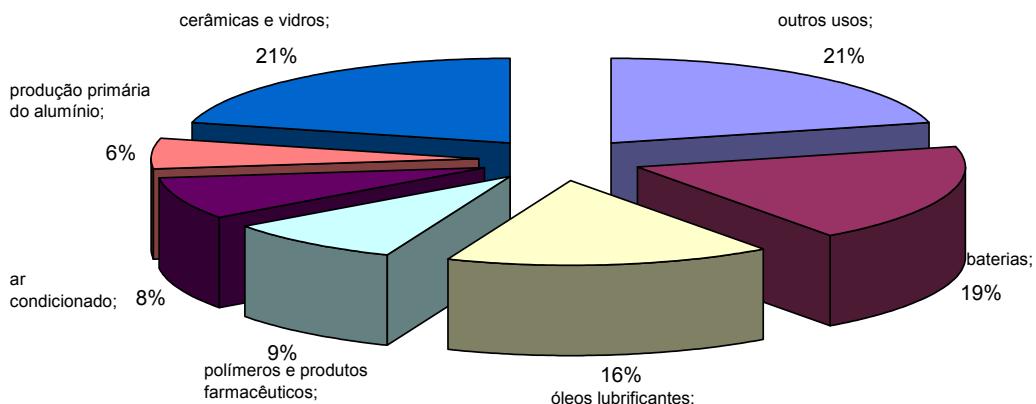


Figura 2 – Porcentagem do uso do lítio nas suas principais aplicações dos produtos consumidos nos EUA no ano de 2006⁽⁶⁾.

O uso do lítio em baterias expandiu significativamente nos últimos anos porque estão sendo utilizadas cada vez mais em aparelhos portáteis e ferramentas elétricas⁽⁶⁾.

O lítio é um metal que pode ser dissolvido e depositado eletroquimicamente em solução orgânica⁽⁷⁾.

1.3 Baterias de íons de lítio e lítio polímero

São consideradas as mais recentes no mercado e apresentam melhores condições de armazenamento de energia em aparelhos portáteis, pois possuem maior vida útil e maior densidade de energia. Não possuem água e isso permite que sejam utilizadas em baixas temperaturas, da ordem de - 55°C⁽⁸⁾.

Nas baterias de íons de lítio, o cátodo é composto por LiCoO₂, o ânodo por carbono (grafite), a solução eletrolítica do sal LiPF₆ que está em contato com solventes de dimetil carbonato e carbonato de etileno⁽⁹⁾ e que tem a função de fixar o óxido de lítio-cobalto e o carbono nas lâminas metálicas do eletrodo (Figura 3) e um polímero separador. Esse polímero pode ser de polietileno (PE) ou de polipropileno (PP)⁽¹⁰⁾.

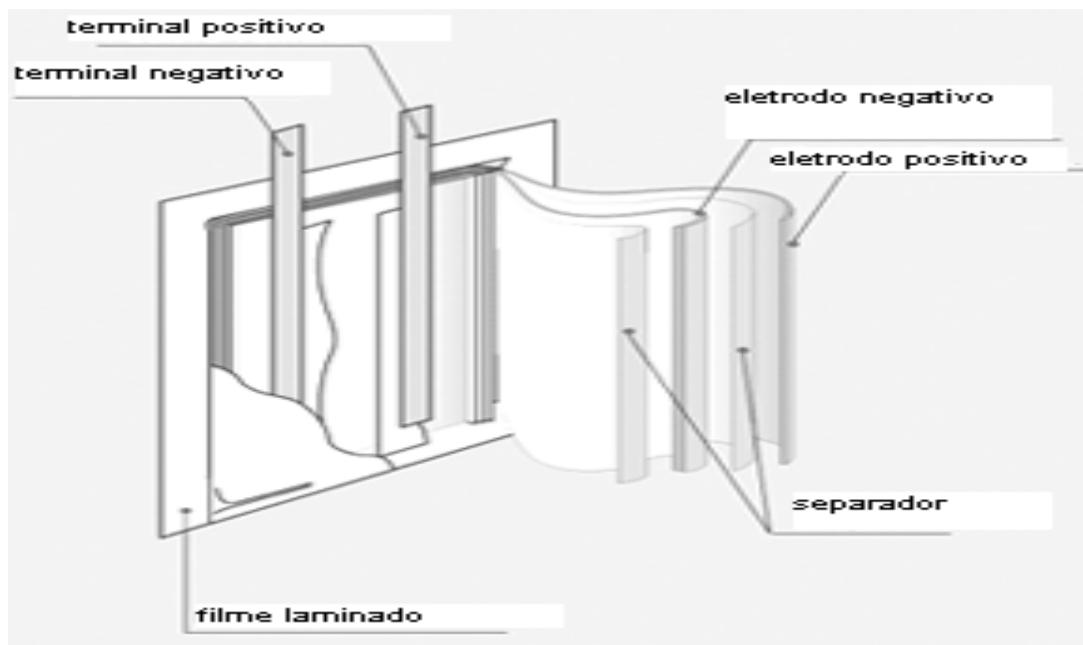
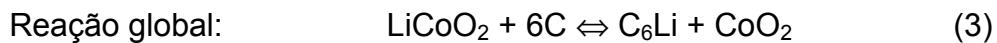
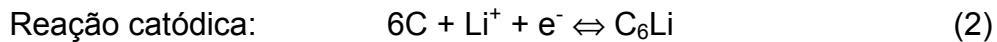
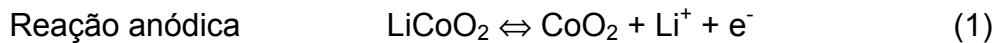


Figura 3 – Corte da bateria de íons de lítio utilizada em telefones celulares⁽¹¹⁾.

Segundo Zhang *et al.*⁽¹²⁾, as reações químicas que ocorrem nos eletrodos são as mostradas nas eq. (1) a (3).



Esse tipo de bateria ainda possui uma densidade de energia maior que os outros tipos de baterias existentes, como pode-se observar na Figura 4. As baterias de íons de lítio têm a vantagem de apresentar duas vezes mais densidade de energia em volume quando comparada aos outros tipos de baterias existentes no mercado^(13,10).

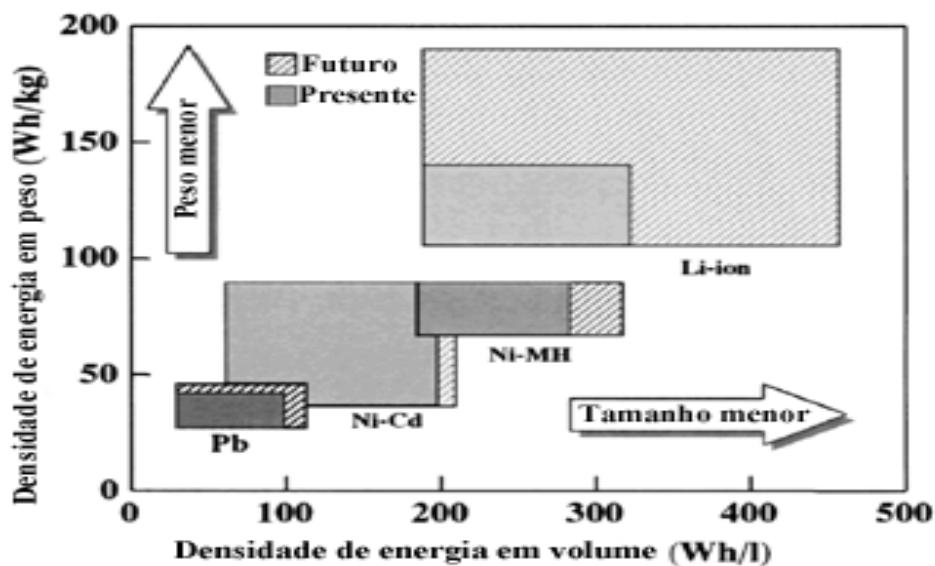


Figura 4 – Comparação da densidade de energia de vários tipos de baterias⁽¹⁰⁾.

As baterias de lítio polímero são um tipo de acumulador similar ao de íons de lítio diferindo apenas na membrana polimérica que tem a função de separador, pois nas baterias de lítio polímero essa membrana é porosa facilitando a carga e descarga. Esta bateria pode ainda ser fabricada com uma geometria muito fina e permite uma embalagem simplificada, conforme Figura 5, e a aplicação principal é em telefones celulares.

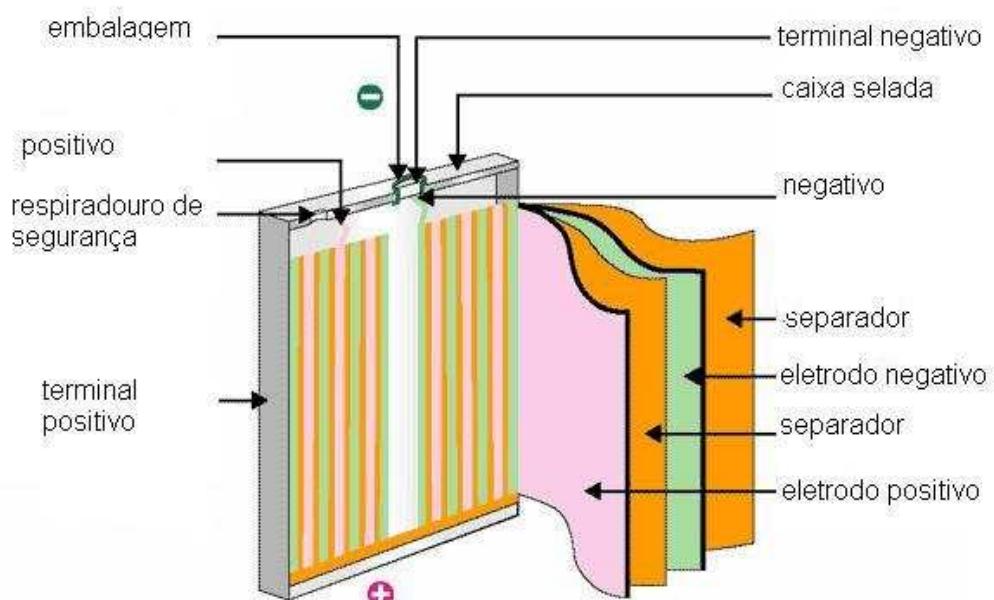


Figura 5 – Esquema da bateria de lítio polímero utilizada em aparelho celular⁽¹⁴⁾

Com o aumento de novos aparelhos portáteis como *notebooks*, aparelhos celulares e outros produtos eletrônicos, o consumo do tipo de bateria recarregável de íons de lítio aumentou. A Tabela 1 mostra algumas características dos tipos de baterias recarregáveis mais utilizadas.

Tabela 1 – Quadro comparativo de algumas características dos tipos de baterias recarregáveis⁽¹⁰⁾

| | NiCd | NiMH | Íons de Lítio |
|-------------------------------------|----------|--------|---------------|
| Densidade de Energia (Wh/kg) | 40 –60 | 60-80 | 100 |
| Ciclo de Vida | 1500 | 500 | 500-1000 |
| Tempo de carga rápida | 1h | 2-4h | 8-15h |
| Tolerância à sobrecarga | Moderada | Baixa | Muito baixa |
| Uso comercial desde | 1950 | 1990 | 1991 |
| Custo em US\$ (cotação em 29/09/07) | US\$ 4 | US\$ 5 | US\$ 8 |

1.4 Reciclagem de baterias de celulares esgotadas

O sistema de coleta de baterias esgotadas para posterior destinação ainda é um problema para a realidade dos processos de reciclagem no Brasil. Um sistema eficaz de coleta de baterias esgotadas inclui principalmente a educação, cooperação, distribuidores e o governo⁽¹⁵⁾.

Em alguns países do mundo já se realiza reciclagem de pilhas e baterias para recuperação de metais. Utilizam-se basicamente duas rotas de tratamento: a pirometalúrgica e a hidrometalúrgica⁽¹⁵⁾.

A rota pirometalúrgica pode ser aplicada como um tratamento ou pré-tratamento para remover o mercúrio e materiais tais como papel e plástico das baterias de íons de lítio. É um processo que requer altas temperaturas tendo um controle da atmosfera, pois pode ser gerado durante o processo compostos de cloreto, mercúrio e dioxinas⁽¹⁶⁾.

A hidrometallurgia representa um conjunto de operações e processos realizados em meio aquoso, visando a extração de metais a partir de minérios, concentrados e resíduos industriais. A aplicação dos processos hidrometalúrgicos é relativamente recente quando comparado aos processos

pirometalúrgicos. Um ponto relevante dessa técnica é o desenvolvimento contínuo de novas tecnologias e equipamentos economicamente viáveis⁽¹⁷⁾.

A recuperação de metais pela via hidrometalúrgica consiste basicamente em uma lixiviação ácida ou básica e posteriormente pode-se aplicar a técnica de extração líquido-líquido, que utiliza um solvente orgânico que forma uma ligação com o íon metálico separando-o da solução^(18,19).

Nogueira *et al.*⁽²⁰⁾ estudaram a reciclagem e recuperação de alguns metais são encontrados nas baterias de NiCd e utilizaram a extração líquido-líquido e recuperaram Cd, Ni e Co. A extração foi dividida em dois estágios, separam-se todos os metais em soluções diferentes e concluíram que esses metais podem ser recuperados pela eletrólise ou precipitação.

Existem alguns processos industriais para tratamento de baterias esgotadas que estão apresentados a seguir^(15,21):

1.4.1 BATREC

É um processo pirometalúrgico, desenvolvido pela empresa SUMITOMO LTDA e em operação na Suíça. Possui a capacidade de reciclar cerca de 3000 t/ano de pilhas, porém requer um custo elevado. O processo é basicamente composto pelas etapas de pirólise, redução de compostos metálicos e condensação dos gases de zinco. É gerado um resíduo sólido que não é comercializado⁽²²⁾. Em cada tonelada processada é gerado 360 kg de liga ferro-manganês, 200kg de zinco, 1,5kg de mercúrio e 20kg de resíduo com um custo energético de 3500kWh/Ton⁽²³⁾.

Para o tratamento das baterias de íons de lítio o processo consiste em realizar uma classificação das mesmas e, em seguida, moídas em atmosfera

controlada. O lítio liberado é neutralizado e assim dando prosseguimento ao processo sem poluição atmosférica e os outros componentes como cobalto, metais não-ferrosos e plástico, são separados e retornam como matérias primas⁽²⁴⁾. A Figura 6 nos mostra o processo de reciclagem.

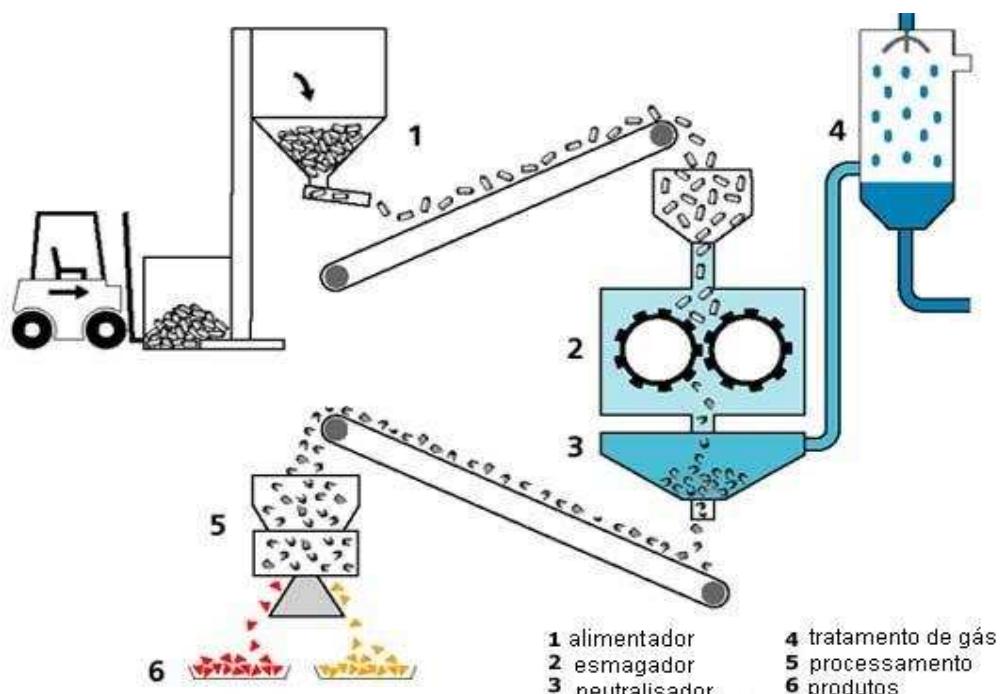


Figura 6 – Representação do processo pirometalúrgico BATREC⁽²⁴⁾.

1.4.2 RECYTEC

Similar ao processo BATREC, é um processamento térmico tem o objetivo de eliminar o mercúrio e os sais de cloreto. A diferença no processo RECYTEC quando comparado ao processo BATREC é que neste último requer um investimento de implantação menor e o sólido resultante da evaporação é moído alcançando uma granulometria máxima de 10mm^(23,25).

1.4.3 SNAM - SAVAM

Esse processo é totalmente pirometalúrgico e é aplicado na recuperação de pilhas e baterias tipo Ni-Cd e íons de lítio^(23,26). O processo engloba as seguintes etapas:

(1º) É realizado um corte nas baterias para a separação do invólucro de plásticos, o catodo, o anodo e, ainda, drenagem do eletrólito;

(2º) Classificação em baterias que contém somente cádmio, material que contém cádmio e níquel e por último material que não contém cádmio nem níquel;

(3º) O material que contém cádmio sofre um processo de pirólise para a retirada das substâncias orgânicas e, após essa etapa o material é destilado a uma temperatura de 850°C, obtendo-se cádmio com pureza superior a 99,99%;

(4º) O níquel é recuperado por fusão e redução a partir do resíduo da (3º) etapa e do material que não contém cádmio, obtendo-se uma liga de ferro-níquel. O cádmio recuperado é vendido para os fabricantes de baterias de Ni-Cd e para indústrias de recobrimento de superfícies e a liga ferro-níquel para plantas siderúrgicas⁽²³⁾.

A Figura 7 nos mostra as baterias de íons de lítio antes do tratamento pirometalúrgico, depois e a obtenção do lingote de metal reciclado⁽²⁶⁾.



Figura 7 – (a) Baterias de íons de lítio antes do tratamento (b) Baterias de íons de lítio após o tratamento (c) Lingote de metal reciclado⁽²⁶⁾.

1.4.4 SAB - NIFE

O processo SAB-NIFE é sueco e consiste em um tratamento pirometalúrgico. Inicialmente foi desenvolvido para recuperação de baterias automotivas em meados dos anos 80 e se assemelha com o processo SNAM-SAVAM.

Primeiramente ocorre a remoção dos eletrólitos limpando e secando os eletrodos. Após é levado a um reator que opera em três etapas. A primeira é para eliminar as substâncias orgânicas, utilizam-se temperaturas entre 400 e 500°C por um período de 24 horas. Evita-se a evaporação do cádmio com uma mistura de nitrogênio e oxigênio com concentração entre 3 a 12%. Após essa etapa de pirólise, aquece-se o forno a uma temperatura de 900°C durante 20 horas para destilação do cádmio. O vapor de cádmio é transferido para um condensador a uma temperatura de 450°C e recuperado. E por última etapa é elevada a temperatura do reator para 1300°C onde obtêm-se a liga de ferro-níquel⁽²³⁾.

1.4.5 INMETCO

É um processo adaptado para tratamento de baterias Ni-Cd, Ni-MH, Ni-Fe, Li-íon e Zn-Mn. Para o tratamento das baterias de Ni-Cd seguem-se as etapas:

(1º) as baterias são abertas manualmente para separação dos eletrodos e drenagem do eletrólito que posteriormente é utilizado para controle de pH na estação de tratamento de efluente;

(2º) Operação de moagem dos eletrodos positivos e a carcaça de aço e após essa etapa tudo é encaminhando ao forno;

(3º) Os eletrodos negativos passam por uma lavagem para remoção dos eletrólitos residuais e juntamente com o agente redutor são enviados ao forno em uma temperatura de 950°C por um período de 12 a 14 horas com uma atmosfera com baixa concentração de oxigênio;

(4º) Por fim o vapor de cádmio é condensado e obtido com pureza acima de 99,95%, pode ser empregado para produção de novas baterias de Ni-Cd, como também na fabricação de revestimentos resistentes a corrosão e também para realçar a pigmentação⁽²⁷⁾. A Figura 8 mostra o material obtido, e o níquel recuperado é utilizado nas indústrias de fabricação de aço inoxidável⁽²³⁾.



Figura 8 – Cádmio obtido pelo processo INMETCO⁽²⁷⁾.

1.4.6 WAEZ

Esse processo se aplica para o tratamento de pilhas alcalinas que não contêm mercúrio. É também um processo pirometalúrgico que utiliza fornos rotativos.

Nesse processo misturam-se sílica e carvão ao resíduo a ser tratado, prepara-se o forno rotativo a uma temperatura em torno de 1200°C e o tempo de residência é de 4 horas. Os óxidos produzidos são reduzidos e oxidados, produzindo um pó que é recuperado no tratamento de gases. É gerado ainda, óxido de ferro, que não é tóxico e geralmente é utilizado na pavimentação de ruas e estradas e também na formação de escórias das indústrias siderúrgicas. O produto gerado no forno rotativo é transferido para um segundo forno a uma temperatura entre 700 e 1000°C, não se utiliza nenhum redutor e obtém-se óxido de zinco de alta qualidade que pode retornar como matéria-prima na produção de zinco⁽²³⁾.

1.4.7 ACCUREC

É um processo alemão desenvolvido primeiramente para reciclagem de baterias de Ni-Cd e, atualmente, a empresa recicla outros tipos de baterias como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 – Tipos de baterias recicladas pelo processo ACCUREC⁽²⁸⁾.

| Tipo de bateria | Reciclado |
|------------------------|--|
| Ni-Cd | Ferrosos, níquel, cádmio |
| Ni-MH | Ferrosos, níquel, cobalto e terras raras |
| ZN-C / Al-Mn | Ferrosos, manganês e zinco |
| Li / Li-íon | Ferrosos, cobalto, cobre e manganês |
| Baterias misturadas | Ferrosos, zinco, manganês e níquel |

O processo consiste em remover o eletrólito, as carcaças plásticas e metálicas, que são enviadas para reciclagem e o material que contém cádmio é destilado a vácuo. É realizado um aquecimento no forno de 500°C para queima do material plástico que ainda restou e evaporação da água, após é elevada a temperatura para 850°C para efetuar a destilação do cádmio⁽²³⁾.

1.4.8 TNO

Esse processo opera em uma rota hidrometalúrgica e foi desenvolvido para reciclagem de baterias de Ni-Cd. Esse processo consiste nas seguintes etapas:

- (1º) Ensaio granulométrico para redução das partículas com diâmetro final menor que 15mm, utiliza-se moinho de facas;
- (2º) Classificação do material com diâmetro de corte em 3mm;

(3º) Separação magnética – separação do material que contém aço com baixa concentração de níquel e cádmio;

(4º) Etapa de lavagem com solução de 6N de HCl em temperatura de 30 a 60°C, para remoção do cádmio;

(5º) Lixiviação com solução ácida HCl utilizando uma temperatura de 90°C, razão sólido/líquido de 1/10;

(6º) Extração líquido-líquido com solução orgânica de 75% de trifosfato de butila (TBP) e 25% do diluente Shellsol R;

(7º) Reextração líquido-líquido com solução clorídrica;

(8º) Eletrólise para remoção do cádmio e o ferro é eliminado da solução precipitando-o em pH 4;

(9º) Eletrólise para precipitação do níquel da solução.

Para o tratamento de pilhas alcalinas, esse processo sofre uma alteração após a lixiviação, onde a solução é oxidada com NaOCl e, sem seguida, filtrada para a remoção do MnO₂, carbono e plásticos. O Zn(OH)₂ é obtido por precipitação e o mercúrio é extraído da solução por eletrólise⁽²³⁾.

1.4.9 BATENUS

O processo opera nas seguintes fases:

(1º) Separação mecânica do papel, plástico e carcaça metálica;

(2º) Lixiviação com solução sulfúrica;

(3º) Filtração do liquor lixiviado e o resíduo contendo óxido de manganês e carbono, retornam para a indústria de produção de ligas ferro-manganês;

(4º) Extração líquido-líquido para recuperação do zinco;

(5º) Eletrólise para deposição do zinco obtido com alta pureza;

(6º) Separação de troca iônica dos elementos cobre, níquel e cádmio;

(7º) Precipitação do manganês com carbonato de sódio;

Esse processo atende as exigências legislativas de emissões de água da Suíça⁽²⁹⁾.

1.4.10 ZINCEX

É um processo hidrometalúrgico que opera com baixo consumo energético. As etapas do processo são as seguintes:

(1º) Tratamento prévio, onde as pilhas são cominuídas e separa-se a carcaça metálica, papel e plásticos;

(2º) Lixiviação em solução sulfúrica

(3º) Filtração e separação do resíduo que contém óxido de manganês e grafita;

(4º) Cementação com pó de zinco para precipitação de impurezas como níquel, cobalto, cádmio e mercúrio;

(5º) Extração líquido-líquido utilizando o extratante D2EHPA (ácido di-2-etylhexil fosfórico) com Escaid para separação do zinco. O manganês fica retido no refinado, que pode retornar para a etapa de lixiviação⁽²⁹⁾.

1.4.11 RECUPYL

Um processo hidrometalúrgico utilizado para todos os tipos de pilhas. Primeiramente é realizado um ataque químico nas pilhas utilizando ácido em uma temperatura de 100°C, os metais em menor quantidade em peso são transformados em sais e os metais em maior quantidade em peso são

transferidos para um processo de eletrólise, recuperando-os e podendo reaproveitá-los. Os resíduos gerados nesse processo são os plásticos e papéis⁽²⁹⁾.

Existem ainda alguns processos de recuperação de metais sendo desenvolvidos em escala de laboratório^(30,31,32,33).

1.5 Lixiviação de baterias

A lixiviação é uma técnica que visa a solubilização de metais utilizando uma base ou ácido, sob agitação constante e temperatura controlada. O processo extrai uma substância presente em uma matriz sólida através de sua dissolução por um agente lixiviante, carregando assim, os metais presentes no sólido para a solução. A escolha do agente lixiviante depende fundamentalmente da sua capacidade de dissolver o metal, ou seja, de sua seletividade. A cinética da reação aumenta com o aumento da taxa de difusão do reagente, da solução lixiviada, agitação constante, o aumento de temperatura e da relação sólido/líquido. As etapas controladoras do processo de lixiviação consistem em:

- (1) Difusão do agente lixiviante até a interface;
- (2) Adsorção do agente lixiviante na interface;
- (3) Reação química;
- (4) Dessorção dos produtos;
- (5) Difusão dos produtos para a solução⁽³⁴⁾.

Para o sucesso da etapa de lixiviação é muito importante o tratamento prévio do material sólido, pois pequenas partículas de material insolúvel, por exemplo, carbono, podem envolver o material solúvel.

Zhang *et al.*⁽³⁵⁾ mostraram que a lixiviação de baterias de Ni-MH (níquel-metal hidreto) em função com o tempo, indicou que a lixiviação do cobalto, alumínio, manganês e terras raras ocorrem rapidamente, em cerca de 15 minutos para o alumínio e o manganês, e o cobalto e terras raras em menos de 30 min.

Para a lixiviação de baterias de íons de lítio, pesquisadores escolheram alguns agentes lixiviantes como H_2SO_3 , $NH_2OH.HCl$ e HCl e concluíram que quanto maior a concentração dos agentes lixiviantes maior a lixiviação do cobalto e do lítio. A concentração utilizada para o $NH_2OH.HCl$ foi de 2,0 mol/L que lixiviou 95% do cobalto presente na amostra, e para o HCl a concentração utilizada foi de 6,0 mol/L que lixiviou 97% do cobalto presente na amostra. Assim, concluiu-se que, do ponto de vista econômico, o HCl é mais indicado como agente lixiviente devido seu menor custo com relação aos outros e maior eficiência na lixiviação⁽³⁵⁾.

Outros pesquisadores⁽³⁶⁾ realizaram ensaios para lixiviação de baterias de íons de lítio com HNO_3 com concentração variando entre 0,1 a 1,0 mol/L. Os resultados mostraram que a eficiência da lixiviação aumenta quanto maior for a concentração desse ácido. Nessas concentrações ocorreu a lixiviação de 75% de cobalto. O efeito da temperatura também teve importância na lixiviação dessas baterias, pois quando elevaram a temperatura de 25°C para 50°C, a dissolução do cobalto se aproximou de 99% em um tempo de 30 minutos⁽³⁶⁾.

Castillo *et al.*⁽³⁷⁾ realizaram a lixiviação de baterias de íons de lítio com uma solução de ácido nítrico HNO_3 , com concentrações variando entre 0,5 a 5,0mol/L e sem utilização de agente redutor. Obtiveram como resultado uma dissolução de aproximadamente 100% de lítio, operando com temperatura de

80°C por um tempo de residência de 2h nas concentrações entre 1,0 e 2,0 mol/L da solução de ácido nítrico HNO₃.

1.6 Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido também conhecida como extração por solventes orgânicos, é uma técnica de separação baseada na distribuição de um soluto em duas fases imiscíveis⁽³⁸⁾.

O processo de extração por solventes envolve basicamente duas etapas: a extração e a re-extração. Na extração os metais de interesse na fase aquosa são extraídos por agitação com um solvente orgânico imiscível carregando a fase orgânica com o metal. Já na re-extração o metal de interesse carregado na fase orgânica é re-extraído sob agitação com um volume menor de solução aquosa. Dessa forma a solução contendo o metal requerido possui uma relativa pureza⁽³⁹⁾.

Esse processo é muito utilizado nas indústrias químicas, farmacêuticas, alimentícias e metalúrgicas para separação e/ou concentrações de diversos produtos. É também utilizada em tratamento de efluentes e em processos de reciclagem. Na metalurgia extractiva, a extração líquido-líquido é utilizada para recuperação e purificação dos metais obtidos a partir de pós, produtos de lixiviações, como pilhas e baterias de celular⁽⁴⁰⁾.

No processo de extração líquido-líquido para recuperação de metais presentes em soluções aquosas em geral, denomina-se extração a primeira etapa da operação, pois é a fase onde ocorre a transferência do metal da fase aquosa para a fase orgânica. Na próxima etapa efetua-se a lavagem, onde as impurezas co-extraídas na etapa de extração são removidas do extrato para a

primeira fase do processo. E finalmente, a etapa de re-extração, onde o metal é re-extraído para uma nova fase aquosa, recuperando-se a fase orgânica que volta para o circuito da extração⁽⁴¹⁾.

A Figura 9 mostra, de forma esquemática, a operação de extração no processo hidrometalúrgico para recuperação de metais presentes em soluções aquosas.

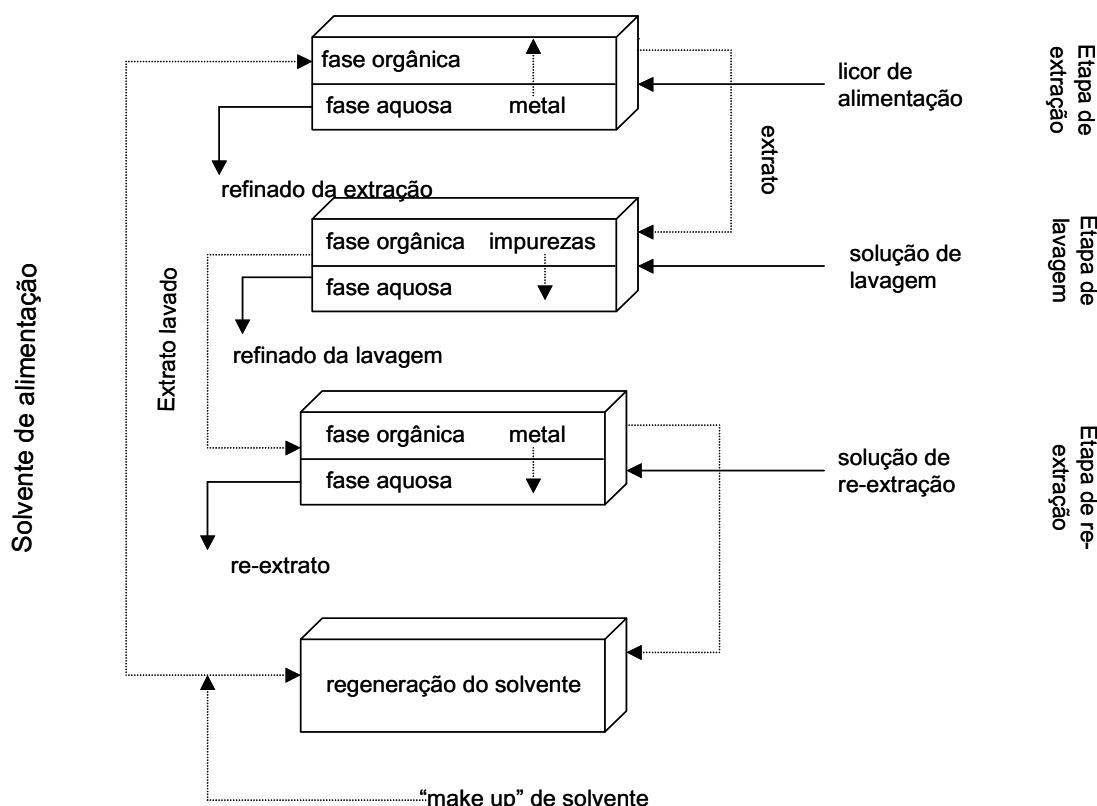


Figura 9 – Processo geral da extração líquido-líquido para separação de metais⁽⁴¹⁾.

Nogueira *et al.*⁽²⁰⁾ estudaram a extração de metais de baterias de Ni-Cd utilizando dois extratantes: Cyanex 272 e D2EHPA e concluíram uma seqüência na extração de metais $\text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, isso levando em consideração o pH como mostra a Figura 10⁽²⁰⁾.

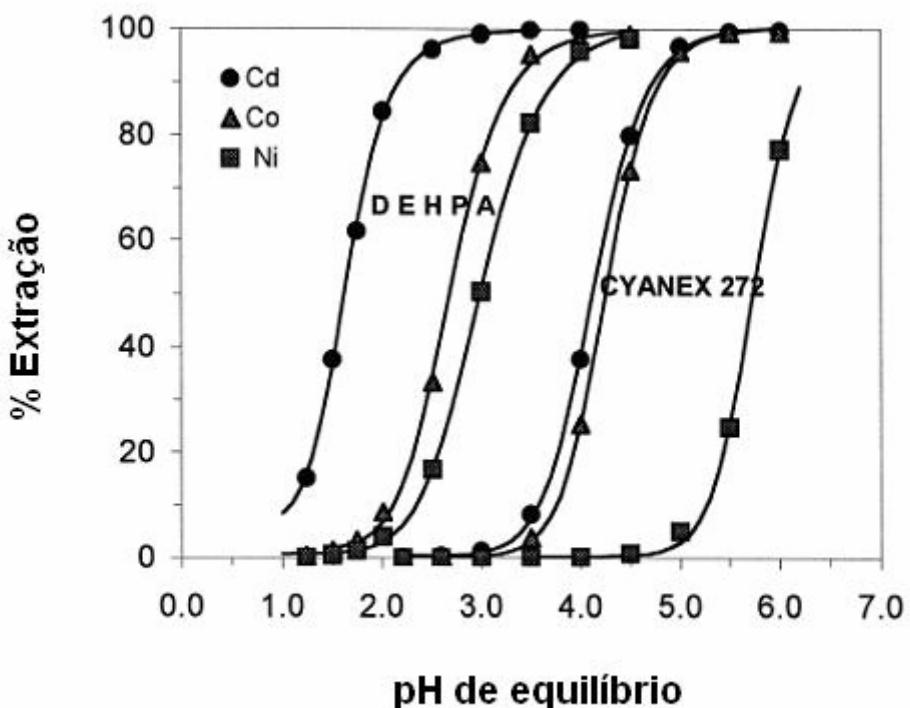


Figura 10 – Eficiência da separação dos metais cádmio, cobalto e níquel em função do pH de equilíbrio⁽²⁰⁾.

Na aplicação da extração líquido-líquido são controlados alguns parâmetros durante o processo, como o coeficiente de extração (\bar{E}), a razão de distribuição (D), a porcentagem de extração (%E) e o fator de separação (β). O coeficiente de extração (\bar{E}) é a capacidade do solvente de extrair um metal. E depende da concentração do soluto na fase aquosa, da razão das fases aquosa e orgânica, da concentração do extratante, da temperatura, do pH e da complexação do metal na fase aquosa e orgânica⁽⁴¹⁾.

A razão da concentração do soluto nas fases é⁴²:

$$EA = \frac{[A]_{\text{orgânica}}}{[A]_{\text{aquosa}}} \quad (5)$$

Os extratantes ácidos organofosforados são diméricos em solventes com baixa polaridade devido a forte ligação de hidrogênio, como mostra a estrutura do extratante Cyanex 272 na Figura 11.

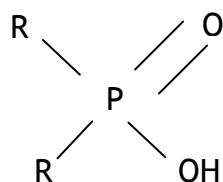


Figura 11 – Fórmula estrutural do CYANEX 272⁽⁴³⁾.

1.7 Moagem

1.7.1 Moinho de martelos

O moinho de martelos (Figura 12) consiste de um eixo girando em alta rotação e no qual ficam presos, de forma articulada, vários blocos ou martelos. O material é alimentado pela parte superior e as partículas sofrem o impacto dos martelos e são projetadas contra a superfície interna da câmara, fragmentando-se, para depois serem forçadas a passar por tela inferior que vai bitolar o tamanho da descarga.⁽⁴⁴⁾

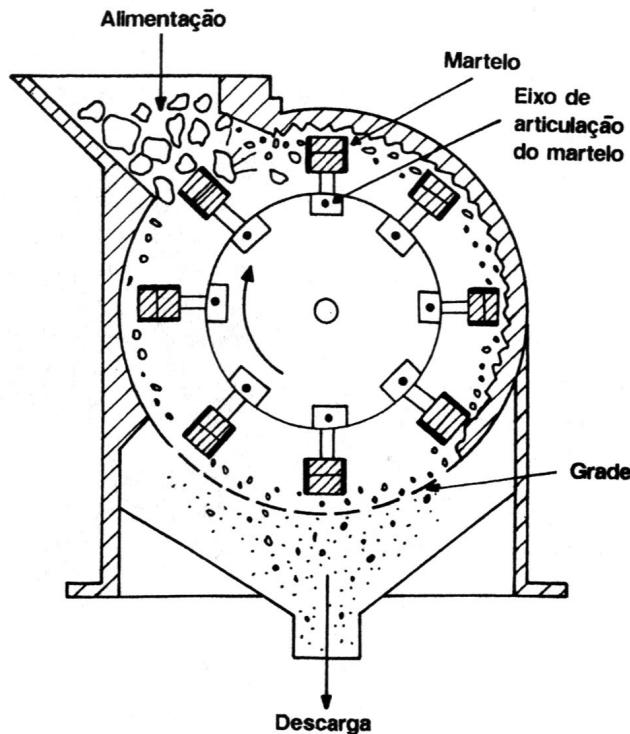


Figura 12 – Moinho de martelos⁽⁴⁴⁾.

1.7.2 Moinho de facas

O moinho de facas trabalha pela passagem do material entre duas facas que se deslocam com uma velocidade constante.

Normalmente, o que se quer como produto é um material particionado. Isto é conseguido devido à existência da peneira que não permite a passagem de partículas maiores que seus furos. Assim, todo material que não tem a medida necessária para passar por eles, volta para a posição de moagem garantindo, desta forma, a eficiência dos processos subsequentes.

A parte interna do moinho pode ser vista na Figura 13 e na Figura 14 é mostrado um esquema das lâminas.

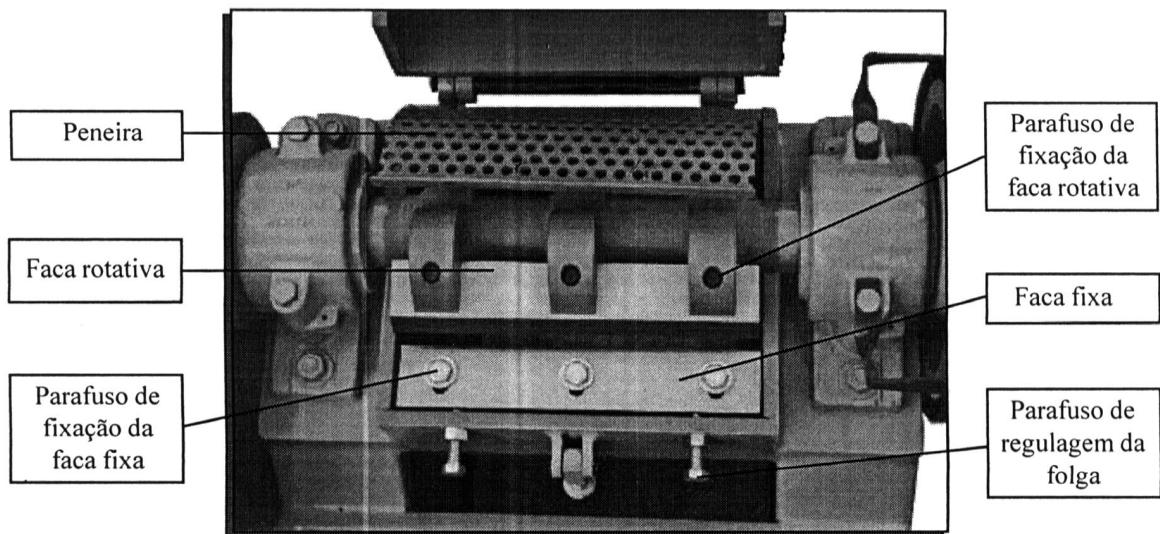


Figura 13 – Parte interna do moinho de facas utilizado para moer as baterias de celular de íons de lítio⁽⁴⁵⁾.

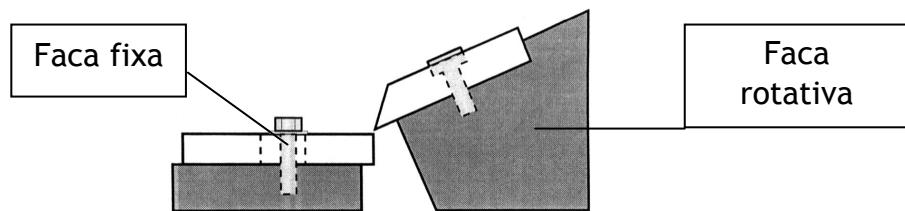


Figura 14 – Desenho esquemático das lâminas do moinho de facas da Figura 13⁽⁴⁵⁾.

1.7.3 Moinho de bolas

O moinho de bolas (Figura 15) é o moinho de aplicação mais generalizada, tendo, como principal emprego a moagem fina (a seco ou a úmido).

A eficiência deste tipo de moinho é muito boa e são bastante usados em moagem a seco e parecem não apresentar limitações de tamanho⁽⁴⁶⁾.

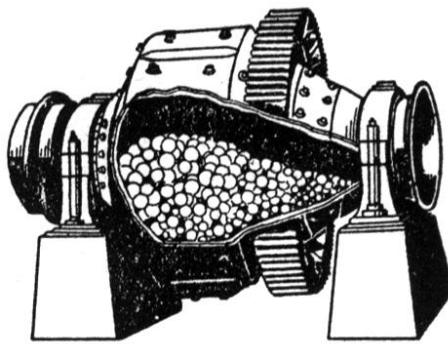


Figura 15 – Esquema de um moinho de bolas⁽⁴⁷⁾.

1.8 Separação Magnética

A separação magnética é um método muito utilizado na concentração e/ou purificação de diversos tipos de materiais.

A propriedade de um material que determina sua resposta a um campo magnético é chamada de susceptibilidade magnética. Com base nessa propriedade, os materiais são classificados em três categorias⁽⁴⁴⁾:

- Ferromagnéticos – materiais que são atraídos fortemente pelo campo magnético;
- Paramagnéticos – materiais que são atraídos fracamente pelo campo magnético;
- Diamagnéticos – materiais que são repelidos pelo campo magnético;

O separador magnético utilizado foi o de correias cruzadas (Figura 16) que consiste essencialmente de um transportador de correia plana (correia principal) que passa entre os pólos paralelos de dois imãs e outro transportador

de correia plana perpendicular à principal (correia secundária). O primeiro um imã permanente que é de menor intensidade que o segundo (eletroímã).

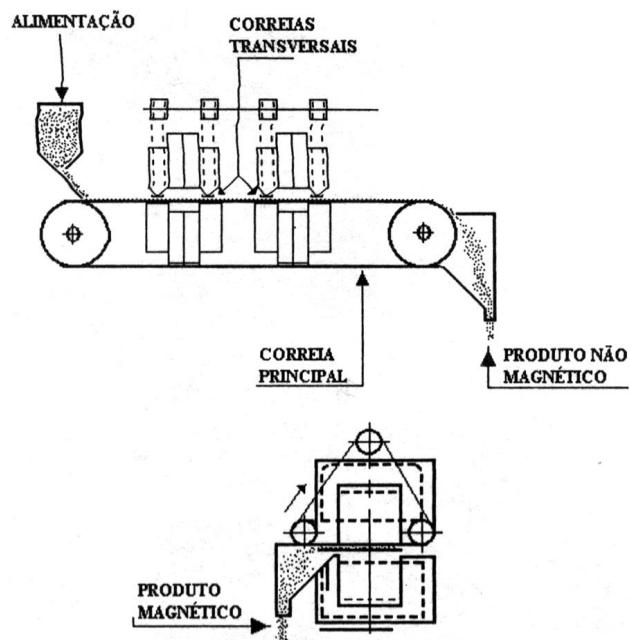


Figura 16 – Diagrama esquemático de um separador magnético de correias cruzadas⁽⁴⁴⁾.

1.9 Separação Eletrostática

A separação eletrostática é um processo de concentração de diversos tipos de materiais que se baseia nas diferenças de algumas propriedades dos mesmos, tais como:

- Condutibilidade elétrica;
- Suscetibilidade em adquirir cargas elétricas superficiais;
- Forma geométrica;
- Densidade, dentre outras.

Para promover a separação é necessária a existência de dois fatores elétricos que são: um campo elétrico de intensidade suficiente para desviar uma partícula eletricamente carregada, quando em movimento na região do campo; e, carga elétrica superficial das partículas, ou polarização induzida, que lhes permitam sofrer a influência do campo elétrico.

O separador eletrostático quando utilizado como separador eletrodinâmico, cujo diagrama esquemático pode ser visto na Figura 17, onde se observa o tambor rotativo (T) e aterrado, os eletrodos, escova de limpeza e as várias trajetórias das partículas. A alimentação é feita em A sobre a superfície do tambor onde recebe o bombardeamento iônico (trecho BC) através do eletrodo de ionização. Os materiais sob intenso efeito corona carregam-se negativamente, permanecendo aderidos à superfície até entrarem na região de ação do eletrodo estático (trecho CD). Este eletrodo tem a função de reverter, por indução, as cargas das partículas condutoras, provocando o deslocamento lateral das partículas em relação à superfície do tambor, mudando a sua trajetória e coletadas como material condutor. O material dielétrico permanece com carga negativa e, portanto, colado à superfície do tambor até ser removido com auxílio da escova.⁽⁴⁴⁾

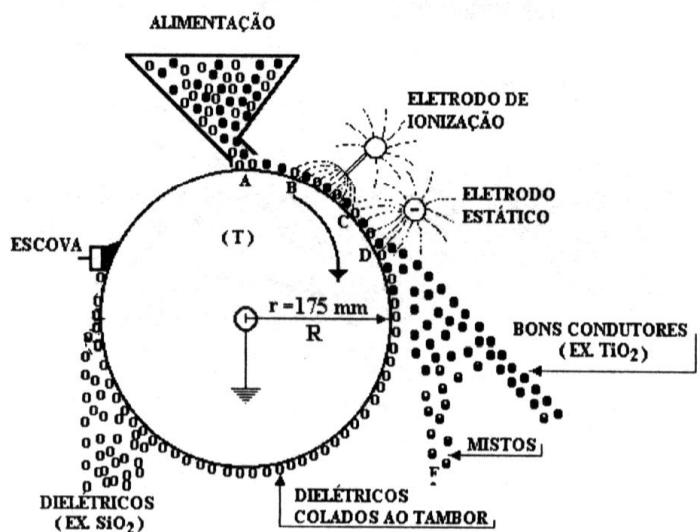


Figura 17 – Esquema do separador eletrocinâmico ou de alta tensão⁽⁴⁴⁾.

1.10 Separação em meio denso

Separação em meio denso é um processo aplicado na separação de materiais através da utilização de líquidos orgânicos, soluções de sais inorgânicos ou suspensão estável de densidade pré-determinada. O meio denso utilizado deve apresentar uma densidade intermediária entre os materiais a separar, de maneira que aqueles com densidade inferior flutuem e os que tiverem densidade superior afundem⁽⁴⁴⁾.

1.11 Flotação

O processo de flotação se baseia na hidrofobicidade dos materiais. Materiais hidrofóbicos tendem a flotar pela maior afinidade à fase gasosa. E os materiais hidrofílicos tendem a molhar sua superfície (maior afinidade pela fase líquida).

1.11.1 Máquinas de flotação

Máquinas de flotação (Figura 18) são constituídas de tanques projetados para receber a polpa (suspensão em água). Cada unidade desses tanques é chamada célula.

Durante a flotação, a espuma criada sobe e é descarregada por transbordamento. O material deprimido permanece no fundo da célula de flotação.

A máquina de flotação é instalada dentro da célula e consiste em um rotor, o fundo da célula, suspenso por um eixo conectado a um acionamento (fora a célula e acima), girando dentro de um tubo. O rotor tem uma função inicial que é a de manter a polpa agitada e, portanto, em suspensão.⁽⁴⁴⁾

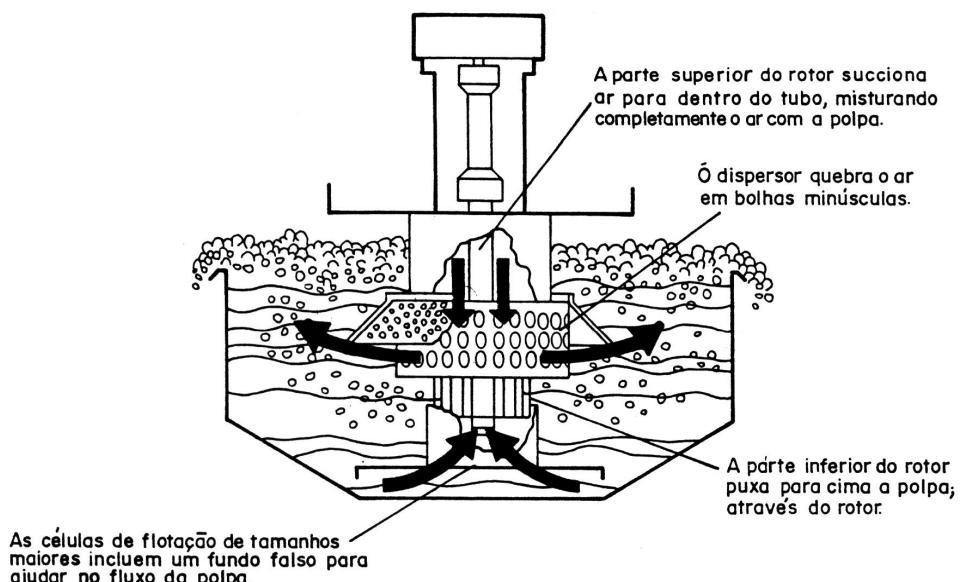


Figura 18 – Esquema de uma máquina de flotação⁽⁴⁴⁾.

1.11.2 Colunas de flotação

Nas colunas de flotação (Figura 19) são identificadas duas zonas distintas⁽⁴⁴⁾:

- a *zona de coleta* (também chamada de zona de recuperação ou zona de concentração), entre a interface polpa/espuma e o sistema de aeração,
- a *zona de limpeza* (também conhecida como zona de espuma), entre a interface polpa/espuma e o transbordo.

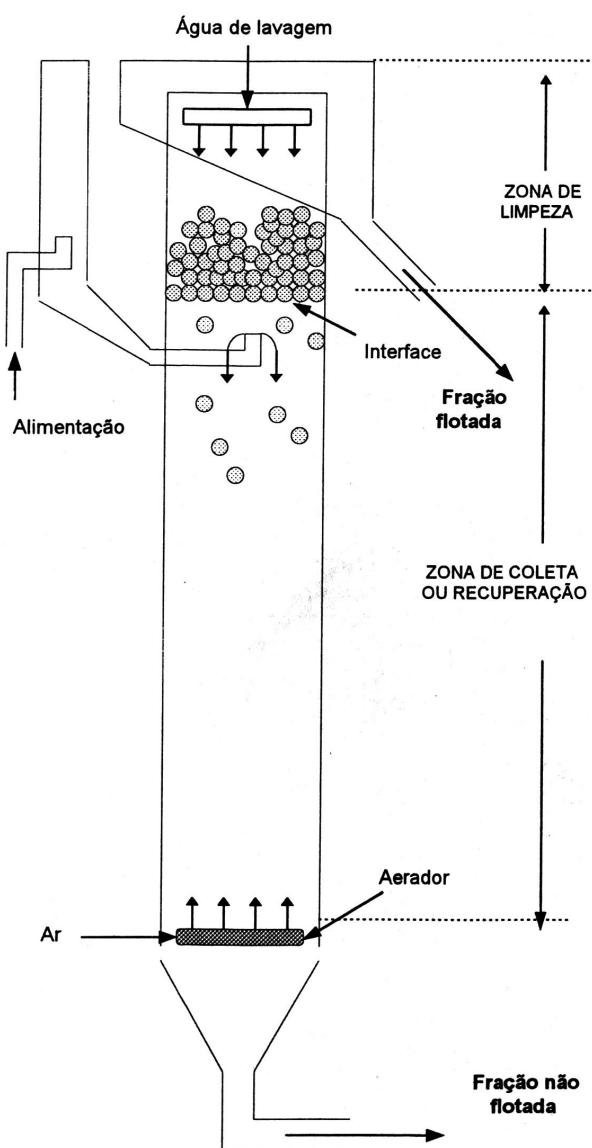


Figura 19 – Esquema básico de uma coluna de flotação⁽⁴⁴⁾.

A alimentação da polpa é feita a aproximadamente 2/3 da altura da coluna a partir de sua base. Na zona de coleta, as partículas provenientes da alimentação da polpa são contatadas em contracorrente com o fluxo de bolhas de ar produzido pelo aerador instalado na parte inferior da coluna. As partículas hidrofóbicas colidem e aderem às bolhas ascendentes, sendo então transportadas até a zona de limpeza, constituída por uma camada de espuma. Por outro lado, as partículas hidrofílicas ou pouco hidrofóbicas (não aderidas às bolhas) são removidas na base da coluna⁽⁴⁴⁾.

Na parte superior da coluna é adicionada a água de lavagem a fim de adequar a distribuição de água no interior da camada de espuma. Essa água de lavagem desempenha um papel fundamental na eliminação de partículas arrastadas pelo fluxo ascendente e para a estabilização da espuma.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivos estudar as etapas de condicionamento físico, lixiviação ácida, extração líquido-líquido e reextração como fases iniciais do processo de reciclagem de baterias de íons de lítio.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As baterias de celular de íons de lítio esgotadas foram fornecidas por uma empresa do setor de telefonia celular, sendo que as mesmas foram devolvidas para o fabricante através de seu sistema de coleta.

Primeiramente realizou-se uma caracterização desse tipo de bateria. Foram desmontadas manualmente 3 baterias como amostras do mesmo tipo e seus eletrodos foram caracterizados por difração de raios-X, análise química por espectrofotometria de absorção atômica e microscopia eletrônica de varredura com EDS (*Energy Dyspersive X-Ray Spectroscopy*).

Após essa etapa, tendo por foco recuperar-se o Cobalto das baterias por ser o elemento de maior valor agregado, e que posteriormente foi detectado no elemento ativo dos eletrodos, estudou-se através da utilização de operações unitárias de Tratamentos de Minérios, o melhor condicionamento da sucata antes do processo de reciclagem.

Foi utilizado o britador de mandíbulas para fazer uma incisão na bateria e posteriormente colocá-las de molho por uma hora em água destilada.

Retirada a amostra de molho em água destilada, a mesma foi submetida a três moinhos diferentes para verificação do melhor equipamento para dar prosseguimento ao processo.

Foram passadas 3 baterias em cada moinho: de martelos, de facas e de bolas cerâmicas.

Amostras do material já condicionado foram secadas em estufa a 60°C por 24 horas. Após essa secagem a amostra foi quarteada e 200g desse

material foi submetida a um ultrassom por 30 minutos em 400mL (água destilada).

Em seguida foi realizado uma separação granulométrica em peneira com malha de 0,300mm para separação do plástico, alumínio e cobre e passou por uma etapa de filtragem e secagem em temperatura de 60°C por 24 horas.

Após esses ensaios o material passou por um processo de lixiviação a 25°C e 50°C, com tempo de residência de 4h, para verificação do melhor tempo e temperatura para a eficiência da lixiviação. A Figura 20 apresenta o fluxograma das atividades e dos ensaios adotados no desenvolvimento da metodologia aplicada neste trabalho.

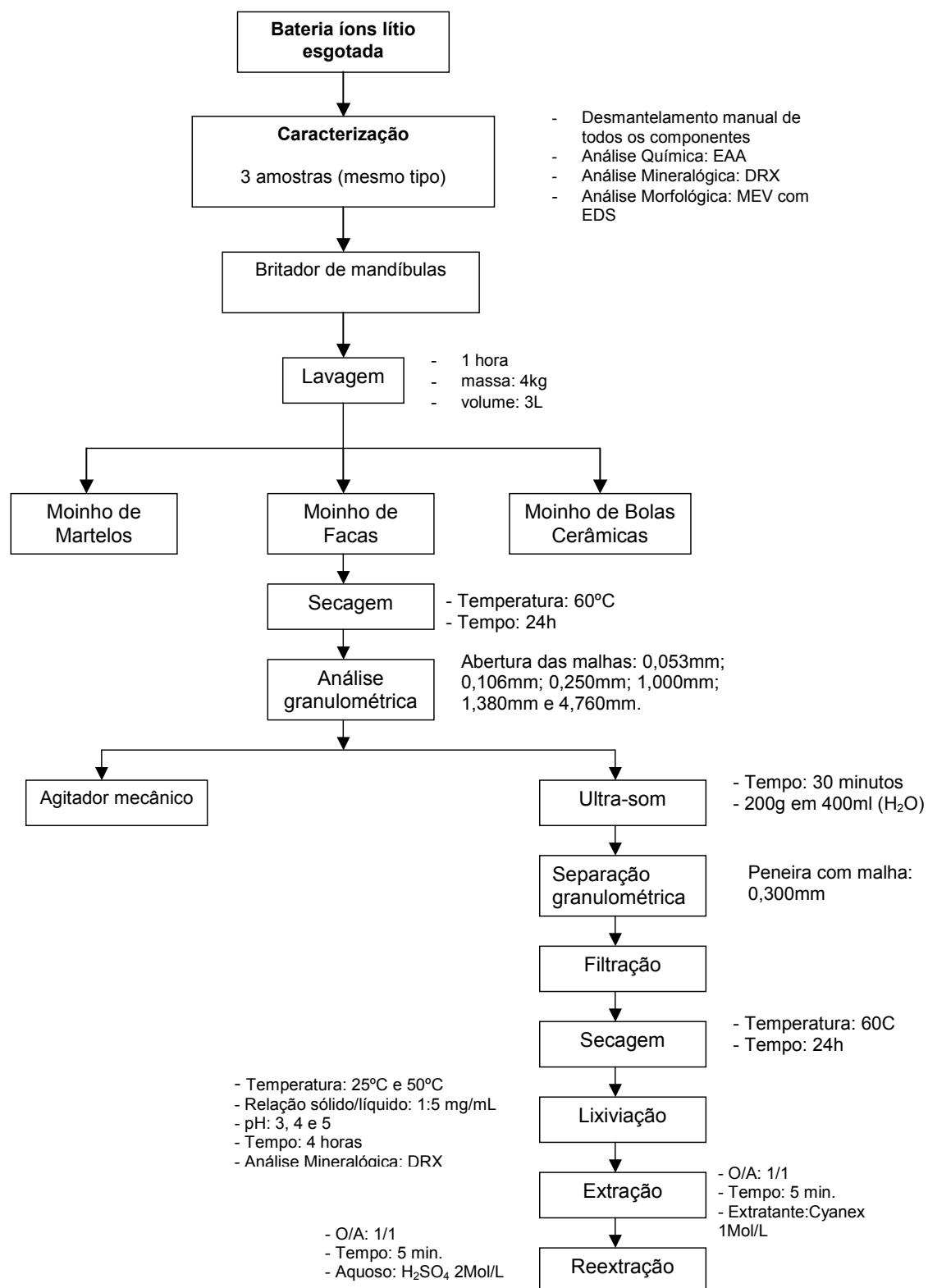


Figura 20 – Fluxograma das atividades e dos ensaios adotados no desenvolvimento da metodologia.

3.1 Desmantelamento manual e caracterização dos eletrodos

A bateria utilizada foi fornecida pela empresa Motorola®. Está representada na Figura 21⁽⁴⁸⁾.

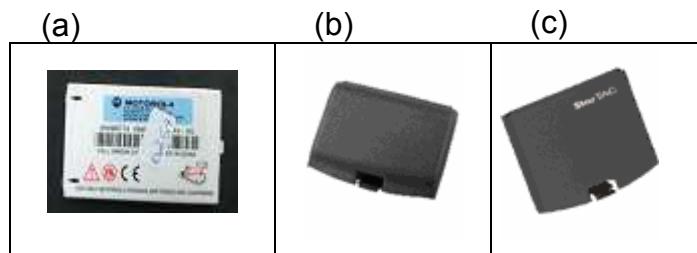


Figura 21 – a) Bateria de íon Li de extra capacidade b) Bateria de íon Li de extra capacidade para o StarTAC® c) Bateria fina de íon Li para o StarTAC®

Para melhor conhecer o sistema em estudo, foi realizada a caracterização das baterias. Esta etapa também forneceu resultados para os balanços de massa das etapas posteriores deste estudo.

A abertura da carcaça metálica foi feita com o auxílio de uma serra automática e outras ferramentas como alicates, pinças e chave de fenda. Foram abertas três baterias semelhantes.

Neste trabalho foram estudadas baterias de íons de lítio. Esta pode ser vista na Figura 22.



Figura 22 - Bateria de íon Li escolhida.

Este modelo de bateria contém 1 acumulador prismático. A Figura 23 mostra uma foto do acumulador após ser retirado de dentro da carcaça plástica.

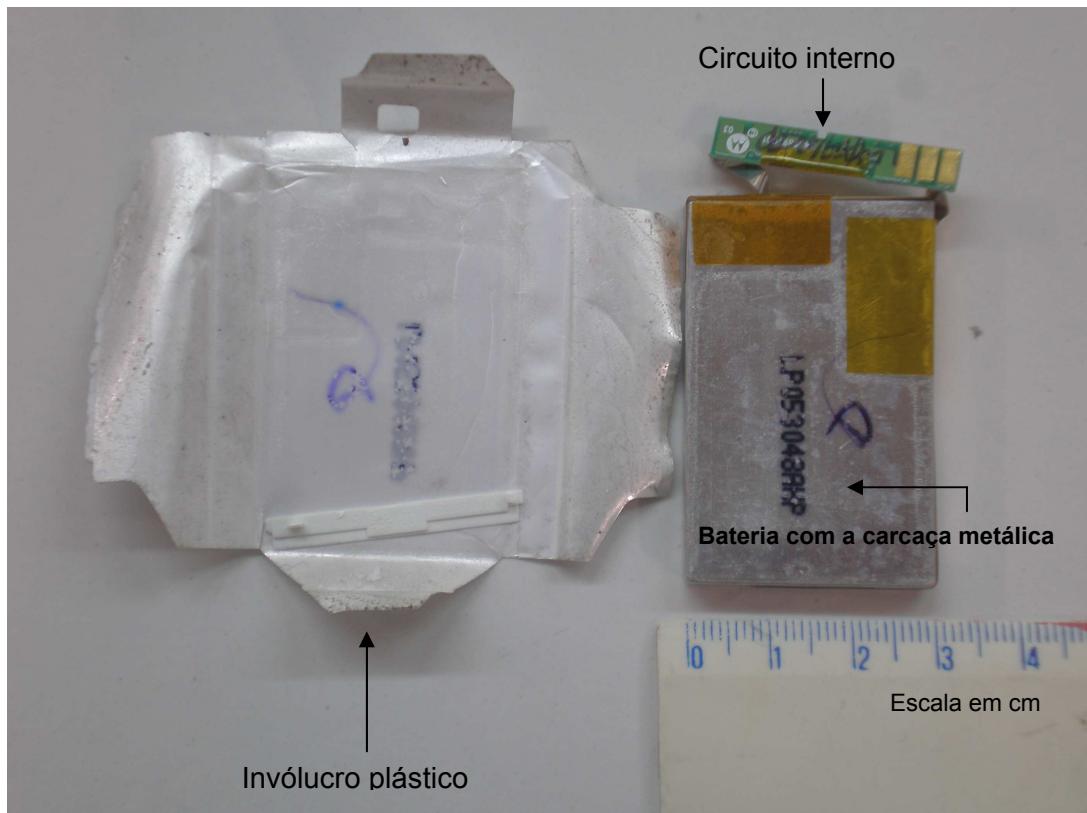


Figura 23 – Bateria de íons de Li sem a carcaça plástica mostrando o acumulador e partes elétricas e eletrônicas.

Uma foto do início do processo de abertura dos acumuladores pode ser observada na Figura 24.

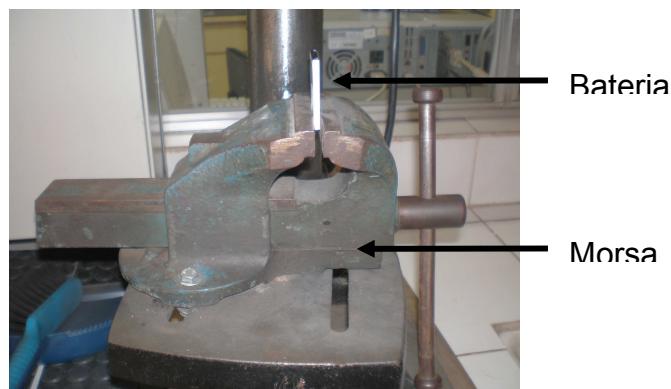


Figura 24 – Foto do acumulador sendo aberto com o auxílio de uma morsa.

Quando se desdobrou as camadas, encontrou-se o que está retratado na Figura 25 (a). A Figura 25 (b) mostra as camadas desenroladas, porém com parte do eletrodo retirado mostrando um pedaço das lâminas metálicas.

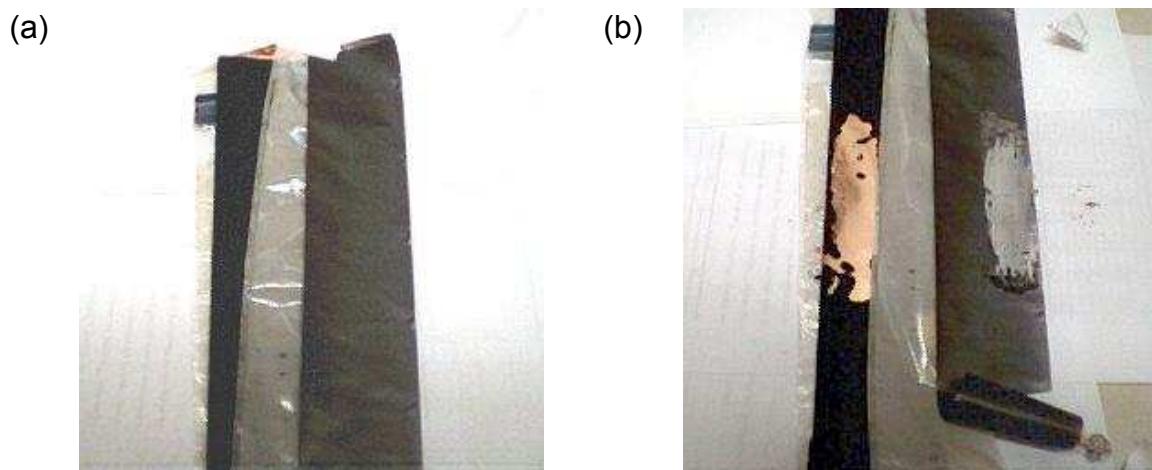


Figura 25 – (a) Foto da camada desenrolada mostrando as lâminas metálicas recobertas e o polímero que as separam. (b) Foto da camada desenrolada mostrando as lâminas metálicas recobertas, com o eletrodo parcialmente retirado e o polímero que as separam.

Assim, os principais componentes encontrados foram: carcaça metálica, plástico externo, plástico interno, papel, circuito, alumínio, cobre, eletrodo positivo e eletrodo negativo. A separação de todos os componentes foi realizada manualmente para posterior pesagem.

Os eletrodos foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

- Análise química de espectrofotometria de absorção atômica;
- Identificação das fases por difração de raios-X;
- Análise química qualitativa de micro-regiões por EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV);

3.2 Condicionamento físico

O primeiro passo para a reciclagem de baterias foi o tratamento da sucata com o processo de cominuição. No processo de cominuição são utilizados equipamentos, como britadores e moinhos que são capazes de reduzir o tamanho dos materiais⁽⁴⁹⁾.

O objetivo é condicionar as amostras para o tratamento hidrometalúrgico, afim de, separar os plásticos, carcaça metálica, papel, circuito, alumínio e cobre dos eletrodos negativo e positivo a serem lixiviados, e assim posteriormente enviá-los para reciclagem.

Com o objetivo de definir qual o melhor tratamento para as baterias antes do processo hidrometalúrgico, foram realizados ensaios de moagem usando britador de mandíbulas, moinho de martelos, moinho de facas e moinho de bolas.

Todas as amostras foram retiradas do lote inicial e foram amostradas por homogeneização e quarteamento em pilha. Assim, quaisquer amostras que passaram de uma etapa para outra foi primeiramente homogeneizada num recipiente de plástico ou de vidro com uso de pás, colocadas numa pilha e quarteadas até se atingir o tamanho da amostra.

Por exemplo, após a pré-moagem no britador de mandíbulas as amostras foram subseqüentemente moídas em 3 tipos diferentes de moinhos. Assim, o produto do britador de mandíbulas teve que ser subdividido para alimentar os ensaios posteriores. Analogamente, após o final do beneficiamento usando operações unitárias de tratamento de minérios foram separadas pequenas amostras de 10g para os ensaios de lixiviação.

3.2.1 Britador de mandíbulas

Foram alimentados no britador de mandíbulas 4kg de baterias de íons de lítio. Após esse ensaio foram realizados alguns testes na etapa de moagem em diversos equipamentos como o moinho de facas, moinho de bolas cerâmicas e moinho de martelos.

O britador de mandíbulas usado é da marca Furlan - Modelo: BM2010; CV 7,5; 380 rpm.

3.2.2 Imersão em água

O desenvolvimento experimental teve caráter exploratório. Assim, durante o desenvolvimento dos ensaios de moagem descobriu-se que a adição de água no interior dos acumuladores promovia uma redução na perda dos eletrodos. Portanto a introdução do moinho de mandíbulas foi feita com o

objetivo de apenas fazer-se uma abertura na carcaça de plástico e nos acumuladores, sem haver a moagem propriamente dita. No caso deste estudo, a abertura do moinho de mandíbulas foi de 1cm, uma vez que as baterias possuíam cerca de 0,5 cm de espessura.

Após esta pré-moagem no moinho de mandíbulas, todo o material moído foi colocado dentro de um recipiente com água destilada na relação sólido/líquido de 4/3 g/L por cerca de uma hora.

O material após receber o contato com água foi então submetido a 3 tipos de moagem, a saber:

- Moinho de martelos,
- Moinho de facas, e
- Moinho de bolas.

O objetivo desta segunda etapa de moagem foi o de encontrar o melhor equipamento para promover a liberação dos componentes da bateria.

3.2.3 Moinho de facas

Foram alimentados no moinho de facas 1kg de baterias de íons de lítio utilizando uma grelha com abertura de 9mm. Nos ensaios com aberturas de 3mm e 6mm houve o aquecimento demais da carga e a presença de fagulhas durante a moagem.

O moinho utilizado foi fabricado pela *RONE – Indústria e Comércio de Máquinas Ltda.* e é do modelo de *moinhos granuladores linha F – FA.2305*.

Após a moagem foi realizada classificação granulométrica em 100g do material por 15 minutos e posteriormente pesado.

3.2.4 Moinho de bolas cerâmicas

No moinho de bolas cerâmicas foi montada uma carga de bolas cerâmicas até 30% do volume e 3 baterias de íons de lítio pesando aproximadamente 20g cada uma. O objetivo deste ensaio foi de promover a abertura da carcaça metálica, facilitando o desprendimento dos componentes internos contidos na bateria.

3.2.5 Moinho de martelos

O moinho de martelos foi montado uma carga com 5 baterias de íons de lítio.

Posteriormente a essa etapa de moagem, o material foi secado em estufa por 24 horas em temperatura de 60°C. Com o material seco foi realizado quarteamento para realização da análise granulométrica.

3.2.6 Secagem

Após a etapa de moagem todos os materiais obtidos tiveram sua água de excesso removida por aquecimento ao ar em estufa de laboratório a 60°C por 24 horas.

3.2.7 Ensaio Granulométrico

Após a passagem das baterias pelos moinhos e secagem realizou-se um ensaio granulométrico, usando-se peneiras vibratórias em cerca de 100g de

material, tempo de 15 minutos e as aberturas das malhas das peneiras utilizadas foram as seguintes:

- 4,760mm
- 1,380mm
- 1,000mm
- 0,250mm
- 0,106mm
- 0,053mm, e
- fundo

O material retido em cada peneira foi pesado em balança analítica.

3.2.8 Concentração da massa ativa dos eletrodos

Após a moagem os materiais ativos dos eletrodos, em sua maior parte, encontravam-se aderidos ao cobre e ao alumínio. Para se fazer o desprendimento das pastas ativas dos eletrodos; Assim, foram experimentadas duas técnicas, uma usando agitação mecânica em solução aquosa e a segunda usando bombardeamento por ultrassom. Uma vez obtida a liberação dos materiais ativos dos eletrodos de seus respectivos suportes (alumínio e cobre), e ainda devido à sua natureza, ou seja, serem uma mistura de pós, procurou-se medir a eficiência da separação através da concentração destes materiais na fração fina.

Após os ensaios os materiais foram classificados utilizando-se uma peneira de abertura de 0,300mm para separação do material ativo dos eletrodos (fino) dos eletrodos dos outros materiais componentes da bateria (grosso), filtrado e secado em estufa por 24 horas em temperatura de 60°C.

O material retido no papel de filtro foi submetido ao tratamento hidrometalúrgico.

3.2.9 Separação por agitação mecânica em solução aquosa

Foram realizados testes na etapa de lavagem como agitador mecânico com 200g de material previamente moído em moinho de facas em 400mL de água destilada variando-se o tempo até 30 minutos.

O ensaio foi feito utilizando-se um equipamento da marca Fisatom, com velocidade de rotação da pá metálica de 800 a 1000 rpm, sendo o diâmetro da pá de aço inoxidável de 12mm.

3.2.10 Bombardeamento com ultrassom

Foram usadas as mesmas condições descritas para os ensaios com agitação mecânica, ou seja, a mesma quantidade de material e de água e os mesmos tempos de ensaio.

O ensaio foi feito usando-se um béquer de 1L e um equipamento de bombardeamento de ultrassom convencional de bancada de laboratório para limpeza marca Maxi Clean Modelo USC 750.

3.3 Ensaios de lixiviação

Sempre com o objetivo de recuperar o cobalto presente, foram realizados ensaios de lixiviação no pó dos eletrodos das baterias de íons de lítio obtidas. Foi estudada nos ensaios, a influência da temperatura, tempo de residência e pHs no processo de lixiviação, verificando-se o comportamento do cobalto presente na amostra neste processo.

3.3.1 Aparato Experimental

Os ensaios de lixiviação foram realizados em escala laboratorial, em balões com juntas com capacidade de 100ml, contendo uma solução lixiviente de ácido sulfúrico sob uma agitação magnética constante. Nos ensaios com as temperaturas de 50°C foi utilizado um agitador magnético com aquecimento para manter a temperatura constante e um condensador de bolas. O pH foi monitorado através de um pHmetro por hora e o esquema do aparato experimental é mostrado na Figura 26 e as condições do ensaio são mostrados na Tabela 3.

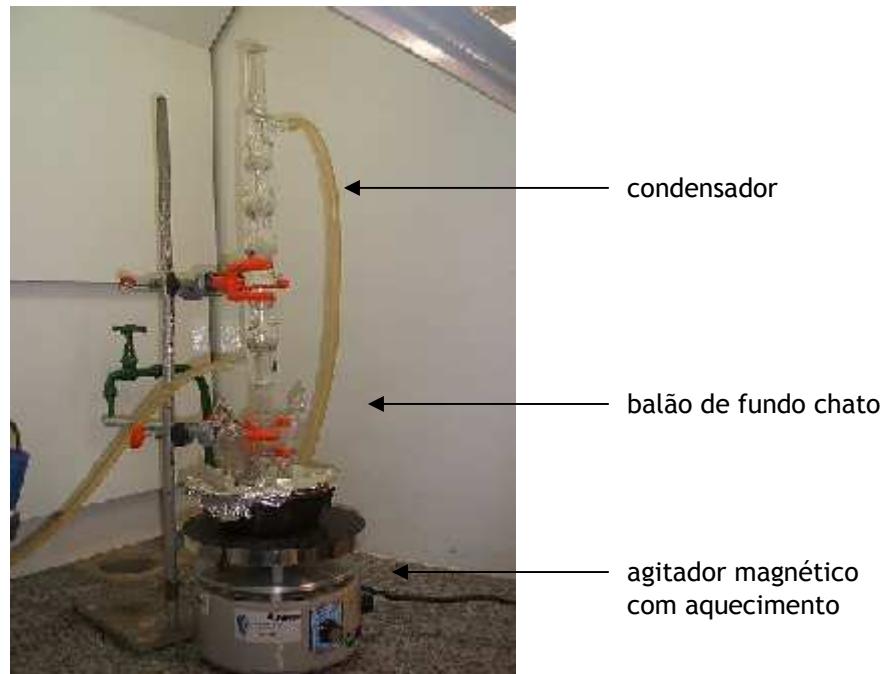


Figura 26 – Aparato experimental da etapa de lixiviação.

Tabela 3 – Relação dos ensaios de lixiviação ácida.

| Ensaio | Temperatura (°C) | pH | Tempo de permanência (h) |
|---------------------------------------|------------------|----|--------------------------|
| AM1(25)3 | 25 | 3 | 4 |
| AM2(25)4 | 25 | 4 | 4 |
| AM3(25)5 | 25 | 5 | 4 |
| AM4(50)3 | 50 | 3 | 4 |
| AM5(50)4 | 50 | 4 | 4 |
| AM6(50)5 | 50 | 5 | 4 |
| AM7(50)3H ₂ O ₂ | 50 | 3 | 4 |

3.3.2 Metodologia

Após a secagem na estufa a 60°C por 24h foram separadas as amostras de aproximadamente 10g cada para os ensaios de lixiviação.

As condições dos ensaios de lixiviação foram a relação sólido/líquido de 1:5 g/mL, temperaturas de 25°C e 50°C e pHs de 3, 4 e 5. Os ensaios tiveram uma duração de 4 horas para cada amostra, e por hora foi coletada alíquotas de 1mL para análise de espectrofotometria de absorção atômica, assim verificando a quantidade de cobalto que foi lixiviado de acordo com a variação do tempo.

O controle de pH foi medido a cada retirada de amostra e corrigido, quando necessário, com uma solução de ácido sulfúrico 3M com auxílio de uma pipeta graduada.

Após o ensaio de lixiviação completado, foi realizada uma filtração a vácuo, em funil de Büchner, gerando um resíduo sólido que foi retido no papel de filtro e um filtrado que é o extrato lixiviado.

O material sólido foi secado em estufa a 60°C por 24 h e enviado para análise química de espectrofotometria de absorção atômica. Após a secagem o material foi pesado para se determinar a variação da massa.

3.3.3 Difração de raios-X

Após a etapa de lixiviação foi realizada análise de difração de raios-X no sólido retido na filtração no final de cada ensaio para identificação dos compostos presentes.

3.4 Extração líquido-líquido e reextração

3.4.1 Extração líquido-líquido

Os ensaios de extração foram realizados com o liquor do processo de lixiviação do ensaio AM7(50)3H₂O₂, realizado com H₂SO₄ e H₂O₂ por 4h a 50°C e pH 3.

Os ensaios de extração foram realizados em laboratório, com béquer de 100mL contendo a solução aquosa (liquor lixiviado) e a solução orgânica (Cyanex 272 diluído em querosene (Exxsol) 1mol/L), sob agitação mecânica constante. O pH foi monitorado com o pHmetro. Os parâmetros utilizados no ensaio de extração foram:

- Relação orgânico/aquoso 1/1
- Temperatura 25°C
- pH 4
- Tempo de permanência de 5min
- Número de contatos entre as fases orgânicas e aquosas.

Em cada contato foi coletada amostra de 15mL, na qual foi feita análise química por espectrofotometria de absorção atômica para quantificação do Co. Em cada contato as fases orgânica e aquosa foram separadas em funil de separação.

Completado o ensaio de extração, foi realizada a reextração com o orgânico carregado e a solução aquosa utilizada foi de ácido sulfúrico 2M.

3.4.2 Reextração

Após o ensaio de extração foi separada a fase orgânica carregada com Co. As condições dos ensaios de reextração permaneceram as mesmas do ensaio de extração, porém na fase aquosa utilizada foi uma solução de ácido sulfúrico 2M. O procedimento do ensaio de reextração foi análogo ao da extração, com exceção do pH que se manteve entre 0 e 1.

Foram retiradas amostras de 15mL da solução aquosa após cada um dos 4 contatos. Foi analisado o teor de Co por análise química por espectrofotometria de absorção atômica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados alcançados nas etapas de caracterização, condicionamento físico, lixiviação e extração – reextração líquido-líquido.

4.1 Desmantelamento manual e caracterização dos eletrodos

Foram abertas manualmente baterias de íons de lítio iguais e seus principais componentes foram separados. Abrindo-se as baterias de íons de lítio esgotadas, pode-se observar que as mesmas são compostas por camadas sobrepostas e esse conjunto fica envolvido por uma carcaça metálica.

Os principais componentes das baterias de íons de lítio foram separados manualmente e pesados separadamente. A Figura 27 mostra esses componentes. A Figura 28 mostra o resultado do procedimento de desmantelamento manual.

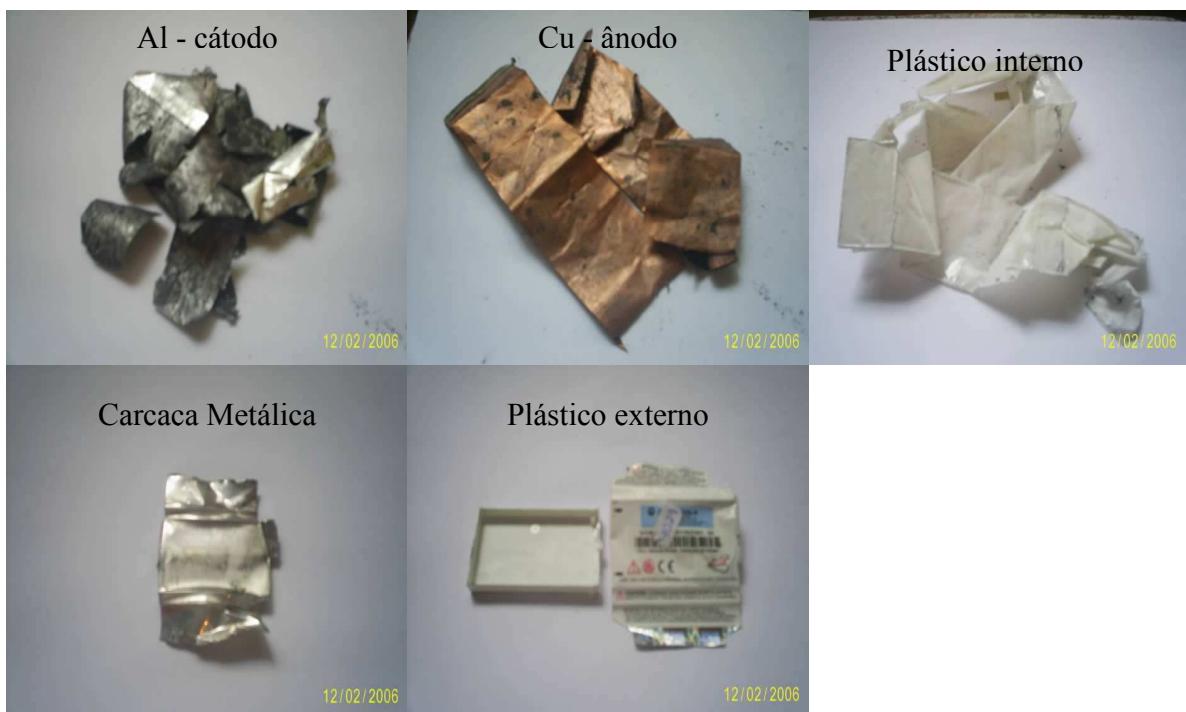


Figura 27 – Principais componentes das baterias de íons de lítio.

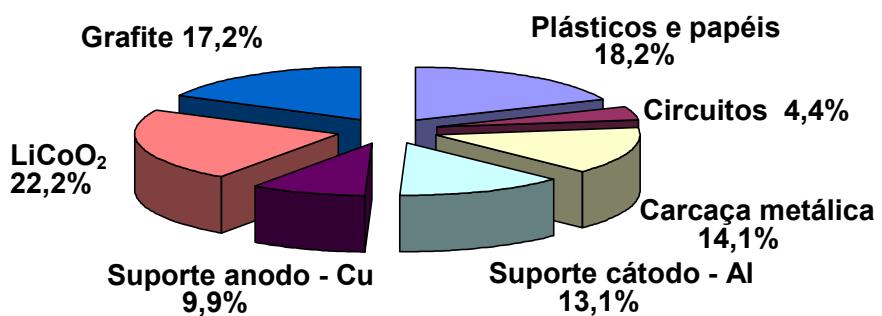


Figura 28 – Fração em massa dos componentes de baterias de íons de lítio.

A carcaça metálica foi submetida à análise qualitativa por EDS no MEV. O espectro de EDS mostrou picos de alumínio, portanto trata-se de uma liga de alumínio. Assim, a soma do suporte do catodo e mais a carcaça faz com que a quantidade de alumínio seja de cerca de 27% em massa.

4.2 Caracterização dos eletrodos

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varreduras com EDS

Eletrodo negativo

A Figura 29 mostra a imagem típica do material ativo do eletrodo negativo. Foram realizadas análises por EDS de várias regiões e todos os espectros foram semelhantes ao da Figura 30. Esse material é proveniente do desmantelamento manual.

Nota-se que o eletrodo negativo tem como elemento predominante em sua composição o carbono.

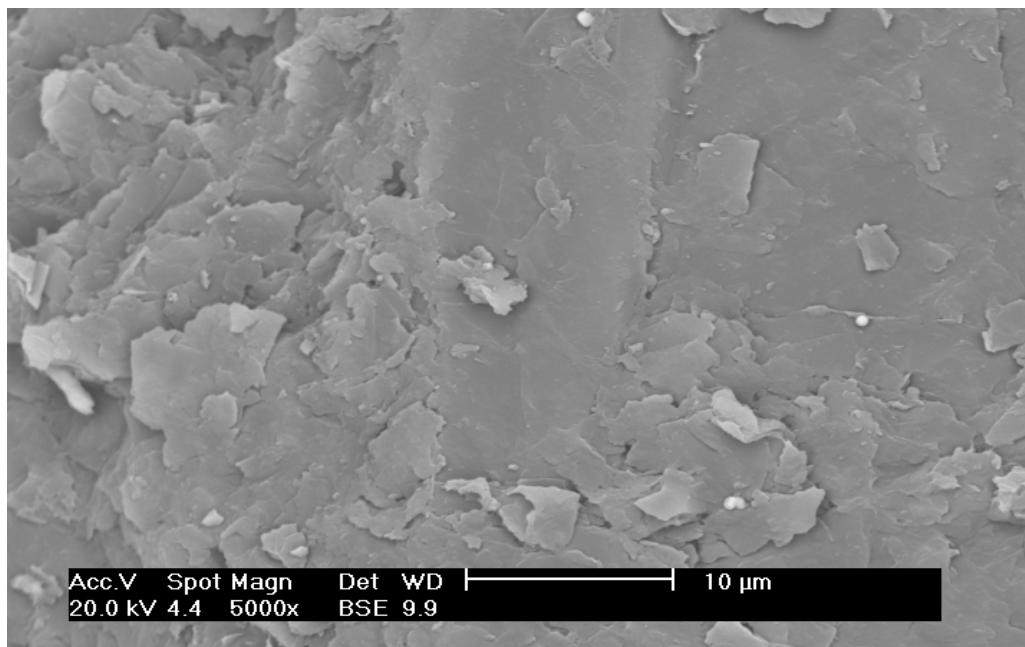


Figura 29 – Imagem do material do eletrodo negativo obtida através do MEV.

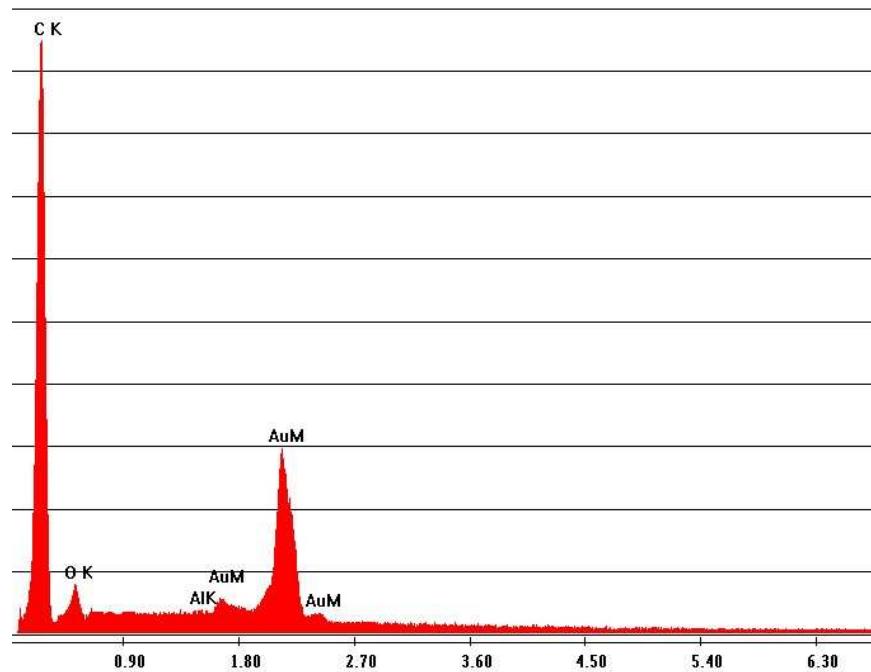


Figura 30 – Espectro de EDS das partículas do eletrodo negativo.

Eletrodo positivo

A Figura 31 mostra a imagem obtida do MEV com contraste por elétrons secundários do eletrodo positivo.

A Figura 32 mostra um espectro típico de EDS da amostra e foram identificados os picos de Co e O. Os materiais dessas figuras também são provenientes do desmantelamento manual.

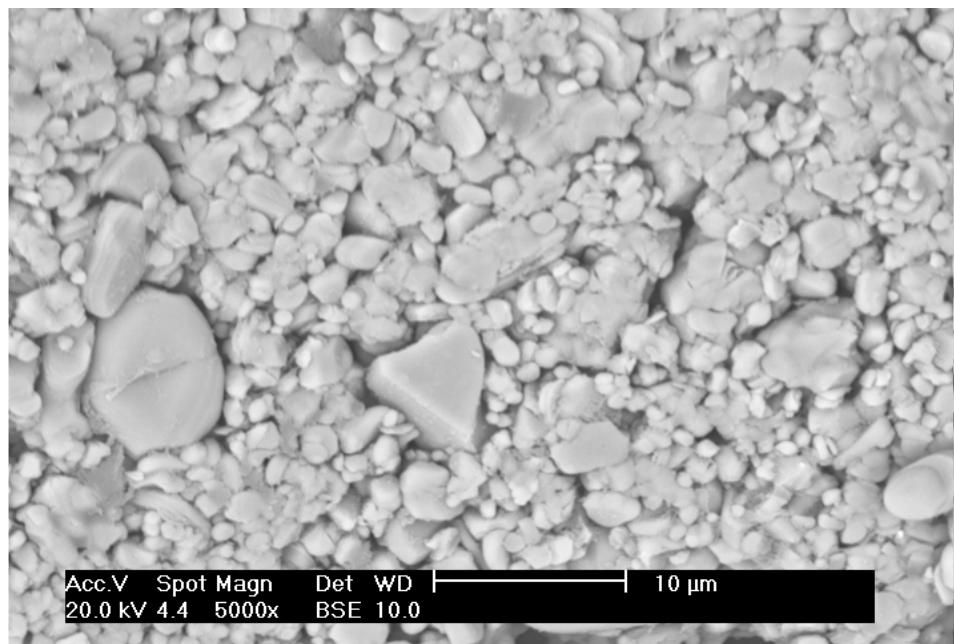


Figura 31 – Imagem do material do eletrodo positivo obtida através do MEV, elétrons secundários.

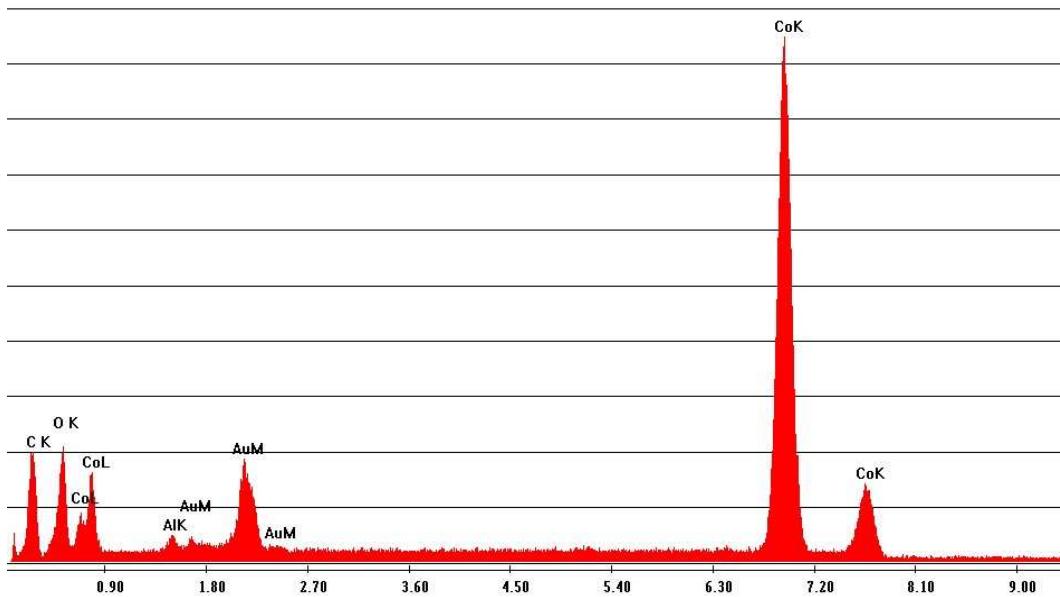


Figura 32 – Espectro de EDS de partículas do eletrodo positivo.

Na Figura 32 não foi possível detectar o elemento lítio, pois o sua massa atômica é abaixo do mínimo que o equipamento consegue captar.

4.2.2 Difração de raios-X

Os resultados de difração de raios-X realizados nas amostras das massas ativas do eletrodos estão mostrados na Figura 33 e na Figura 34.

Eletrodo negativo

O espectro da Figura 33 confirma o exposto na literatura e também nos resultados de microscopia de varredura e EDS, ou seja, que o eletrodo negativo é composto essencialmente por uma pasta de grafite.

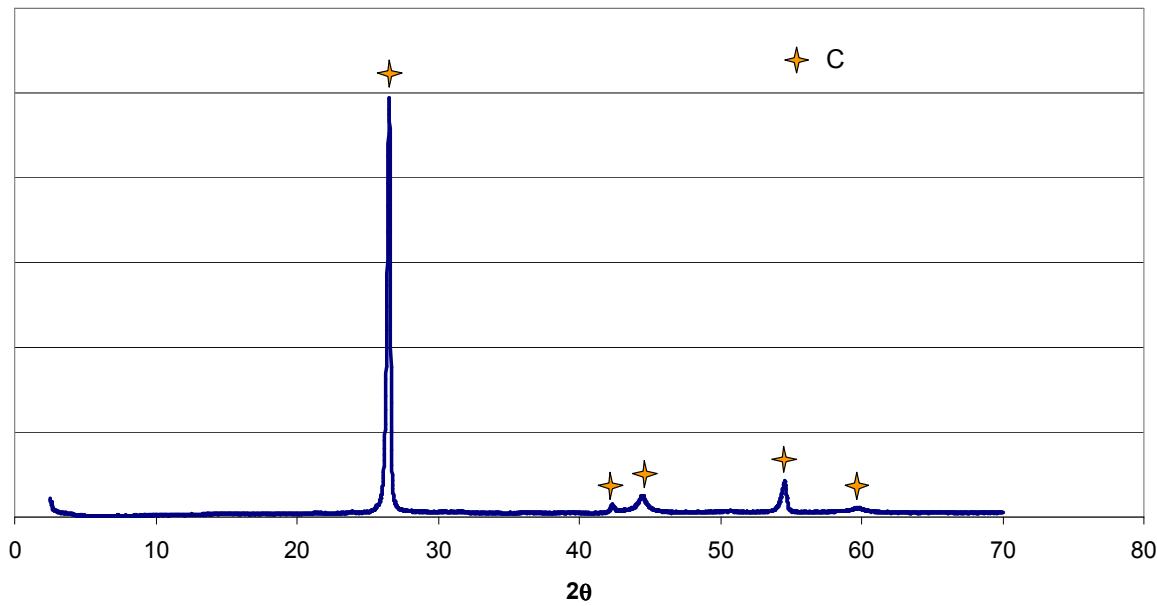


Figura 33 – Espectro de difração de raios-X do material ativo do eletrodo negativo.

Eletrodo positivo

Analogamente, o material do eletrodo positivo mostrou picos característicos do composto LiCoO_2 , como indicado na literatura, e complementando as análises por EDS que indicaram apenas os picos característicos do espectro do cobalto.

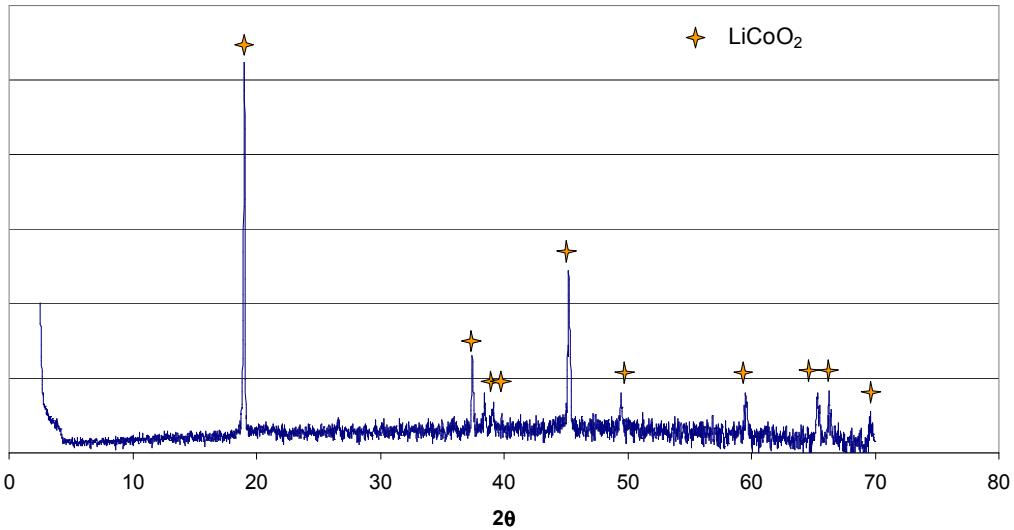


Figura 34 – Espectro de difração de raios-X do material ativo do eletrodo positivo.

4.2.3 Análise química por espectrofotometria de absorção atômica.

A Tabela 4 mostra a concentração do cobalto e lítio das pastas ativas dos catodos e anodos extraídos manualmente.

Tabela 4 – Resultado da análise química nos eletrodos por espectrofotometria de absorção atômica(% em massa).

| Amostra | Cu | Fe | Mn | Co | Al | Li | C |
|-------------------|------|------|------|-------------|------|-----|-------|
| Eletrodo negativo | 0,00 | 0,16 | 0,01 | 54,6 | 0,65 | 7,4 | 12,50 |
| Eletrodo positivo | 0,05 | 0,08 | 0,01 | 0,15 | 0,08 | 2,2 | 96,80 |

Considerando-se que 54,6% da massa do eletrodo negativo é composta por cobalto, e que a fração da massa ativa do eletrodo negativo corresponde a 22,2% da massa da bateria, conclui-se que a bateria possui 12% em massa de cobalto. Touma *et. al.*⁽⁵⁰⁾ usando procedimentos semelhantes, ou seja, desmontagem de baterias de íons de lítio descartadas chegou a uma concentração de cobalto de 14%.

Todavia, naquela época, cerca de 30% da massa das baterias era devida à carcaça plástica. Aliado a este fato ocorreu também a diminuição do tamanho e da quantidade de acumuladores em um celular, ou seja, independentemente da carcaça plástica as baterias de celulares se tornaram mais compactas. Assim, o que se observa é uma efetiva diminuição da quantidade de dióxido de cobalto e lítio nas baterias, ocasionada pela melhoria da eficiência elétrica do acumulador.

4.3 Condicionamento físico

4.3.1 Britador de mandíbulas seguido por imersão em água

O processo de britagem em moinho de mandíbulas com posterior imersão em água foi usado como uma espécie de pré-tratamento para o moinho de martelos e também o de facas, uma vez que nestes dois equipamentos a moagem provoca a criação de uma quantidade significativa de poeiras. Além disso, a moagem causa o aquecimento excessivo do material e pequenas explosões.

Conforme será visto no tópico de moinho de facas a quantidade material perdido nas poeiras foi de 5%.

4.3.2 Moinho de martelos

Esperava-se inicialmente que os ensaios no moinho de martelos seriam capazes de separar os materiais ativos do eletrodo uma vez que o princípio de moagem se baseia no impacto entre os martelos e o material. Contudo, os ensaios de moinho de martelos mostraram que a moagem causou o

aprisionamento de uma parte significativa do material dentro das carcaças metálicas de alumínio.

4.3.3 Moinho de bolas

Os ensaios com moinho de bolas não foram eficientes para a liberação dos materiais das baterias. Esperava-se que o atrito e o esmagamento provocados pelas bolas, que são os principais mecanismos de liberação neste tipo de moagem, fossem efetivamente capazes de liberar os materiais dos eletrodos e seus componentes ativos. Todavia mesmo usando diversos tempos de moagem e variando-se a quantidade de elementos moedores e usando água não foi possível obter um grau de liberação que fosse suficiente para uma simples inspeção visual.

4.3.4 Moinho de facas

Após moagem no moinho de facas com a grelha de abertura de 9mm foi verificado que uma fração de material fica retido na grelha. Esta fração corresponde a uma mistura de fragmentos de plástico e de carcaças metálicas. As lâminas do cátodo e do ânodo são cortadas, todavia o material ativo do catodo e do anodo permaneceu aderido. A amostra recolhida do material passante pode ser observada na Figura 35.

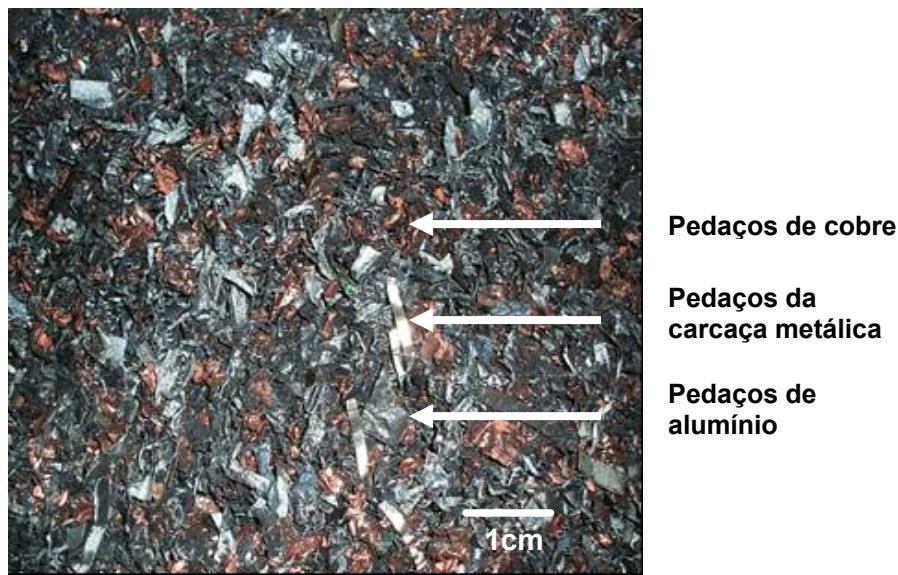


Figura 35 – Material passado no moinho de facas.

A Tabela 5 apresenta as quantidades de material passante, retido e as perdas durante o processo de moagem. As perdas são essencialmente material na forma de pó que não são coletados no equipamento em escala de laboratório.

Tabela 5 – Quantidades relativas dos materiais no processo de moagem em moinho de facas.

| Material | % em massa |
|-----------------|-------------------|
| Passante | 86 |
| Retido | 9 |
| Perdas | 5 |

Do material retido na grelha 81% em massa correponde a plásticos e 19% correponde a carcaças de alumínio.

Verifica-se que uma quantidade expressiva de plásticos e alumínio das carcaças não são moídos. O fato de uma fração de plástico e de alumínio das carcaças não ser triturada em parte é até benéfico ao processo pois não

contém cobalto. Todavia nas perdas, ou seja, nas poeiras a quantidade de material ativo deve ser bastante significativa.

No material moído foi possível observar que as lâminas de alumínio e cobre ainda continham muito material dos eletrodos que não foram desprendidos no processo de moagem.

Uma amostra do material passante pela grelha de 9mm no moinho de facas foi submetida a análise química por espectrofotometria de absorção atômica para quantificar quais os elementos químicos estão presentes, conforme Tabela 6.

Tabela 6 – Resultado da análise química do material cominuido no moinho de facas.

| Elemento Químico Analisado | Resultado em % em peso |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| Mn – Total | 0,18 |
| Mn ⁺² (MnO) | 0,15 |
| Mn ⁺⁴ (MnO ₂) | 0,02 |
| Co | 11,20 |
| Cu | 2, 6 |
| Al | 23,7 |
| Fe | 0,3 |

Cerca de 100g do material passante foi caracterizado pela análise granulométrica. Os resultados são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultado da análise granulométrica.

| Faixa granulométrica (mm) | % em massa | % acumulada acima |
|----------------------------------|-------------------|--------------------------|
| +4,76 | 25,7 | 25,6 |
| -4,76 +2,38 | 37,6 | 63,2 |
| -2,38 +1,00 | 8,7 | 71,9 |
| -1,00 +0,25 | 10,9 | 82,9 |
| -0,25 + 0,106 | 8,31 | 91,2 |
| -0,106 + 0,053 | 8,6 | 99,7 |
| -0,053 | 0,3 | 100 |

Foi realizada a análise química por espectrofotometria de absorção atômica em cada uma das frações, para quantificar em porcentagem em peso quais os elementos químicos presentes nos materiais retidos nas peneiras. Como pode-se observar na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados da análise química em % em massa realizada nas frações da análise granulométrica do material aos moinho de facas.

| Abertura (mm) | Co | Al | Cu | C | Mat. Inerte (%) |
|----------------------|-------------|-----------|-----------|----------|------------------------|
| -0,053 | 16,1 | 0,4 | 2,0 | 48,0 | 12,0 |
| -0,106 +0,053 | 21,2 | 0,7 | 1,0 | 26,8 | 3,0 |
| -0,250 +0,106 | 31,6 | 0,4 | 1,0 | 27,0 | 5,0 |
| -1,000 +0,250 | 28,1 | 12,6 | 5,4 | 10,3 | 19,0 |
| -2,380 +1,000 | 14,0 | 41,2 | 14,8 | 4,3 | 12,5 |
| -4,760 +2,380 | 7,2 | 61,1 | 14,9 | 1,2 | 16,6 |
| +4,760 | 1,0 | 23,0 | 7,5 | 6,0 | 49,0 |

A análise mostra que a maior quantidade de cobalto fica concentrada entre nas peneiras de menor abertura, ou seja, na fração mais fina, enquanto o alumínio, cobre e os plásticos ficam concentrados nas peneiras de maior abertura. Todavia ainda existem quantidades significativas de cobalto nas frações maiores, principalmente se for considerada a massa retida em cada uma das faixas granulométricas, ou seja, nas frações superiores concentra-se mais material do que nas frações inferiores. Por exemplo, considerando-se a quantidade de material retido na faixa de -4,760 +1,380 (37,6%) com a concentração de 7,2%Co, teria-se a mesma quantidade de cobalto do que o material retido na faixa de -0,250 +0,106 (8,6%) porém com concentração de 31,6%Co. Este comportamento se deve ao fato de que as partículas do suporte metálico ainda contêm material ativo aderido mesmo após a moagem. Assim, procederam-se os ensaios de bombardeamento com ultrassom no material moído para tentar concentrar o cobalto nas coesões mais finas.

4.3.5 Bombardeamento por ultrassom

Após 30 minutos de tratamento com ultrassom o material apresentou as partículas de cobre e de alumínio praticamente livres de contaminação com o material ativo dos eletrodos. Assim, realizou-se um novo ensaio granulométrico no material tendo-se obtido os resultados apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Distribuição granulétrica de baterias de íons de Lítio moídas em moíño de facas e após 30 minutos de ultrassom.

| Faixa granulométrica (mm) | % em massa | % acumulada acima |
|---------------------------|------------|-------------------|
| +4,76 | 12,4 | 12,4 |
| -4,76 +2,38 | 43,2 | 55,5 |
| -2,38 +1,00 | 15,6 | 71,1 |
| -1,00 +0,25 | 8,6 | 79,7 |
| -0,25 + 0,106 | 8,9 | 88,6 |
| -0,106 + 0,053 | 3,3 | 91,9 |
| -0,053 | 8,1 | 100,0 |

A Figura 36 mostra a diferença da distribuição granulométrica do material apenas moído no moíño de facas e o obtido após o ultrassom.

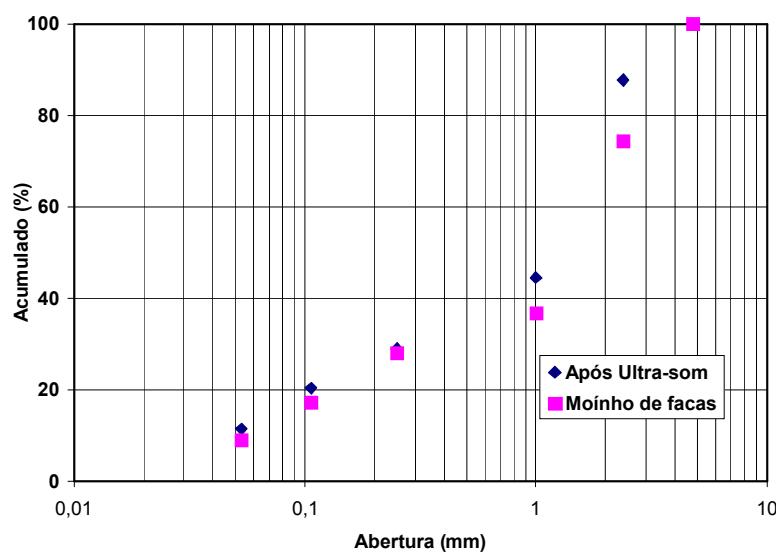


Figura 36 – Ensaio granulométrico do material antes e após o bombardeamento com ultrassom.

Nota-se um deslocamento da curva para cima, ou seja, há um aumento da quantidade de material acumulado nas peneiras de abertura menor. Apesar de se tratar de um pequeno aumento deve-se considerar que na realidade o que aconteceu foi a retirada dos materiais ativos que estavam aderidos nas partículas de cobre e alumínio passando-as para as frações mais finas. Portanto a mudança do perfil de distribuição granulométrica foi causada por uma concentração de cobalto nas frações mais finas as custas do consequente empobrecimento do mesmo nas frações mais grosseiras.

Os resultados das análises químicas realizadas nos materiais retidos em cada uma das peneiras está apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados da análise química em % em massa realizada nas frações da análise granulométrica do material após ultrassom.

| Abertura (mm): | Cu | Co | C | Al |
|-----------------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| -0,053 | 0,88 | 15,4 | 6,1 | 2,3 |
| -0,106 +0,053 | 0,74 | 24,0 | 23,2 | 2,6 |
| -0,250 +0,106 | 0,76 | 42,0 | 18,6 | 3,2 |
| -1,000 +0,250 | 5,2 | 33,0 | 6,8 | 15,6 |
| -2,380 +1,000 | 3,2 | 13,0 | 6,2 | 38,6 |
| -4,760 +2,380 | 2,1 | 9,5 | 8,1 | 28,9 |
| +4,760 | 1,6 | 3,8 | 14,6 | 48,6 |

Ao contrário do esperado, comparando-se os resultados desta tabela com os obtidos antes do ultrassom não se nota enriquecimento algum de cobalto nas frações mais finas. Este resultado pode ter ocorrido devido a imprecisões na análise química. Por outro lado, a alteração na distribuição granulométrica foi apenas discreta conforme visto anteriormente. Todavia, o exame visual demonstra que houve o descolamento do material ativo tanto do

alumínio quanto do cobre. Assim, o ultrassom aparentemente causa a liberação do material ativo, todavia os resultados não são conclusivos.

4.4 Lixiviação

Apenas o material das frações abaixo de 0,250mm foi usado na lixiviação. A análise química deste material está apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados de análises químicas do material submetido para os experimentos de lixiviação (dados em porcentagem em massa).

| Co | Li | Al | Cu | C |
|------|-----|------|-----|------|
| 27,5 | 2,1 | 34,1 | 9,7 | 11,2 |

4.4.1 Efeito do pH e da temperatura

A Figura 37 e a Figura 38 mostram os resultados dos ensaios de lixiviação do cobalto presente nas baterias de íons de lítio moídas utilizando uma solução de ácido sulfúrico com pH 3, 4 e 5, relação S/L de 1:5 g/ml, variando a temperatura em 25°C e 50°C, todos com agitação constante por um período de 4h.

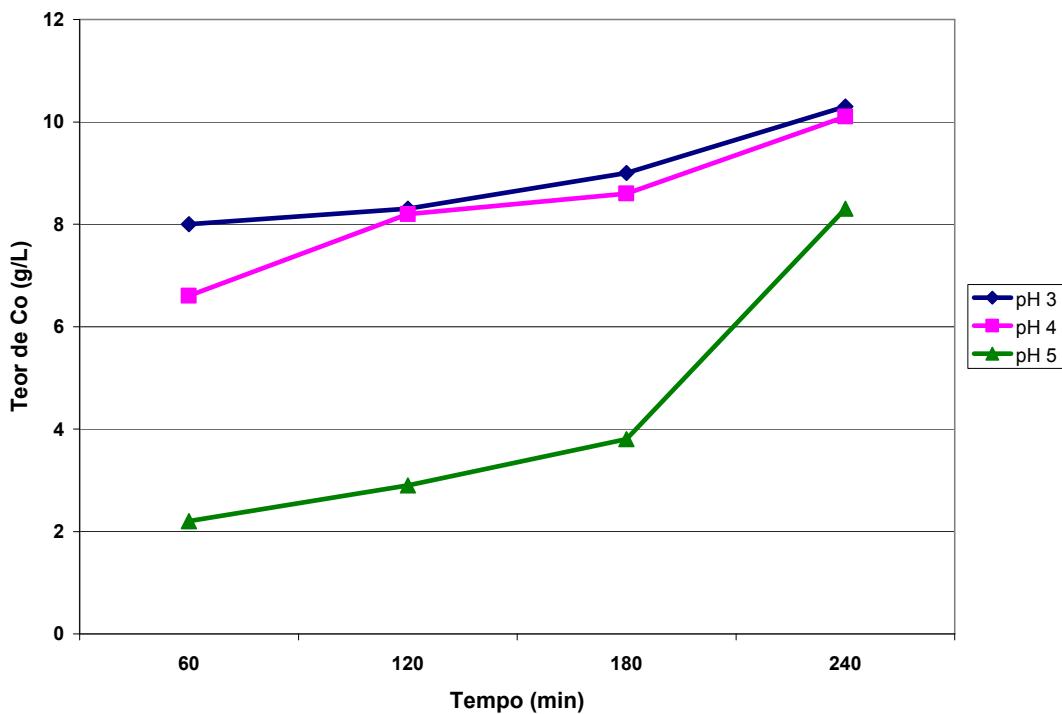


Figura 37 – Lixiviação do cobalto presente nas baterias de íons de lítio a 25°C com pH 3, 4 e 5.

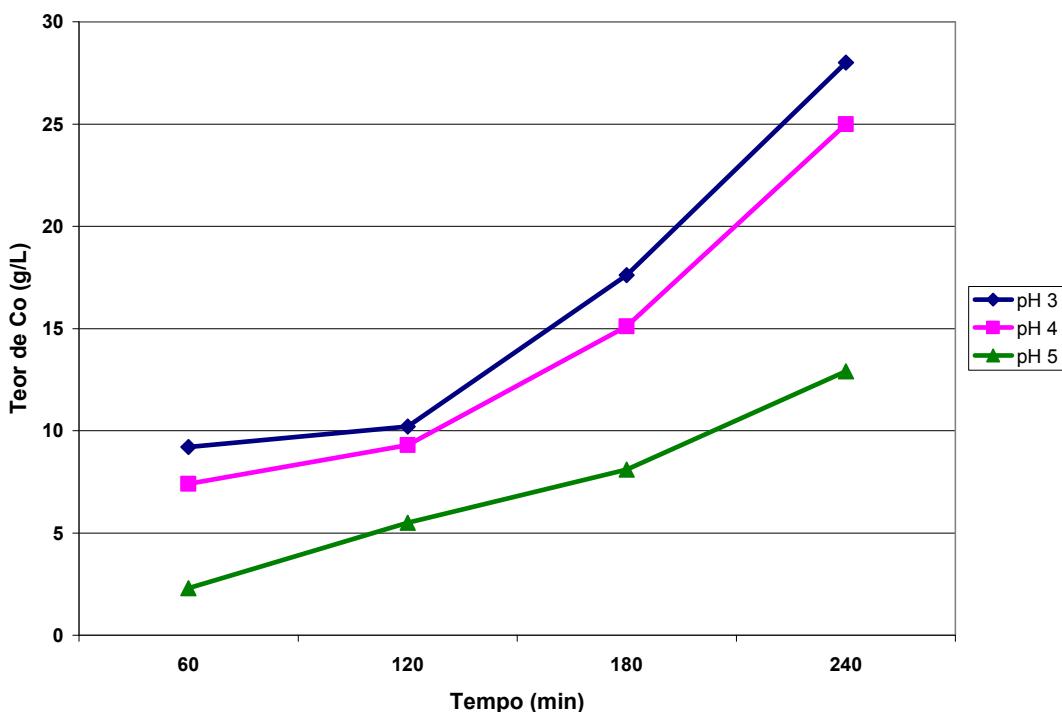


Figura 38 – Lixiviação do cobalto presente nas baterias de íons de lítio a 50°C com pH 3, 4 e 5.

Como era esperado diminuindo-se o pH de cinco para três aumenta-se não apenas a velocidade de dissolução como também os teores finais de cobalto na solução após 4 horas de ensaios. O mesmo efeito ocorre a 50°C, ou seja, mesmo elevando-se a temperatura as concentrações finais de cobalto e a velocidade de lixiviação são dependentes do pH. As curvas indicam que mesmo após 4 horas o processo ainda não se encerrou, pois não existe uma tendência de estabilização das curvas.

O efeito da temperatura fica evidenciado na Figura 39 onde estão colocados os testes para pH igual a 3 variando-se a temperatura entre 25°C e 50°C. Nota-se que na condição de maior temperatura a lixiviação acontece mais rapidamente.

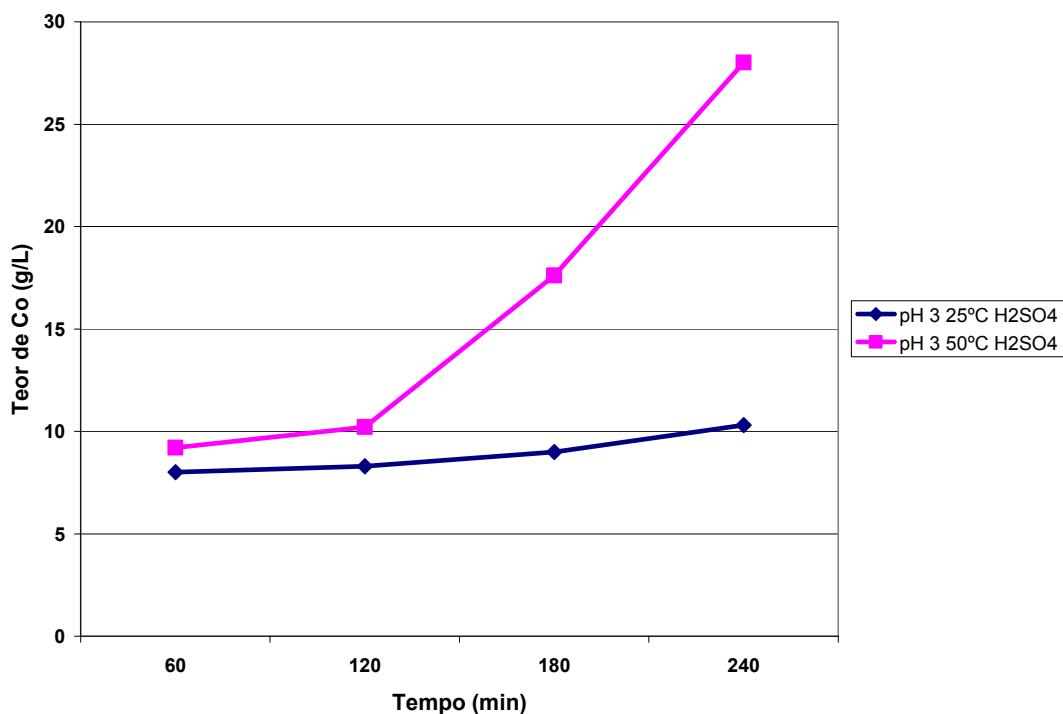


Figura 39 – Efeito da temperatura no processo de lixiviação de baterias de íons de lítio.

4.4.2 Efeito do agente oxidante

Em solução ácida o cobalto pode apresentar dois comportamentos distintos, conforme mostra o diagrama de Pourbaix da Figura 40, nota-se que o Co^{+3} só é solúvel aumentando-se o potencial da solução. Isso foi feito usando peróxido como mostra a Figura 41.

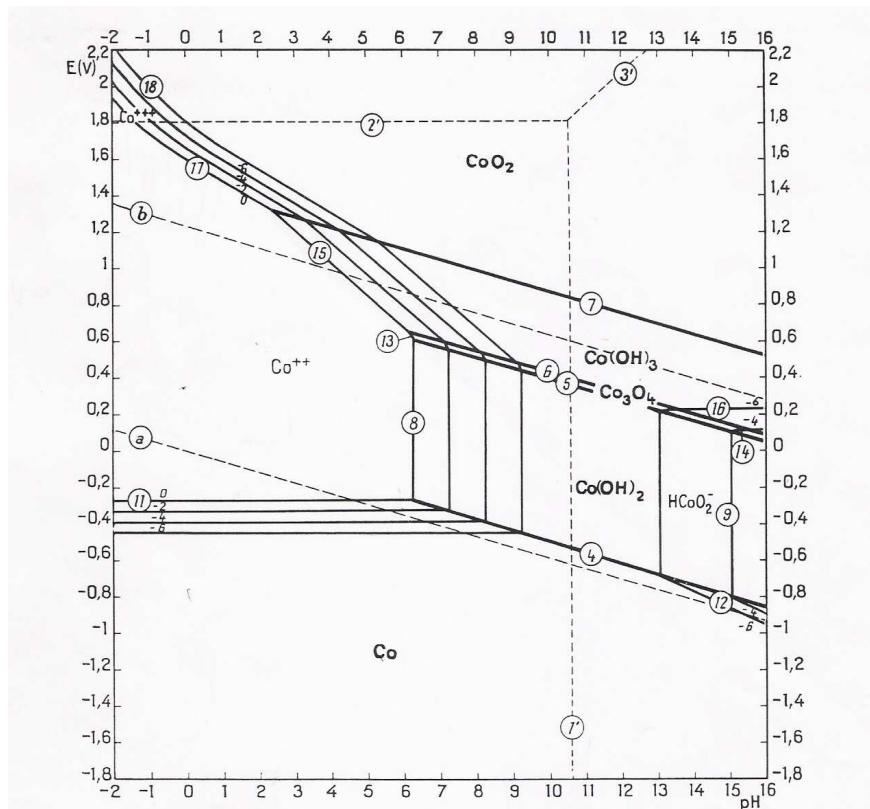


Figura 40 – Diagrama de Pourbaix do sistema $\text{Co}-\text{H}_2\text{O}$

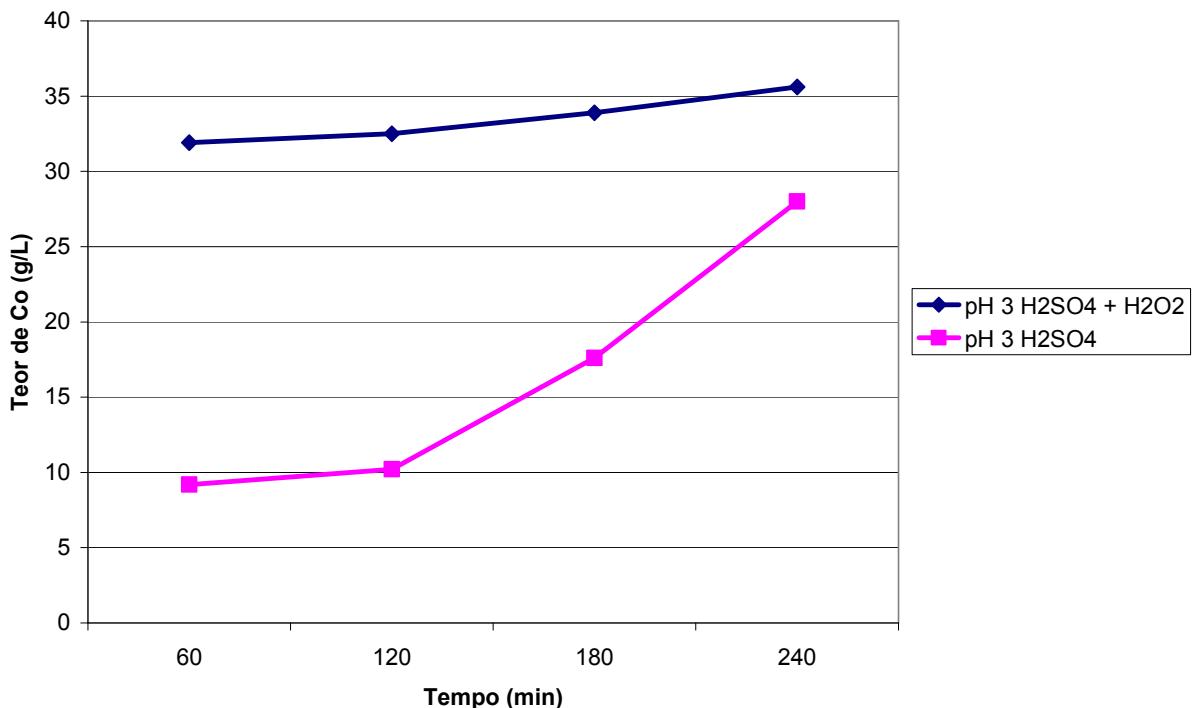


Figura 41 – Comparação da lixiviação do cobalto a 50°C com a adição de H₂O₂.

4.4.3 Efeito do tipo de ácido

Nota-se que o aumento do potencial da solução causado pela adição de peróxido fez a concentração de cobalto ficar multiplicada em quatro vezes já na primeira hora de lixiviação. Após a primeira hora, a lixiviação com peróxido apresenta apenas um pequeno incremento nas concentrações de cobalto com o tempo. O que indica que o peróxido só tem efeito nos instantes iniciais da lixiviação.

Ainda foram feitos ensaios comparando-se a lixiviação em ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico, como mostra a Figura 42.

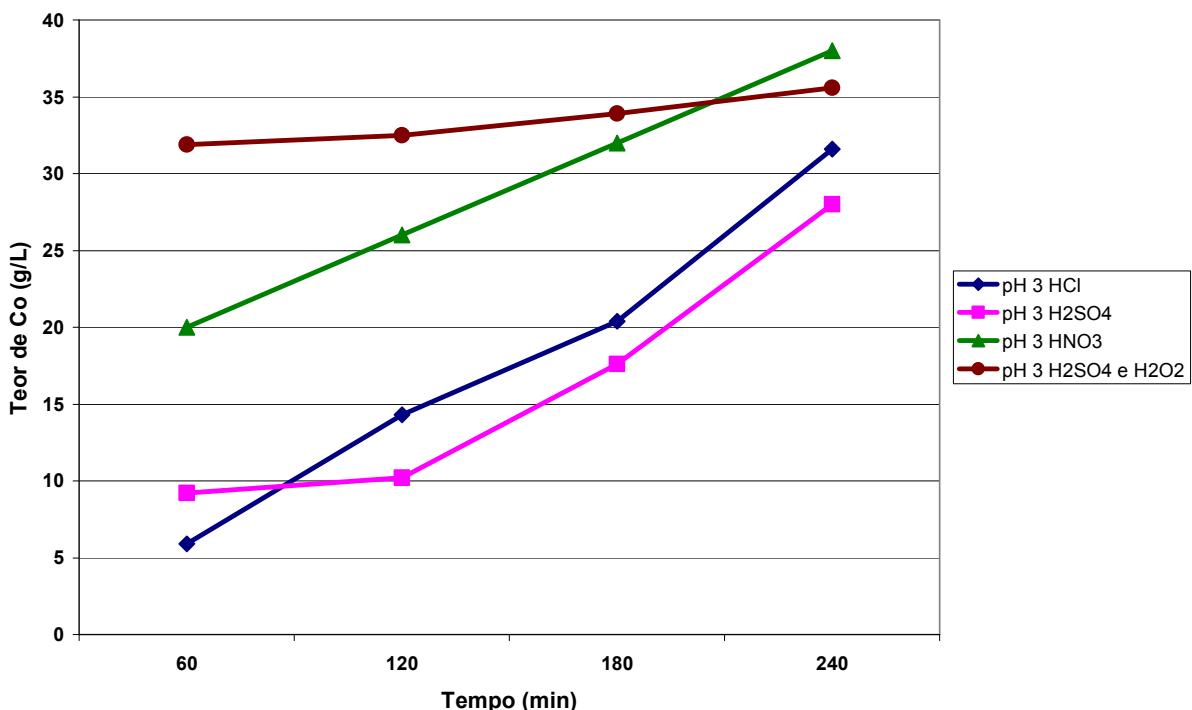


Figura 42 – Comparação entre os experimentos de lixiviação em ácido sulfúrico, nítrico e clorídrico.

Pode-se verificar que apesar de ser um meio bastante corrosivo o ácido clorídrico, nas mesmas condições, apresentou um comportamento apenas um pouco melhor do que o ácido sulfúrico. Por outro lado, o meio nítrico por ser oxidante apresentou os melhores resultados.

Assim, nas condições estudadas o melhor desempenho para a lixiviação obteve-se com o pH igual a 3 na temperatura de 50°C usando-se meio oxidante e o pior desempenho foi usando-se o ácido sulfúrico.

Além das concentrações de cobalto na solução, foram tomadas as massas iniciais e finais de cada ensaio e os teores de cobalto nos resíduos lixiviados. Os teores finais de cobalto nos resíduos estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Concentração de cobalto nos resíduos resultantes do processo de lixiviação (dados em porcentagem em massa).

| Amostra | %Co resíduo |
|---------------------------------------|--------------------|
| AM1(25)3 | 1,70 |
| AM2(25)4 | 1,90 |
| AM3(25)5 | 1,85 |
| AM4(50)3 | 1,60 |
| AM5(50)4 | 1,80 |
| AM6(50)5 | 1,90 |
| AM7(50)3H ₂ O ₂ | 1,18 |

As concentrações de cobalto ficaram praticamente constantes nos resíduos nas diversas condições, exceto na condição mais oxidante como era de se esperar.

4.4.4 Difração de raios-X

O espectro de difração de raios-X da amostra inicial utilizada nos ensaios de lixiviação pode ser visto na Figura 43. Foram identificados apenas picos de LiCoO₂ e C indicando que outras possíveis fases presentes tenham fração inferior a 5%.

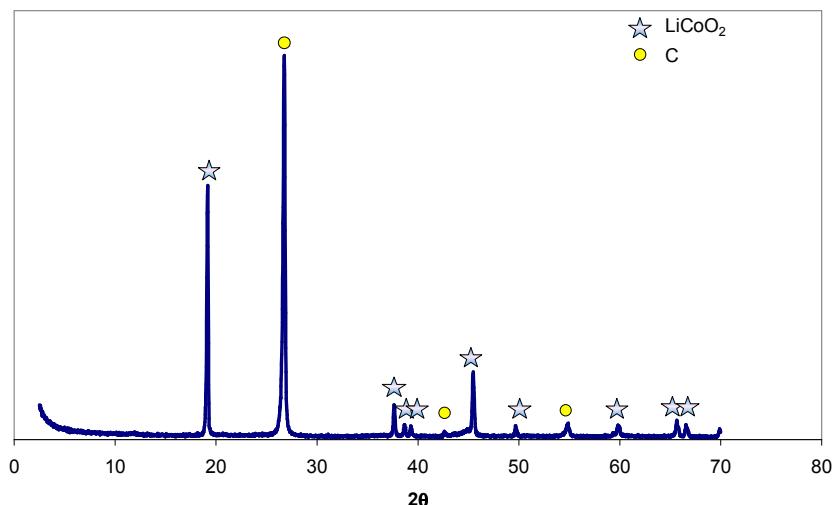


Figura 43 – Amostra inicial utilizada em todos os ensaios de lixiviação.

A Figura 44 mostra os espectros de difração de raios-X do resíduo dos ensaios de lixiviação realizados a 25°C e pH 3, 4 e 5 (ensaios AM1(25)3, AM2(25)4, AM3(25)5). Os picos identificados foram os mesmos da amostra inicial (Figura 43). Nota-se que com a diminuição do pH a intensidade relativa dos picos de LiCoO₂ diminui, o que confirma qualitativamente os resultados das análises químicas das soluções lixiviadas.

Nota-se que mesmo após a lixiviação não foram identificados picos de alumínio e cobre.

Os espectros de difração de raios-X dos resíduos dos ensaios realizados com a ácido sulfúrico a 50°C com pH 3, 4 e 5 (ensaios AM4(50)3, AM5(50)4 e AM6(50)5) estão mostrados na Figura 45.

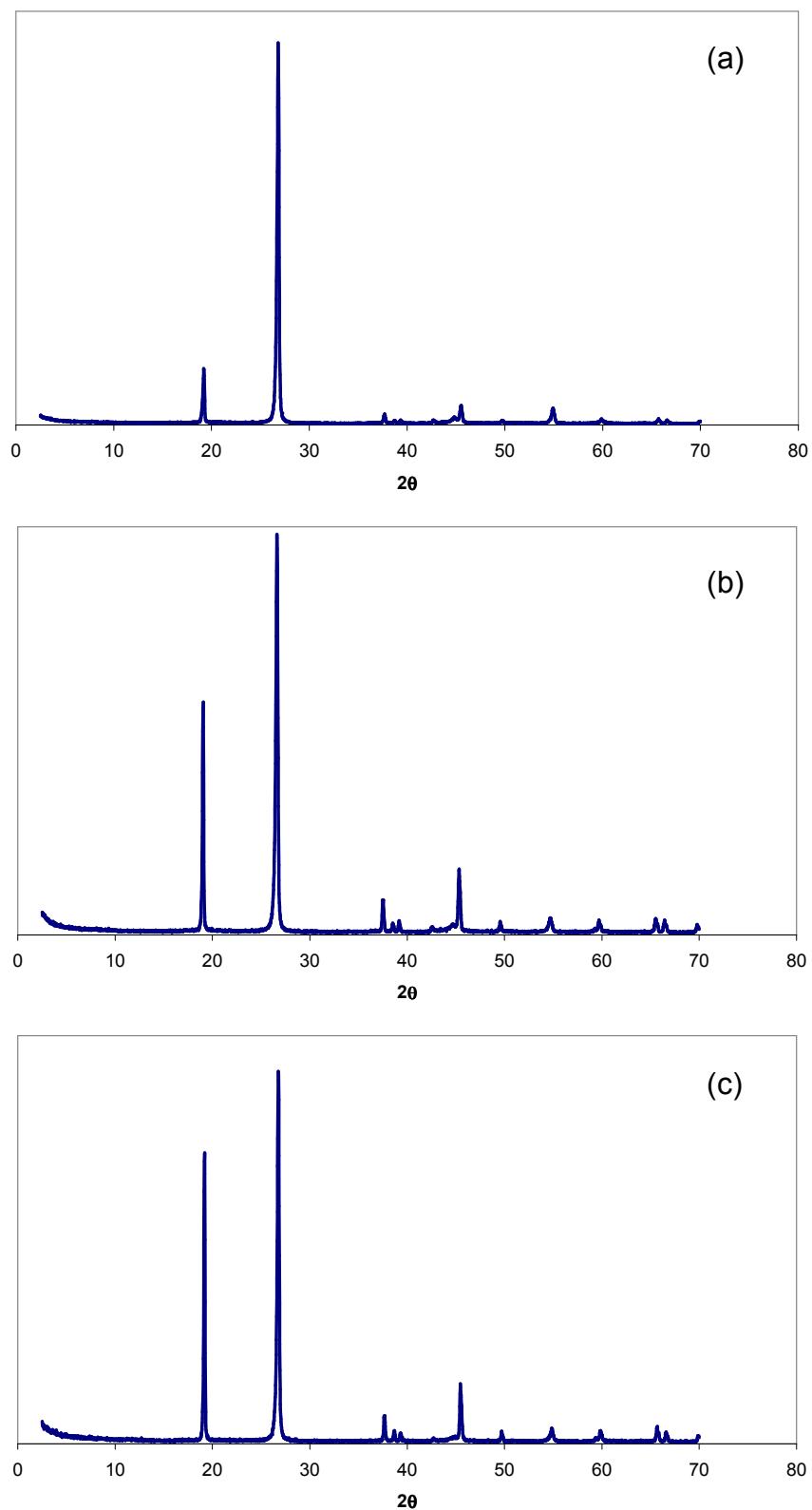


Figura 44 – Espectros de difração de raios-X do resíduo proveniente da filtração dos ensaios de lixiviação com H_2SO_4 a 25°C (a) pH 3, (b) pH 4 e (c) pH 5

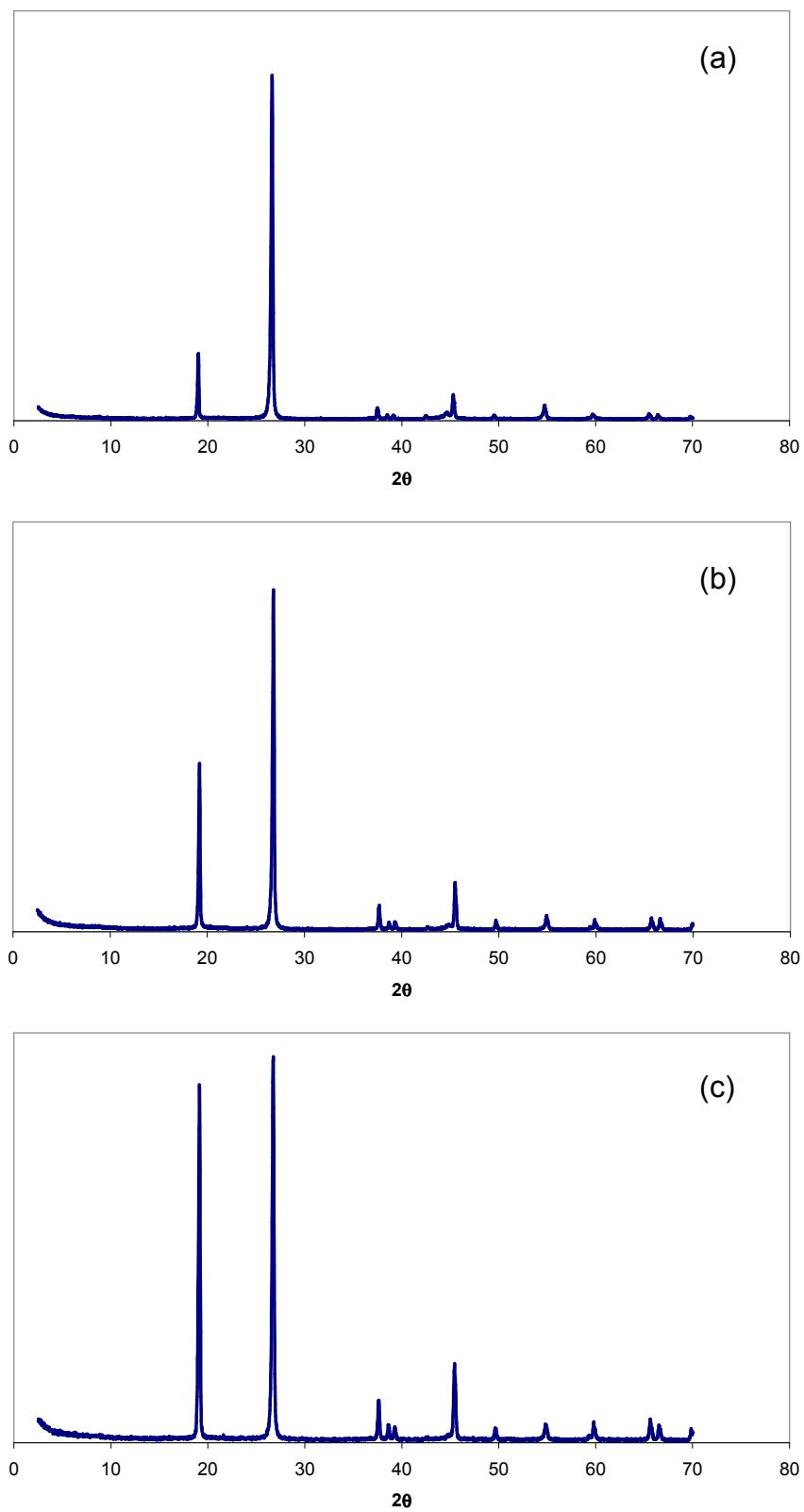


Figura 45 – Espectros de difração de raios-X do resíduo proveniente da filtração dos ensaios de lixiviação com H_2SO_4 a 50°C (a) pH 3, (b) pH 4 e (c) pH 5.

Da mesma maneira que na Figura 44 não foram identificados picos de alumínio e cobre. Foram identificados apenas os picos de LiCoO₂ e C, sendo que com a diminuição do pH a intensidade relativa do pico de C aumentou.

4.5 Extração líquido-líquido e reextração

4.5.1 Extração líquido-líquido

A Figura 46 mostra o comportamento da isoterma de equilíbrio para o cobalto.

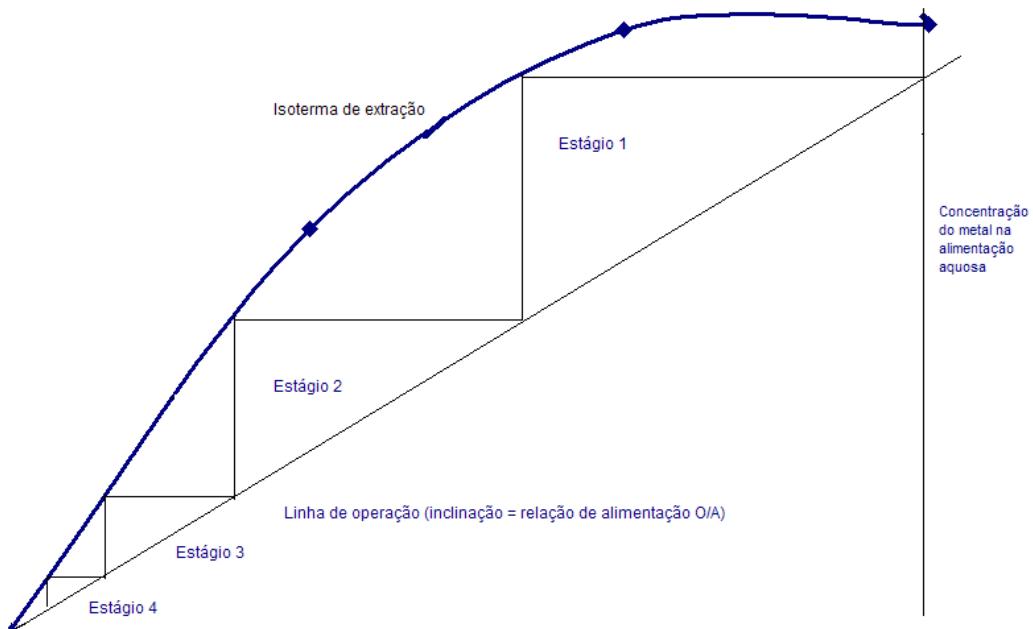


Figura 46 – Isoterma de equilíbrio para a extração de cobalto com extratante Cyanex 272 (1mol/L), pH = 4, T= 25°C.

Observa-se na Figura 47 que nos dois primeiros contatos foram as melhores porcentagens de extração, ou seja, nos primeiros 2 contatos das fases orgânica e aquosa foram alcançados 67,7% de eficiência da extração. A eficiência global dos quatro contatos foi de 94%.

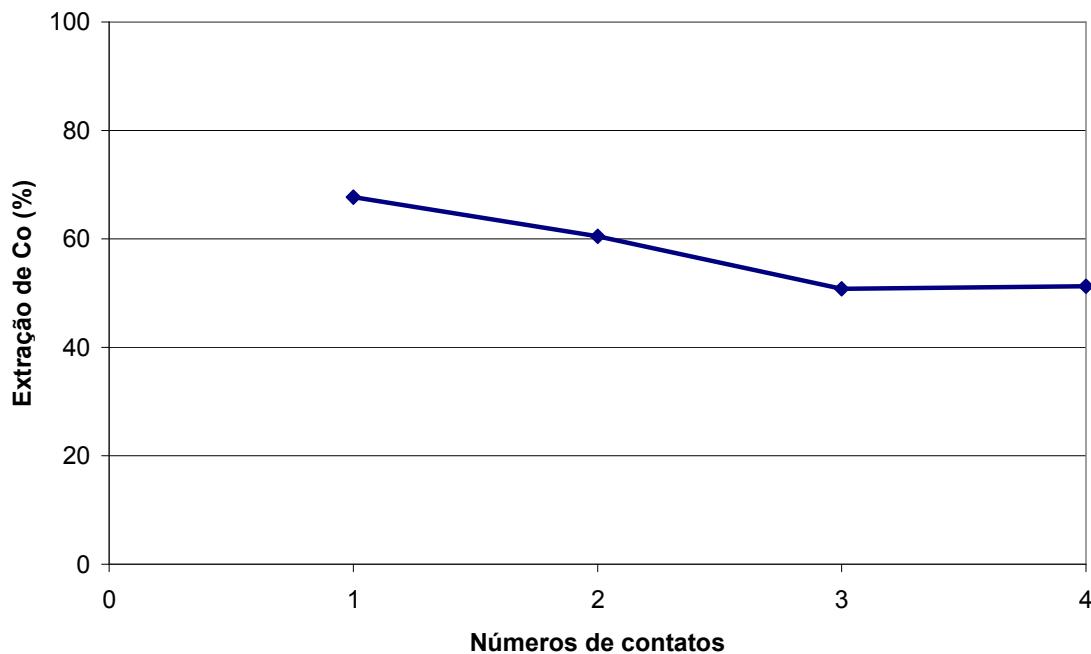


Figura 47 – Porcentagem de extração do cobalto em função do número de contatos.

4.5.2 Reextração

A Figura 48 mostra o comportamento da isoterma de equilíbrio da reextração para o cobalto.

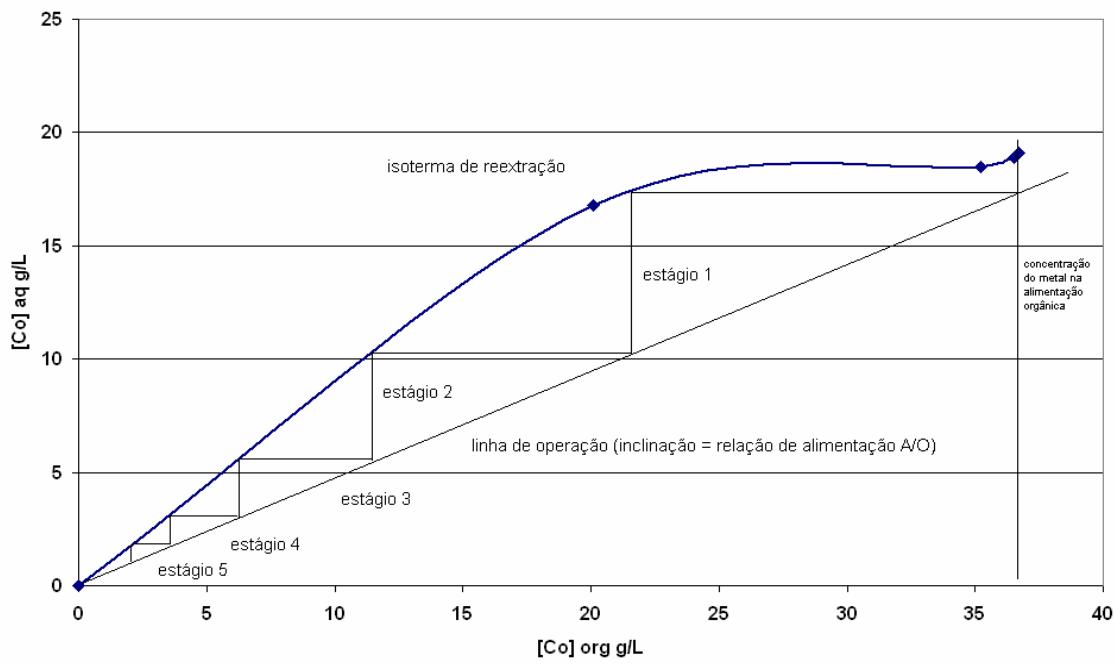


Figura 48 – Isoterma de equilíbrio para a reextração de cobalto com extratante Cyanex 272 (1mol/L), solução aquosa H_2SO_4 2M, $T = 25^\circ\text{C}$.

Nos dois primeiros contatos da reextração representada na Figura 49, foram as melhores porcentagens de reextração, ou seja, nos primeiros 2 contatos das fases aquosa com a orgânica foram alcançados 45,5% de eficiência da extração.

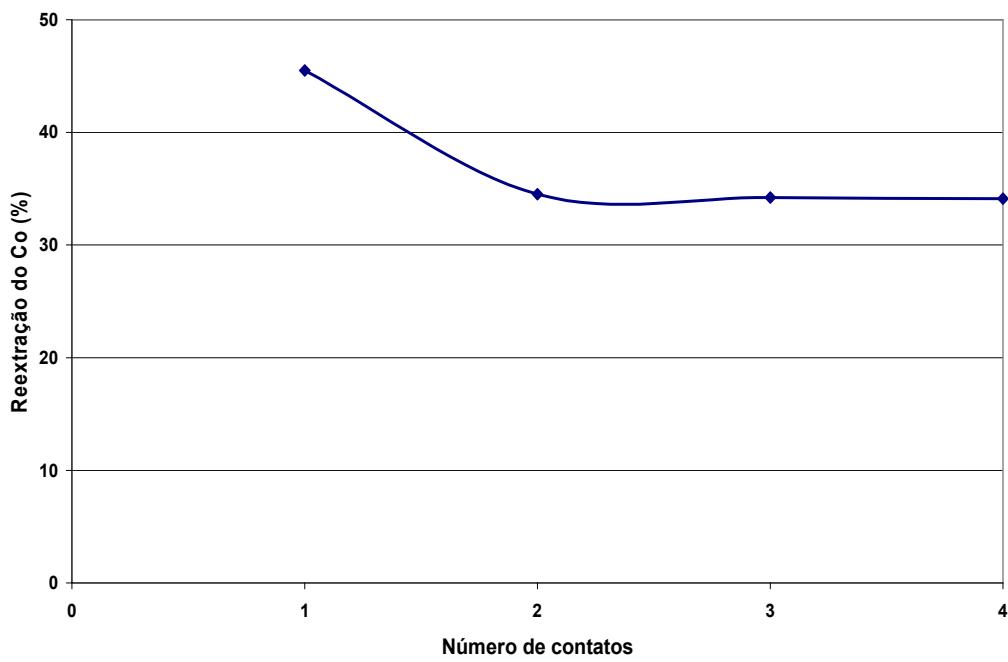


Figura 49 - Porcentagem de reextração do cobalto em função do número de contatos.

A eficiência global dos quatro contatos na etapa de reextração foi de 98%.

5 CONCLUSÕES

Os resultados alcançados no presente trabalho permitem as seguintes conclusões:

1. Entre os moinhos de martelos, de facas e de bolas o que apresentou o melhor desempenho para a moagem de baterias de íons de lítio foi o moinho de facas.
2. O bombardeamento com ultrassom faz com que haja a liberação do material ativo dos eletrodos que fica aderido aos suportes de cobre e alumínio mesmo após moagem.
3. A diminuição do pH de 5 para 3 e o aumento da temperatura de 25 para 50°C causam o aumento da velocidade de lixiviação do óxido de cobalto em meio sulfúrico.
4. A presença de agente oxidante na lixiviação ácida faz com que diminua o tempo de lixiviação do óxido de cobalto.
5. A lixiviação com ácido nítrico e com ácido sulfúrico com adições de peróxido de hidrogênio são os melhores meios de lixiviação quando comparados ao ácido clorídrico e ao ácido sulfúrico sem oxidante para as mesmas condições de pH e de temperatura.
6. Na extração líquido-líquido e na reextração, os dois primeiros contatos das fases orgânicas/aquosas foram as melhores porcentagens de extração e reextração do cobalto.

REFERÊNCIAS

- ¹ BOLETIM Agência Nacional de Telecomunicações, Brasília, 2006.
- ² Informação em telecomunicações. Disponível em:
<http://www.teleco.com.br/ncel.asp>. Acesso em: 12 dez 2006.
- ³ ESPINOSA, D.C.R. Reciclagem de baterias de Níquel-Cádmio. 2002. 185p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- ⁴ <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cobalt/cobalmcs06.pdf>
Acesso em: 16 nov 2006.
- ⁵ <http://minerals.usgs.gov/mineral/pubs/commodity/lithium/lithiumcs06.pdf>
Acesso em: 16 nov 2006.
- ⁶ <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/lithimcs07.pdf>
Acesso em: 27 out 2007.
- ⁷ YAMAKI, J. Design of the lithium anode and electrolytes in lithium secondary batteries with a long cicle life. In: Wakihara, M.; Yamamoto, O., ed. Lithium Ion Batteries-Fundamentals and Performance. Tokyo, Wiley-VCH, 1998. p. 67-97.
- ⁸ HILL, I. R.; ANDRUKAITINS, E. E.; Lithium-ion polymer cells for military applications. Journal of Power Sources, v.129, p. 20-28, 2004.
- ⁹ MOSHTEV, R.; JOHNSON, B. State of the art of commercial Li ion batteries. Journal of Power Sources, v.91, p. 86-91, 2000.
- ¹⁰ ENDO, M. et al. Recent development of carbon materials for Li ion batteries, Carbon, v.38, n.2, p. 183-197, 2000.
- ¹¹ Lithium Íon Battery – Prismatic Type (on-line) Disponível em:
<http://www.samsungsdi.co.kr/contents/en/product/battery/structure.html> Acesso em: 31 jan 2005.
- ¹² ZHANG, P.; et al. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. Hydrometallurgy, v. 47, p.259-271, 1998.
- ¹³ ENDO, M.; KIM, C.; NISHIMURA, K.; FUJINO, T.; MIYASHITA, K. Recent development of carbon materials for Li íon batteries, Carbon, v.38, n.2, p.183-197, 2000.

¹⁴ Lithium Polymer – Prismatic Type (on line) Disponível em: <http://www.baj.or.jp/e/knowledge/structure.html> Acesso em: 16 nov 2006.

¹⁵ BERNARDES, A. M.; ESPINOSA, D.C.R.; TENÓRIO, J. A. S. Collection and recycling of portable batteries: a worldwide overview compared to the Brazilian situation. *Journal of Power Sources*, v. 124, p. 586-592, 2003.

¹⁶ VASSART, A., A chemical recycling scheme for used primary batteries, In: Proceedings of Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology, San Sebastian, 1999. Warrendale, TMS, 1999. v.2, p. 1139-1146.

¹⁷ BENEDETTO, J.S. *Curso de Extração Líquido-Líquido*. Centro de Desenvolvimento Tecnológico Nuclear (CDTN), 2006, p. 03-43. /Apostila/

¹⁸ LUPI, C., PILONE, D., CANNAVALE, G., PESCETELLI, A. Metal recovery from NiMH batteries In: EPD Congress, Nashville, Tennessee, 2000. Warrendale, Pennsylvania, 2000. p.257-270.

¹⁹ CONTESTABILE, M., PANERO, S., SCROSATI, B. A laboratory-scale lithium battery recycling process. *Journal Of Power Sources*, v.83, p.75-78, 1999.

²⁰ NOGUEIRA, C.A., DELMAS, F. New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni-Cd batteries by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, v.52, p.267-287, 1999.

²¹ BERNARDES, A. M. ; ESPINOSA, Denise Crocce Romano ; TENÓRIO, J A S . Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. *Journal of Power Sources*, v. 130, n. 2, p. 291-298, 2004.

²² BURRI, R.; WEBER, A., The Wimmis project. *Journal of Power Sources*, v.57, p.31-35, 1995.

²³ ESPINOSA, D.C.R.; BERNARDES, A.M.; TENÓRIO, J.A.S., An Overview on the current processes for the recycling of batteries. *Journal of Power Sources*, v.135, p.311-319, 2004.

²⁴ http://www.batrec.ch/english/lithium_process.htm. Acesso em: 27 out 2007.

²⁵ OLIVEIRA, D.C.; ESPINOSA, D.C.R.; TENÓRIO, J.A.S., Study of Hg removal and Zn recovery from spent dry batteries. In: EPD Congress 2001, New Orleans, 2001, Warrendale, TMS, 2001. p. 167-171.

²⁶ http://www.snam.com/recyclion_uk.htm Acesso em: 30 out 2007.

²⁷ http://www.inmetco.com/photo_gallery.htm Acesso em: 31 out 2007.

²⁸ <http://www.accurec.de/englisch/leistungen.html#> Acesso em: 31 out 2007.

- ²⁹ SALGADO, A.L.; *et al.* Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources*, v.115, p. 367-373, 2003.
- ³⁰ BERTUOL, D.A.; BERNARDES, A.M.; TENÓRIO, J.A.S., Spent NiMH batteries: Characterization and metal recovery through mechanical processing. *Journal of Power Sources*, V.160, p.1465-1470, 2006.
- ³¹ VELOSO, L.R.S.; *et al.* Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. *Journal of Power Sources*, v.152, p. 295-302, 2005.
- ³² MANTUANO, D.P.; *et al.* Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources*, v.159, p.1510-1518, 2006.
- ³³ DORELLA, G.; MANSUR, M.B., A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues. *Journal of Power Sources*, v. 170, p. 210-215, 2007.
- ³⁴ CUSSLER, E.L., *Diffusion, mass transfer in fluid systems*. Cambridge; New York, Cambridge University Press, 1984. p. 525.
- ³⁵ ZHANG, P., YOKOYAMA, T., ITABASHI, O., SUZUKI, T.M., INOUE, K. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy*, v.47, p. 259-271, 1998.
- ³⁶ LEE, C.K.; RHEE, K. I., Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v.109, p.17-21, 2002.
- ³⁷ CASTILLO, S.; ANSART, F.; LABERTY, R.; PORTAL, J. Advances in the recovering of spent lithium battery compounds. *Journal of Power Sources*, v.112, p. 247-254, 2002.
- ³⁸ MARCUS, Y., Principles of solubility and solutions. In: RYDBERG, J.; MUSIKAS, C., ed. *Principles and practices of solvent extraction*. New York, Marcel Dekker, 1992. cap. II, p. 5.
- ³⁹ ROSENQUIST, T., *Principles of extractive metallurgy*. New York, McGraw-Hill, 1974. cap. 17. p. 332-333.
- ⁴⁰ NOGUEIRA, C.A.; DELMAS, F., New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni-Cd batteries by solvent extraction. *Hidrometallurgy*. v.52, p. 267-287, 1999.
- ⁴¹ RITCEY, G. M., ASHBROOK, A. M. Solvent extraction principles and applications to process metallurgy. Amsterdam, Elsevier, 1984. v.2, p. 05-40.

⁴² RYDBERG, J.; SEKINE, T., Principles and practices of solvent extraction. New York, Marcel Dekker, 1992. cap. II, p. 103-116.

⁴³ RITCEY, G. M. AND ASHBROOK, A. W. Solvent extraction principles and applications to process metallurgy. Amsterdam, Elsevier, 1984, v.2, p. 102-103.

⁴⁴. LUZ, A. B., POSSA, M. V., ALMEIDA, S. L., Tratamento de minérios. 2 ed. Rio de Janeiro, CETEM, 1998.

⁴⁵. Manual de operação e manutenção, Moinhos granuladores linha F, RONE – Indústria e Comércio de Máquinas Ltda.

⁴⁶. ANDERY, P. A., Tratamento de minérios e hidrometalurgia. Recife, ITEP, 1980.

⁴⁷. TAGGART, A. F., Handbook of mineral dressing. New York, John Wiley &sons, 1954.

⁴⁸. Motorola Consumer Catalog, Disponível em: <http://commerce.motorola.com/consumer/QWhtml/home.html>. Acesso em: 31 out 2007.

⁴⁹ CHAVES, A. P.; PERES, A. E. C. Teoria e prática do tratamento de minérios, britagem, peneiramento e moagem. São Paulo: Signus, v. 3, p. 431-653, 1999.

⁵⁰ ESPINOSA, D. C. R., TOUMA, M., TENÓRIO, J. A. S. Pretreatment for the recycling of spent Li-ion batteries. In: EPD Congress 2001, 2001, New Orleans. Warrendale: The Minerals, Metals and Materials Society, 2001. p.157-165.