

O estado-da-arte em reciclagem de pilhas e baterias

Denise Croce Romano Espinosa

Doutora em Engenharia Metalúrgica, Professora convidada da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Professora convidada da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Professora do Nucleo de Informação em Saúde Ambiental da Universidade de São Paulo (Nisam – USP).

Jorge Alberto Soares Tenório

Professor Associado da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Vice-presidente do ICTR (Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável), Professor convidado da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Professor do Nucleo de Informação em Saúde Ambiental da Universidade de São Paulo (Nisam – USP).

1. Reciclagem de pilhas e baterias

Devido a pressões políticas e novas legislações ambientais, que regulamentaram a destinação de pilhas e baterias em diversos países, alguns processos foram desenvolvidos visando a reciclagem desses produtos.

Em 1999, na Europa, cerca de 76% das baterias de NiCd de uso doméstico ainda eram colocadas em aterros ou incineradas⁽¹⁾. Este panorama era semelhante nos EUA⁽²⁾. A agência ambiental dos EUA – Environmental Protection Agency (EPA) estima que, em 1999, as baterias de NiCd representavam apenas 0,1% em peso do lixo urbano. Entretanto, elas eram a maior fonte de cádmio nos incineradores; era estimado que cerca de 75% do cádmio encontrado em incineradores de resíduos urbanos fosse proveniente de baterias de NiCd⁽²⁾.

Para promover a reciclagem de pilhas e baterias é necessário, inicialmente, o conhecimento de sua composição. Infelizmente, não há uma correlação entre o tamanho ou formato das pilhas e baterias e a sua composição. Em diferentes laboratórios têm sido realizadas pesquisas para desenvolver novos processos de reciclagem de pilhas e baterias usadas ou, em alguns casos, tratá-las para uma disposição segura.

1.1 Rotas para reciclagem de pilhas e baterias

Existem basicamente três rotas para a reciclagem de baterias de NiCd: a de separação dos componentes através de operações unitárias de Tratamento de Minérios, a rota pirometalúrgica e a rota hidrometalúrgica⁽³⁾.

Separação dos componentes das baterias utilizando operações unitárias de Tratamento de Minérios

Esta rota aplica-se principalmente para baterias industriais de grande porte. As baterias são tratadas para separação de materiais de interesse ou para concentração do material de interesse, que posteriormente seria recuperado por outro processo. Muitas vezes este tipo de tratamento é a primeira etapa do processo de reciclagem, ou seja, é o tratamento inicial da sucata para um posterior processo de reciclagem.

No caso de baterias de NiCd pode-se recuperar boa parte do Ni contido nas baterias industriais com mais de 2kg, obtendo-se também um composto com alto teor de Cd que pode ser tratado por um processo pirometaúrgico para destilação e recuperação do cádmio, por exemplo. Além da separação do eletrodo de Cd, recupera-se o material do invólucro da bateria, o eletrólito e placas de Ni^(4,5,6).

As operações com Tratamento de Minérios usam apenas mecanismos físicos, sendo por isto mais baratas que quaisquer outras. Assim, mesmo sendo limitadas quanto aos resultados, podem baratear substancialmente o custo do processamento subsequente.

Rota hidrometalúrgica

A reciclagem por via hidrometalúrgica consiste basicamente numa lixiviação ácida ou básica da sucata para que os metais sejam colocados em solução. Uma vez em solução, os metais podem ser recuperados por precipitação, variando-se o pH da solução ou acrescentando algum reagente, ou eletrólise. Ou ainda a solução pode ser separada por extração por solvente. Na extração por solvente usa-se um solvente orgânico que se liga com o íon metálico separando-o da solução, posteriormente o metal pode ser recuperado por eletrólise ou por precipitação^(7,8,9,10).

Cerriuti *et al.*⁽¹¹⁾ estudaram a bio-dissolução de baterias de NiCd usando *Thiobacillus ferrooxidans*. Eles chegaram à conclusão que esta técnica fornece resultados semelhantes ao processo de lixiviação usando ácido sulfúrico e podendo representar uma economia, uma vez que não faz uso de um ácido concentrado.

Nogueira *et al.*⁽¹²⁾ estudaram a recuperação de Cd, Ni e Co de baterias de NiCd por extração por solvente. Este processo consiste basicamente na lixiviação ácida das baterias, seguida de extração por solvente orgânico. A extração por solvente é dividida em duas etapas, primeiramente separa-se o Cd contido na solução do Ni e do Co, obtendo-se uma segunda solução que contém principalmente Cd e uma terceira que contém o Ni e o Co. Nesta última solução se usa outro extratante para separar o Ni do Co. Assim, ao final do processo obtêm-se três soluções, uma rica em Cd, outra em Ni e outra em Co. Esses metais podem ser recuperados por precipitação ou eletrólise.

Um exemplo de processo hidrometalúrgico para a reciclagem de pilhas e baterias de NiCd é o TNO da Holanda^(13,14). A principal vantagem do processo hidrometalúrgico está no fato deste utilizar menor quantidade de energia durante o processo, mas ele gera resíduos que precisam ser tratados posteriormente.

Rota pirometalúrgica

Esta rota consiste, essencialmente, no uso de alta temperatura para a recuperação dos materiais de interesse. Por via pirometalúrgica é possível a eliminação do mercúrio contido nas pilhas secas de Zn-Mn. Após a descontaminação do Hg pode-se recuperar o zinco por destilação⁽¹⁵⁾. No caso das baterias de NiCd o cádmio pode ser destilado^(16,17).

Existem hoje dois processos pirometalúrgicos principais para a reciclagem de baterias de NiCd. Um processo que faz a destilação do cádmio ao ar, neste caso o cádmio é recuperado na forma de óxido de cádmio em pó. O outro processo é o de destilação do Cd em forno fechado com atmosfera controlada. Neste processo obtém-se Cd metálico em pó e uma liga com alto teor de Ni^(5,13,17,18).

Um terceiro processo foi proposto por Cox e Fray⁽¹⁾, que é a cloração da bateria, os autores conseguiram recuperar cloreto de cádmio. Neste processo cloro gasoso ou ácido clorídrico é colocado em contato com a bateria, há a formação do cloreto de cádmio, mas o níquel e o cobalto continuam estáveis em suas formas iniciais. O conjunto é então aquecido a 1233K para a destilação do cloreto de cádmio.

Exemplos de processos pirometalúrgicos atualmente em operação no mundo são o Snam na França, o Sab Nife na Suécia e o Inmetco nos EUA. A vantagem desta rota em relação à hidrometalúrgica está no fato destes processos não gerarem resíduos perigosos que necessitem de tratamento para serem dispostos. A desvantagem é o consumo de energia, uma vez que são utilizadas temperaturas da ordem de 800 a 1000°C. A comparação energética em relação ao processo hidrometalúrgico não é simples, uma vez que processos hidrometalúrgicos utilizam eletrólise para a recuperação dos metais e, portanto, consomem energia elétrica⁽¹³⁾.

1.2 Processos para a reciclagem de pilhas e baterias

Existem diversos processos para a reciclagem de pilhas e baterias no mundo. Algumas vezes estes processos são específicos para reciclagem de pilhas e baterias, outras vezes as pilhas e baterias são recicladas juntamente com outros tipos de materiais. Alguns desses processos estão mencionados a seguir:

- **Sumitomo** – Processo japonês, totalmente pirometalúrgico, de custo bastante elevado, que é utilizado na reciclagem de todos os tipos de pilhas. Não é indicado para a reciclagem de baterias de NiCd⁽¹⁹⁾.
- **Recytec** – Processo suíço que combina pirometalurgia, hidrometalurgia e tratamento físico. É utilizado na reciclagem de todos os tipos de pilhas e também lâmpadas fluorescentes e tubos diversos que contenham mercúrio. As baterias de NiCd não são recicladas neste processo. O investimento deste processo é menor que o Sumitomo entretanto os custos de operação são maiores^(19,20,21).
- **Atech** – Baseado em tratamento físico da sucata de pilhas e portanto, com custo inferior aos processos hidrometalúrgicos ou pirometalúrgicos, utilizado na reciclagem de todas as pilhas^(3,19).

- **Snam-Savam** – Processo francês, totalmente pirometalúrgico para reciclagem de baterias de NiCd ⁽²²⁾.
- **Sab-Nife** – Processo sueco, totalmente pirometalúrgico para reciclagem de baterias de NiCd ^(18,23).
- **Inmetco** (International Metal Reclamation Company) – Processo norte americano da The International Nickel Company (Inco) , desenvolvido inicialmente com o objetivo de se recuperar poeiras metálicas provenientes de fornos elétricos. Entretanto, o processo pode ser utilizado para recuperar também resíduos metálicos provenientes de outros processos e as baterias de NiCd se enquadram nestes outros tipos de resíduos ^(24,25).
- **Waelz** – Processo pirometalúrgico para recuperação de metais provenientes de poeiras. Basicamente o processo se dá através de fornos rotativos. É possível recuperar metais como Zn, Pb, Cd ^(26,27).
- **TNO** – Processo hidrometalúrgico holandês para reciclagem de pilhas e baterias. Este processo desenvolveu duas rotas de reciclagem, uma para pilhas de Zn-C e alcalinas e outra para a reciclagem de baterias de NiCd. A rota para reciclagem de pilhas nunca não foi implementada comercialmente ^(13,14).
- **Accurec** – Processo pirometalúrgico alemão para a reciclagem de pilhas e baterias. Trata baterias de NiCd separadamente ⁽²⁸⁾.

Nos processos pirometalúrgicos, as baterias de NiCd são recuperadas separadamente, principalmente devido à presença do cádmio, que promove algumas dificuldades na recuperação do mercúrio e do zinco por destilação, uma vez que o Cd também é um metal volátil.

Na França, isto é feito utilizando-se o processo Snam-Savam e na Suécia utiliza-se o processo Sab-Nife. Ambos processos fazem uso de um forno totalmente fechado, no qual o cádmio é destilado a uma temperatura entre 850 e 900 °C, conseguindo-se cádmio com pureza superior a 99,95 % ⁽²⁹⁾. O níquel é recuperado em fornos elétricos por fusão e redução. A produção de óxido de cádmio em fornos abertos é descartada devido ao fato de se ter uma condição de trabalho extremamente insalubre.

Nos EUA, a empresa Inmetco, que é uma subsidiária da INCO, é a única empresa que tem a permissão de reciclar baterias de NiCd utilizando processo a alta temperatura. O processo utilizado pela Inmetco, assim como o Snam-Savam e o Sab-Nife, é baseado na destilação do cádmio. Neste processo, o níquel recuperado é utilizado pela indústria de aço inoxidável. O cádmio fica nos fumos misturado com zinco e chumbo, a mistura vai para uma outra empresa, para separação posterior ⁽³⁰⁾.

1.2.1 Processo Inmetco

O processo Inmetco (International Metals Reclamation Company, Inc.) foi inicialmente projetado para a recuperação de Fe, Zn e Pb de poeiras de aciaria elétrica ^(31,32,33,34,35,36). O processo consiste basicamente em se fazer a pelotização da poeira juntamente com um agente redutor a base de carbono. As pelotas auto-redutoras

são colocadas num forno de redução de soleira rotativa onde se trabalha com temperaturas de até 1350°C. As pelotas possuem diâmetro de cerca de 12 mm e a altura do leito do forno corresponde a três camadas de pelotas.

Devido às elevadas taxas de aquecimento, a redução dos óxidos é feita em no máximo 15 minutos. No processo, os metais voláteis como o Pb e Zn são captados no sistema de tratamento de gases. Produzem-se também pelotas metalizadas, basicamente de Fe-Cr, as quais são em seguida fundidas em um forno elétrico a arco transferido. Na Figura 1 é mostrado o esquema de operações do processo Inmetco.

O processo permite o tratamento de outros tipos de resíduo contendo Fe, entre os quais as baterias. Assim, baterias de NiCd, NiFe, NiMH, íons de lítio e baterias Zn-Mn livres de Hg podem ser tratadas pelo processo Inmetco⁽³⁷⁾. O Cd das baterias de NiCd é captado pelo sistema de gases, juntamente com os outros metais voláteis. O material obtido no sistema de gases é enviado a outra empresa para recuperação dos metais.

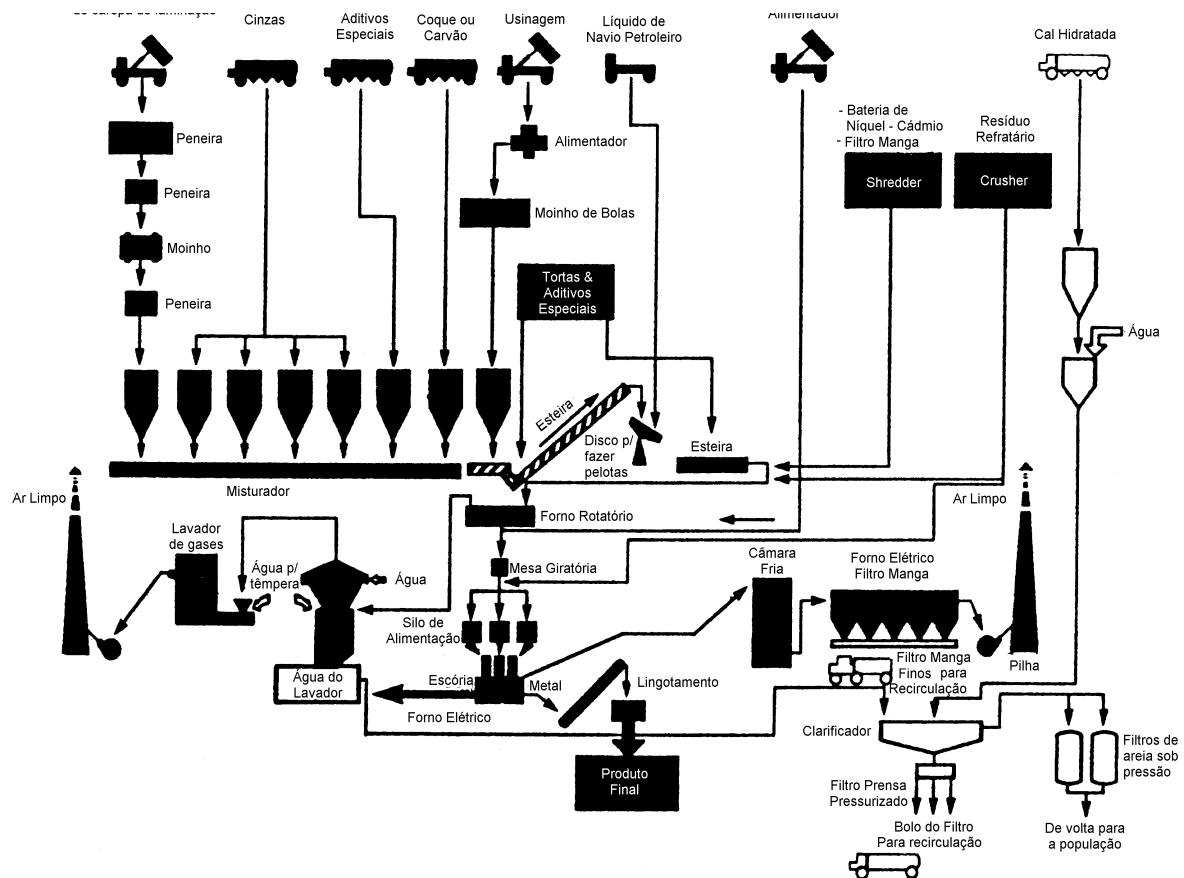


Figura 1 – Esquema do processo Inmetco usado para o tratamento de baterias e resíduos até 1995⁽²⁵⁾.

Em dezembro de 1995, a empresa colocou em operação uma unidade para tratamento específico de baterias de NiCd. O Cd é recuperado em um processo distinto ao empregado até a data. Neste reator ocorre a redução com carbono, seguida da vaporização e condensação⁽³⁸⁾.

A unidade de tratamento de baterias em operação nos Estados Unidos fica localizada na cidade de Ellwood City, PA., sendo esta a única unidade de reciclagem de baterias de NiCd existente nos Estados Unidos.

A empresa recebe baterias em recipientes de 50L ou através do correio. As remessas inicialmente deveriam ser apenas de baterias de NiCd, entretanto é feita a seleção manual para evitar contaminações na carga. Em princípio, o processo admitiria outros tipos de baterias, entretanto a contaminação da carga com outros tipos de pilhas ou baterias pode comprometer a pureza dos produtos.

Antes do início da operação desta unidade, tanto as baterias industriais quanto as seladas eram submetidas ao processo junto com os resíduos de aciaria elétrica. O pré-tratamento das baterias industriais consistia (e consiste ainda) da drenagem do eletrólito, o qual era destinado para o controle de pH na estação de tratamento de efluentes líquidos, enquanto as baterias industriais e as seladas eram encaminhadas ao shredder para posterior tratamento no forno de soleira rotativa juntamente com um agente redutor a base de carbono⁽³⁹⁾.

Após o início das operações da unidade de reciclagem de baterias de NiCd, algumas alterações passaram a ocorrer. As baterias industriais, após a retirada do eletrólito, passaram a ter seus eletrodos separados manualmente, sendo que o eletrodo positivo e os invólucros de aço inoxidável são cortados em shredder e depois enviados ao forno de soleira rotativa. Os eletrodos negativos são lavados para remover as quantidades residuais de eletrólito e serão tratados juntamente com as baterias seladas.

As baterias seladas passam inicialmente por uma etapa de combustão, em um forno aquecido por gás natural, para a eliminação do plástico, papel, e vaporização do eletrólito. Os fumos são direcionados para a câmara do forno de soleira rotativa para pós-combustão.

Assim, os eletrodos negativos, as baterias seladas pré-processadas e um agente redutor a base de carbono são carregados dentro da câmara do forno de redução que opera a 950°C em uma atmosfera de baixa concentração de oxigênio por 12 a 48 horas. O vapor é condensado em uma segunda câmara. O material livre de Cd que ficou na primeira câmara é transferido diretamente ao forno elétrico. Os gases de saída são processados em filtros de manga. O Cd obtido possui pureza igual ou superior a 99,95%⁽³⁹⁾.

1.2.2 *Processo Accurec*

Este processo foi desenvolvido especialmente para a reciclagem de baterias de NiCd. O primeiro forno, instalado em 1997, tinha capacidade para processar 500 t/ano, um segundo forno foi colocado em operação em 2000. A empresa se localiza na cidade de Mülheim, Alemanha⁽²⁸⁾.

No tratamento de baterias industriais, primeiro é feita a remoção do eletrólito, de forma análoga ao processo Inmetco. Os invólucros de plástico e de metal são separados e reciclados fora da unidade, ficando apenas as partes que contém Cd, que são destinadas ao tratamento de destilação.

No caso de baterias seladas, é feita apenas a remoção do invólucro plástico, que é reciclado fora da unidade. O restante do material é destinado para o tratamento de destilação.

Após o processo de separação, os componentes entram no processo de destilação a vácuo. O forno é constituído de um tubo de quartzo, no qual é introduzido um recipiente que contém as baterias. Flanges de aço inoxidável selam o tubo e o ligam ao sistema de condensação, que por sua vez é ligado à bomba de vácuo. O aquecimento da carga é feito através de um forno de indução⁽²⁸⁾.

O ciclo de processamento é realizado com uma pressão de trabalho de cerca de 10 mbar. Inicialmente é feito o aquecimento até 500°C para a combustão dos plásticos e remoção da água. Após este primeiro estágio, a carga é aquecida a 850°C para a destilação do Cd. A literatura consultada sugere que existe a adição de agentes que promovem a redução, entretanto não se explicam quais seriam esses agentes e nem as quantidades^(28,40).

Após um processamento de cerca de 12 horas, forma-se no condensador um botão de Cd que normalmente atinge a pureza de 99,95%, exceto quando ocorre alguma falha no sistema de separação, ou seja, a carga fica contaminada com outro tipo de bateria. A Figura 2⁽²⁸⁾ mostra um esquema do processo.

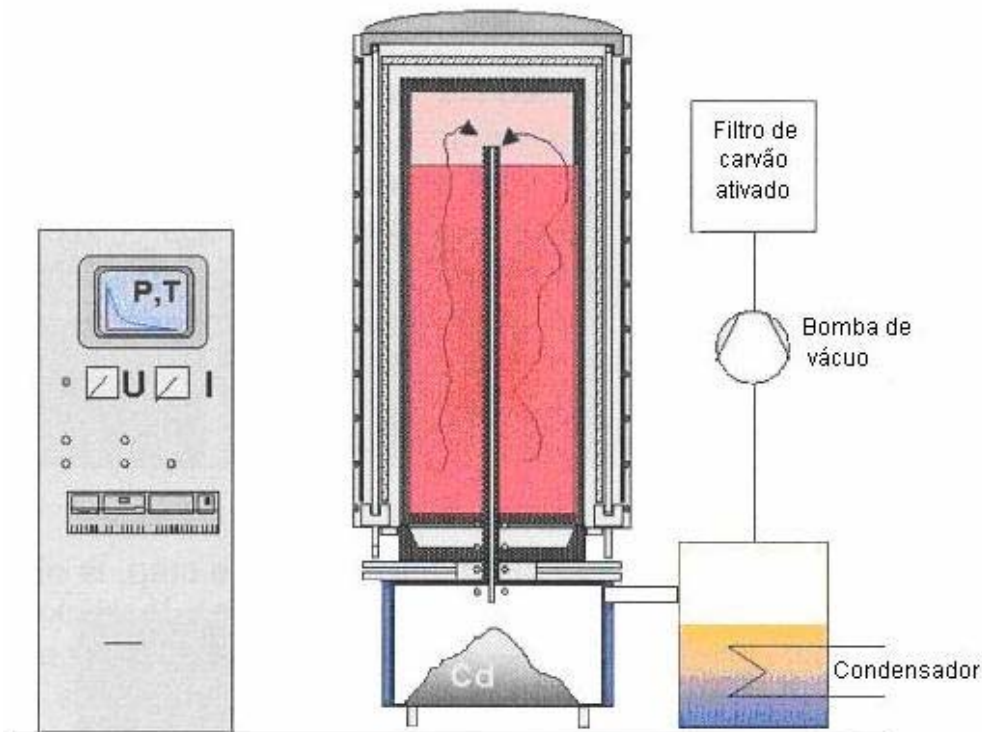


Figura 2 - Esquema do processo Accurec⁽²⁸⁾.

1.2.3 Processo TNO

O processo TNO (Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek) foi desenvolvido para a reciclagem de baterias de NiCd visando a recuperação do Cd, Ni e Fe⁽¹³⁾ e para a reciclagem de pilhas secas e alcalinas.

No processo para reciclagem de baterias de NiCd, inicialmente é feita a redução do tamanho da sucata usando moinhos de facas ficando o tamanho final inferior a 15 mm. O material é separado em duas frações sendo uma denominada fina (inferior a 3 mm) e a outra grossa (superior a 3 mm). A fração grossa é submetida ao separador magnético, ficando cerca de 50% de todo o material retido nesta fração. A fração grossa e magnética é composta basicamente por aço contendo baixa contaminação de Ni e Cd. As frações magnética e não magnética são lavadas com HCl 6N (30-60°C) para a remoção do Cd que fica aderido.

O Cd e o Ni ficam concentrados na fração fina, a qual contém baixa concentração de Fe. A fração fina é então lixiviada em meio ácido (ácido da lavagem da fração grossa – HCl 6N), com relação líquido/sólido de 10/1 e na temperatura de 90°C.

A separação do Cd da solução lixiviada é feita por extração por solvente. O Cd é retirado em um equipamento de extração por solventes em contra-corrente. A solução orgânica usada é uma mistura de 75 % vol. de Tributilfosfato (TBP) e 25 % vol de Shellsol R. A estripagem do Cd é feita usando uma solução diluída de HCl. O Cd é retirado da solução por redução eletrolítica.

Na solução aquosa, após a retirada do Cd, é feita a precipitação de Fe, passando-o de Fe⁺² para Fe⁺³ ajustando-se o pH para 4 com uso de HCl. Finalmente a solução, livre de Cd e Fe, é submetida à redução eletrolítica para a recuperação do Ni. O fluxograma do processo TNO para reciclagem de baterias de NiCd pode ser visto na Figura 3.

A patente que descreve o processo não faz nenhuma menção da presença do Co no material.

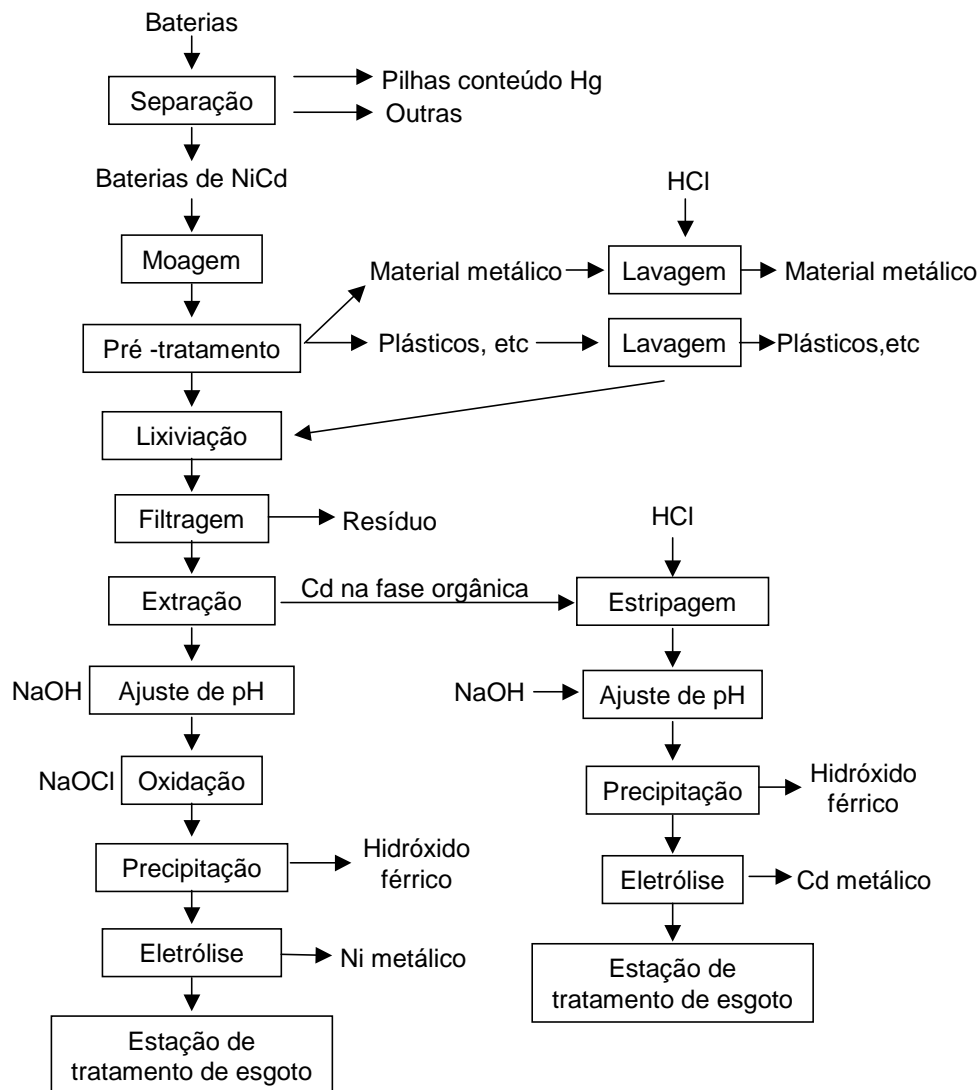


Figura 3 – Fluxograma do processo TNO para reciclagem de baterias de NiCd⁽¹⁴⁾.

O processo para reciclagem de pilhas secas e alcalinas segue o mesmo princípio do processo para a reciclagem de baterias de NiCd, mas com menos passos. Nesse processo, as pilhas são moídas em shredder e o material moído é peneirado. A fração grossa é composta principalmente de metais e é separada do processo. A fração fina, que contém C, Zn, Hg e Mn, é então lixiviada em HCl, é feita a oxidação da solução com NaOCl e posteriormente a solução é filtrada para a separação dos plásticos, grafite e MnO₂. O Hg é retirado de solução por eletrólise e o Zn(OH)₂ é obtido por precipitação ajustando-se o pH com NaOH. O fluxograma é mostrado na Figura 4.

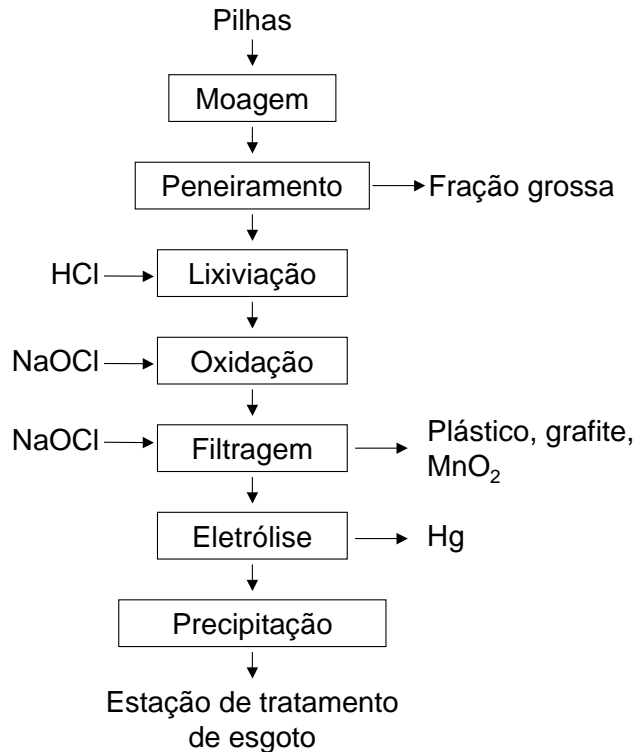


Figura 4 – Fluxograma do processo TNO para tratamento de pilhas secas e alcalinas⁽¹⁴⁾.

1.2.4 Processo SAB NiFe

É um processo para a reciclagem de baterias de NiCd industriais e seladas que opera na Suécia desde a década de 1980. Trata-se de um dos mais antigos processos para a reciclagem de baterias de NiCd, inicialmente projetado para baterias de uso automotivo⁽¹⁸⁾.

O primeiro passo do processo é a retirada do eletrólito e limpeza e secagem dos eletrodos. O material é carregado num reator único que opera em três estágios. No primeiro estágio, é feita a eliminação das substâncias orgânicas através da combustão em atmosfera controlada. O forno, nesta etapa, opera entre 400 e 500°C por um período de 24 horas. Para se evitar a evaporação do Cd é usada uma mistura de nitrogênio e 3 a 12% de oxigênio. Os gases que saem da câmara passam por uma segunda câmara a 900°C para a pós-queima e depois por lavadores com água de pH alcalino.

Após a etapa de pirólise o forno é aquecido até 900°C para a destilação do Cd. Nesta fase, a atmosfera passa de oxidante para redutora, ou seja, o gás usado é uma mistura de nitrogênio e hidrogênio. Esta etapa dura aproximadamente 20 horas, ficando o teor de Cd residual inferior a 0,01%.

O vapor de Cd é condensado no estado líquido através da condução do vapor da câmara a 900°C para um condensador a 450°C. Finalmente eleva-se a temperatura para 1300°C para a obtenção de uma liga de Fe-Ni⁽¹⁸⁾.

1.2.5 Processo Snam - Savam

A Snam (Société Nouvelle D'affinage des Métaux) está em operação desde 1985. Em 1988, sua capacidade de processamento foi dobrada. Ainda em 1988, a Savam (Société Aveyronnaise de Valorisation des Métaux) iniciou sua operação com a mesma tecnologia da Snam para a reciclagem de baterias de NiCd⁽¹⁴⁾. Atualmente, este processo dedica-se a baterias de NiCd e de NiMH e, semelhantemente a outros processos, executa primeiro a separação automatizada das baterias seguido do processo de destilação para obtenção de Cd vapor e uma liga de Fe-Ni. O Cd produzido tem pureza de 99,99%⁽⁴¹⁾.

As baterias industriais são primeiramente cortadas para a retirada do invólucro plástico. O eletrólito é drenado e tratado para a remoção do Cd e revendido para fabricantes de baterias. O cátodo e o ânodo são separados. Estes materiais e as baterias domésticas são então classificadas em três categorias:

- ✓ Material que contém Cd,
- ✓ Material que contém Ni, mas não contém Cd,
- ✓ Material que não contém Ni nem Cd.

O material que contém Cd, primeiramente, passa por um processo de pirólise para remoção do material orgânico. Depois é feita a destilação do Cd. O Cd é resfriado e fundido, sendo vendido para fabricantes de baterias de NiCd ou para indústria de eletrodeposição. O resíduo de Fe-Ni é tratado por fusão-redução juntamente com o material que continha Ni, mas não Cd, gerando uma liga de Fe-Ni que é vendida para aciarias⁽¹⁴⁾.

1.2.6 Processo Eveready

Este processo se aplica ao tratamento de resíduos contendo Cd e foi projetado para reciclar baterias de NiCd. Trata-se de um processo pirometalúrgico, no qual o aquecimento é feito em 3 etapas no mesmo reator⁽¹⁷⁾.

No primeiro ciclo térmico a temperatura de trabalho está na faixa de 200 a 300°C e os tempos de trabalho são de cerca de 1,5 a 2 horas. O objetivo desta fase é essencialmente de eliminar a umidade presente na carga.

O segundo patamar tem duração de aproximadamente 2 a 2,5 horas em temperaturas na faixa de 500 a 700°C, nesta fase o objetivo é fazer a remoção da matéria orgânica.

Finalmente atingem-se temperaturas na faixa de 900 a 1100°C onde é feita a destilação do Cd. Os tempos de permanência indicados são da ordem de 2,5 a 3,5 horas. Esta etapa é feita a purga de gás inerte, preferencialmente argônio. Além do gás inerte um material é colocado na superfície da carga cuja função é reagir preferencialmente com o oxigênio que pode ser originado na carga (*oxygen getter*).

Apesar da literatura⁽¹⁷⁾ apontar apenas esta função para este material os cálculos termodinâmicos apresentados no presente trabalho mostram que este material tem

também a função de reduzir o potencial de oxigênio na atmosfera garantindo assim a destilação do carbono. O material apontado⁽¹⁷⁾ para esta finalidade é o carbono na forma de coque.

O vapor é condensado em uma câmara adjacente onde as temperaturas variam entre 400 e 300°C.

O grau de pureza do Cd obtido é de 99,9998%. Analogamente ao processo TNO, nenhuma referência é feita ao Co existente nas baterias de NiCd.

1.2.7 Reciclagem de baterias de níquel-metal hidreto e íons de lítio

As baterias de NiMH e as de íons de Li possuem um sistema mais complexo do que as pilhas de zinco e do que as baterias de NiCd. Além disso, estes sistemas estão numa fase de constante modificação, por serem mais caros e também por serem de tecnologia mais recente. A evolução do consumo destas baterias mostra um crescimento bastante recente (menos de 10 anos) causado principalmente pelas restrições ao uso de baterias de NiCd. Esta demanda está promovendo o desenvolvimento tecnológico desses sistemas visando melhorar a performance e também a redução dos custos.

Tanto as baterias de NiMH quanto as de íons de Li não são atingidas pelas legislações de reciclagem de baterias, portanto não existe a obrigatoriedade dos sistemas de coleta e nem do desenvolvimento de processos de reciclagem.

Os processos Snam e Inmetco operam com baterias de NiMH. Entretanto, como se tratam de processos pirometalúrgicos, a recuperação fica restrita apenas à fração metálica rica em níquel. As terras raras ficam na escória e não são recuperadas. Por outro lado, Espinosa & Tenório demonstraram que apenas com o processo de separação física da fração metálica já é possível a recuperação de 86% das ligas de Ni⁽⁴²⁾.

Lupi et. al.^(7,43) reporta o desenvolvimento de uma instalação industrial, situada na Itália, que recicla baterias de NiMH. Neste caso, a rota hidrometalúrgica utilizada permite também a recuperação das terras raras. O processo consiste essencialmente na moagem e separação dos materiais plásticos e magnéticos, seguida da lixiviação em solução de ácido sulfúrico e finalmente uma etapa de purificação em múltiplos estágios visando a precipitação seletiva em função do pH.

Zhang et. al.^(44,45) estudaram uma rota bastante semelhante, entretanto após a lixiviação usando ácido sulfúrico os metais foram separados por extração por solventes em duas etapas. Na primeira etapa o extratante usado foi o DEHPA e na segunda o Cyanex 272.

No caso das baterias de íons de Li, o elemento que possui maior valor agregado é o cobalto, adicionado na forma de óxido. Entretanto existe uma tendência desse material ser substituído por outros de menor valor agregado, ou mesmo desse tipo de bateria ser substituído pelas de Li-polímero.

Segundo Lain⁽⁴⁶⁾ existem apenas dois processos em operação para a reciclagem de baterias de íons de Li, o processo Toxco e o Sony. O processo Toxco utiliza qualquer tipo de resíduo contendo Li. Neste processo o material é resfriado em nitrogênio líquido antes de ser encaminhado ao shredder. Adiciona-se água, que reage com o Li, formando hidrogênio, o qual entra em combustão imediatamente. O processo visa a recuperação do

Li na forma de hidróxido. No caso de baterias de íons de Li, o Co também é recuperado, todavia não existe descrição dos procedimentos.

O processo Sony consiste no aquecimento do material inteiro. Os plásticos, lítio e compostos halogenados são capturados no sistema de tratamento de gases, enquanto que a escória contendo Co é processada por tratamento hidrometalúrgico.

Existem ainda outros processos ainda sendo desenvolvidos, no entanto todos encontram-se em escala piloto ou de laboratório^(10,46,47,48).

1.2.8 Processo Sumitomo

Este processo foi projetado para fazer exclusivamente o tratamento de pilhas do sistema Zn-MnO₂, criado na década de 1980, foi um dos primeiros para reciclagem de pilhas. Atualmente ele é empregado industrialmente na cidade de Wimmis, na Suíça, na indústria Batrec onde existe uma unidade, implantada em 1992, para processar 2000 t/ano de pilhas⁽¹⁹⁾. Em 1995, esta unidade já processa 3000 t/ano^(49,50).

O processo consiste numa primeira etapa cujo objetivo é promover a evaporação do mercúrio, a 750°C, seguido de redução em forno elétrico, a cerca de 1500°C⁽⁵¹⁾.

A eliminação do mercúrio é feita em forno rotativo a 750°C. O produto gasoso gerado contém, além do mercúrio, os produtos da combustão do material orgânico (plásticos e papéis) presentes nas pilhas e cloretos. Este material passa por um forno de pós-combustão por causa dos materiais orgânicos e também por um sistema de retenção do mercúrio.

A fase sólida gerada no forno rotativo, livre de mercúrio e cloretos, é colocada num forno elétrico de redução, onde o carbono existente nas pilhas age como redutor. Produz-se nesse forno Fe-Mn e vapor de zinco. O vapor de zinco é condensado e lingotado. Para cada tonelada de sucata de pilhas são produzidos 360 kg de Fe-Mn, 200 kg de Zn, 1,5 kg de Hg e 20 kg de escória

Apesar de ser um processo bastante simples, ele tem consumo considerável de energia, cerca de 3500kWh por tonelada de carga. Além disso, o processo não admite contaminações de carga com outros tipos de bateria, principalmente as de NiCd. A Figura 5 apresenta o fluxograma deste processo⁽¹⁹⁾.

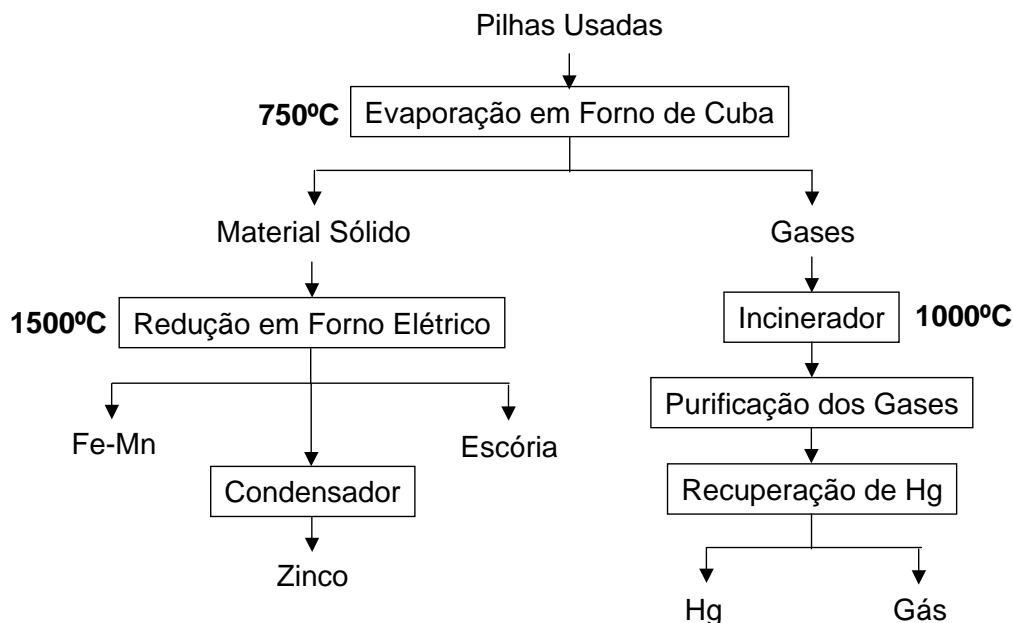


Figura 5 – Fluxograma do processo Sumitomo⁽¹⁹⁾.

1.2.9 Processo Recytec

Outro processo existente na Suíça é o Recytec⁽¹⁹⁾, localizado na cidade de Aclens. A capacidade instalada é de cerca de 2000 t/ano de pilhas.

O processo possui algumas fases semelhantes ao Sumitomo. Inicialmente é feita a evaporação do Hg, ou seja, esta primeira etapa é análoga à do processo Sumitomo. Neste caso, a temperatura de tratamento é de 650°C. Segundo De Oliveira *et al.*⁽¹⁵⁾, o mercúrio e seus cloretos presentes em pilhas comuns e alcalinas só são satisfatoriamente eliminados a pelo menos 600°C, o que explica a escolha dessas temperaturas nesses processos.

Ainda, de forma análoga ao Sumitomo, o gás gerado é tratado para a condensação do mercúrio com posterior tratamento com filtro de carvão ativado e pós-combustão.

A diferença deste processo com relação ao anterior está no fato de que a fração sólida do processo de evaporação é destinada a operações unitárias de Tratamento de Minérios, como mostra o fluxograma da Figura 6. Assim, o material livre de mercúrio é submetido à moagem, sendo a parte mais grossa composta pelas chapas de aço, copos de zinco, contatos de cobre e o grafite usado como eletrodo.

O aço é separado por separação magnética. O grafite é separado da fração não-magnética por separação por correntes induzidas, restando o cobre e o zinco que sofrem tratamento hidrometalúrgico usando ácido fluobórico e redução eletrolítica⁽¹⁹⁾.

O óxido de manganês e parte do zinco ficam concentrados na fração mais fina após a moagem. Esse material é condicionado e tratado em outra unidade através do processo Waelz.

O processo permite ainda o tratamento de outros resíduos contendo mercúrio, como lâmpadas fluorescentes. Entretanto, baterias de NiCd precisam ser separadas.

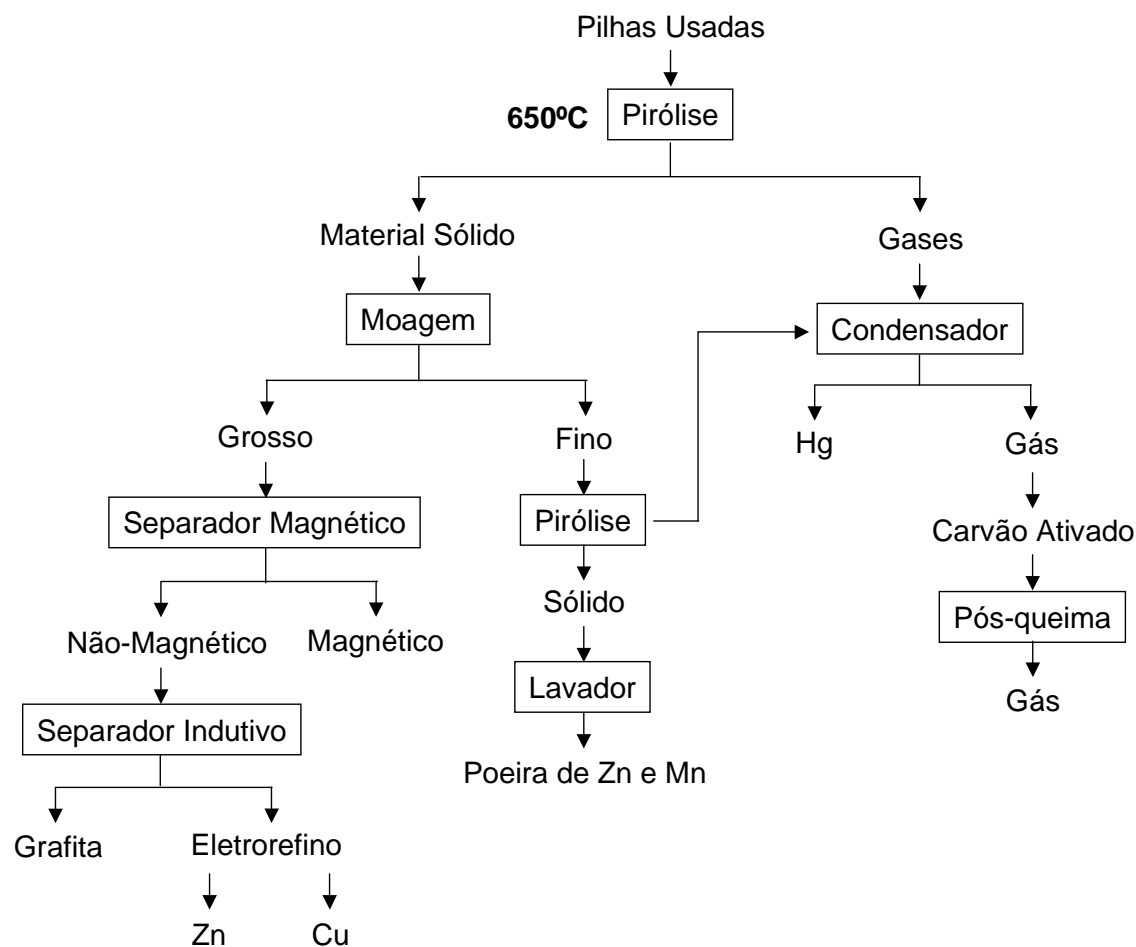


Figura 6 – Fluxograma do processo Recytec⁽¹⁹⁾.

1.2.10 Processo Waelz

O processo Waelz foi desenvolvido pela empresa Lurgi, na Alemanha, antes da Primeira Guerra Mundial. O objetivo inicial era o de obtenção de zinco a partir de minérios oxidados. Atualmente, o uso mais popular deste processo é o tratamento de poeiras de aciaria elétrica. Existem diversas unidades espalhadas pelo mundo, sendo que nos Estados Unidos, Europa e Japão são tratados cerca de um milhão de toneladas de poeiras de aciaria elétrica por ano^(52,53,54,55,56,57,58).

O processo destina-se também a outros resíduos contendo zinco como pilhas alcalinas, que não contém Hg.

A carga de resíduos é misturada com carvão e sílica (usada como fundente) e introduzida no forno rotativo. A inclinação e o movimento rotativo do forno fazem com que a carga se movimente dentro do mesmo. A temperatura de trabalho está em torno de

1200°C e o tempo de residência é de cerca de 4 horas. Os óxidos de Pb, Zn e Cd são reduzidos e oxidados logo acima da carga, gerando um material particulado que é captado no sistema de tratamento dos gases.

O outro produto do processo é um óxido rico em ferro, que não contém substâncias tóxicas. Este produto pode ser usado em pavimentação de rodovias ou em conversores de produção de aço para a formação de uma escória espumante.

O produto coletado nos filtros de manga geralmente contém impurezas como Pb e álcalis. Em muitos casos, usa-se o processo Waelz em dois estágios, ou seja, com um segundo forno rotativo para o tratamento destas poeiras obtendo-se um óxido de zinco com maior pureza, que pode ser usado como matéria prima no processo de metalurgia do zinco primário.

Neste segundo estágio, não se adiciona redutor ou fundente, sendo a carga composta apenas pelas poeiras oriundas do primeiro reator. O forno é operado usando-se gás natural como fonte de aquecimento e a temperatura de trabalho encontra-se na faixa de 700 a 1000°C.

1.2.11 Processo TERA

Os fornos TERA foram desenvolvidos para o tratamento de baterias de óxido de Hg do tipo botão e também para o processamento de pilhas alcalinas e secas⁽²⁸⁾.

Existem três unidades em operação: NQR, desde 96, GMR, desde 98, ambas na Alemanha e NKC, desde 2000, no Japão.

O processo consiste essencialmente no aquecimento até 350°C da carga sob vácuo. Na saída da câmara de vácuo, é feita a injeção de oxigênio para a combustão dos produtos de decomposição da matéria orgânica existente na carga. Esta combustão é feita a 850°C controlando-se a pressão parcial de oxigênio para evitar a oxidação do Hg. Ao contrário do forno do processo Accurec, o forno opera na vertical e a pressão total é inferior a 1 mbar⁽²⁸⁾.

O processo permite também a remoção de Hg de outras fontes como, por exemplo, termômetros, lâmpadas de mercúrio, e pós de lâmpadas fluorescentes. Os tempos de processamento são de cerca de 24 horas para se atingir uma concentração máxima de 10 ppm de Hg, na carga que fica no interior do forno⁽²⁸⁾.

1.2.12 Processo Batenus

O processo Batenus trata de baterias de diversos tipos através de um processo hidrometalúrgico de composto por várias etapas⁽⁵⁹⁾.

Inicialmente, é feita a separação das baterias do tipo botão através de peneiramento. As baterias do tipo botão são enviadas para outra empresa que trata deste tipo de material. Em seguida, as baterias restantes são cortadas em um shredder. Separa-se o material ferroso usando um separador magnético e o restante do material é peneirado

novamente para a separação dos plásticos, papéis e metais não-ferrosos da fração ativa das baterias, a qual se concentra na fração fina^(59,60).

A fração fina é lixiviada em ácido sulfúrico e, em seguida, é filtrada. No bolo, fica o óxido de manganês e o material carbonoso. Esta mistura é vendida para fabricantes de Fe-Mn.

Inicia-se, então, uma sequência complexa de operações de purificação da solução filtrada. O Hg é separado através de resinas de troca iônica seletivas. Em seguida, o Zn é retirado da solução usando extração por solventes. A solução é estripada com ácido sulfúrico diluído e depois o Zn é recuperado por redução eletrolítica^(59,60).

O Cu, o Ni e o Cd são retirados da solução usando resinas de troca iônica seletivas. A eluição é feita com solução de ácido sulfúrico diluído. Após a eluição, a solução de sulfato é submetida a redução eletrolítica.

O manganês que ficou na solução é precipitado usando carbonato de sódio, que causa a precipitação do carbonato de manganês. Os metais alcalinos remanescentes na solução são concentrados por osmose reversa, seguida de eletrodíálise com membranas bipolares^(59,60).

2. Disposição de pilhas e baterias em aterros

Os principais acumuladores recarregáveis de uso doméstico são Pb-ácido, NiCd, NiMH e íons de Li. Destes, os acumuladores de Pb-ácido foram os primeiros a serem desenvolvidos e sua utilização extensiva pela população também é mais antiga. O processo para sua reciclagem é consagrado e eles são reciclados em diversos países do mundo. Os países também desenvolveram programas de coleta deste tipo de acumulador. Assim, mesmo que eles contenham Pb, que é um metal tóxico, continuam em uso não oferecendo muitos riscos ao meio ambiente, uma vez que apresentam altas taxas de reciclagem e não são dispostos em aterros.

A utilização dos acumuladores de NiCd começou a se tornar mais significativa na segunda metade do século XX, sendo que com o aumento do uso de aparelhos eletro-eletrônicos seu uso teve um aumento muito grande a partir da década de 1980. Nesta época, a disposição de acumuladores de NiCd de uso doméstico em aterros sanitários começou a ser questionada, apesar de ainda não ser considerada um problema. As previsões de descarte de acumuladores indicavam que este seria um problema em curto período de tempo. Foi feito um estudo que durou 100 dias que mostrou que as pilhas de mercúrio eram corroídas em aterros, liberando seu conteúdo. As pilhas secas também apresentaram corrosão evidente. Os acumuladores de NiCd foram perfurados, nestes 100 dias de estudo, mas seu conteúdo não tinha sido liberado. Foi estimado que com um maior tempo o conteúdo dos acumuladores de NiCd também seria lixiviado para o chorume do aterro⁽⁶¹⁾.

3. Sistemas e metas de coleta

Atualmente, existem vários processos em operação para a reciclagem de acumuladores de NiCd. Já o sistema de coleta deste produto ainda não está tão estabelecido quanto no caso dos acumuladores de Pb-ácido. Nos EUA, a empresa *Rechargeable Battery Recycling Corporation* (RBRC) atua na coleta de acumuladores de NiCd e envia-os para o processo Inmetco para serem reciclados. Desde 2000, a RBRC também coleta outros tipos de acumuladores para serem reciclados. Além dos acumuladores enviados pela RBRC, o Inmetco ainda recebe acumuladores pelo correio.

Na Europa, a *European Portable Battery Association* (EPBA) atua área de coleta de pilhas, baterias e acumuladores, além de incentivar programas de coleta e separação através de propagandas e palestras.

No Brasil, não há uma associação ou empresa responsável pela coleta das baterias de NiCd, que centralize esforços não apenas para a coleta, mas também para a informação da população. Esta coleta ficou restrita à iniciativa das empresas importadoras e é feita de forma dispersa. Não há um órgão público, associação ou empresa encarregada da coleta destes resíduos. A população em geral não está ciente nem da resolução, com força de lei, que obriga a devolução de alguns tipos de pilhas, baterias e acumuladores e nem se possui algum dos tipos de acumuladores que não podem ser dispostos juntamente com o lixo doméstico.

As baterias de telefone celular foram as mais evidenciadas, pois toda pessoa que tem um destes aparelhos sabe que tem que recarregar periodicamente e até eventualmente trocar a bateria. Entretanto, existem outros produtos eletro-eletrônicos podem conter baterias de NiCd em seu interior, como brinquedos, luzes de emergência, ferramentas sem fio, telefones sem fio, filmadoras, notebooks e uma infinidade de equipamentos que usam baterias recarregáveis, e que as pessoas que possuem os possuem não sabem que tipo de bateria está instalado em seu aparelho ou mesmo se há algum tipo de bateria instalada.

As baterias de NiCd de uso doméstico estão sendo substituídas por baterias de NiMH e íons de Li. Estes tipos de bateria, apesar de serem considerados menos agressivos ao meio ambiente, ainda não têm um processo de reciclagem consagrado, como no caso das baterias de NiCd, além de terem um custo mais elevado para o consumidor.

O banimento do Cd preconizado por algumas diretivas européias aparentemente está cada dia mais longe de ser viável⁽⁶²⁾. Acrescente-se a isso o fato das baterias de NiCd serem as únicas que possuem processos estabelecidos para a sua reciclagem. Apesar de terem um potencial poluidor maior do que as baterias de NiMH e de íons de lítio, as mesmas tem um Ciclo de Vida mais fechado e, conseqüentemente, podem ser consideradas mais “sustentáveis” que as concorrentes.

Portanto, uma das alternativas para se avançar na direção de um *Desenvolvimento Sustentável* neste setor seria a elaboração de metas específicas de reciclagem, tal como acontece atualmente para os pneus (Conama resolução nº 258), associada a uma estrutura de gerenciamento e promoção da coleta e reciclagem de todos os tipos de baterias, ficando os custos deste sistema embutidos nos produtos.

Tais ações propiciariam não apenas a implementação de sistemas de educação, coleta e reciclagem, mas também o desenvolvimento de novas baterias mais facilmente recicláveis e contendo menores quantidades de metais tóxicos.

Referencias bibliograficas

1. COX, A., FRAY, D.J. Recycling of cadmium from domestic, sealed NiCd battery waste by use of chlorination. **Trans. Instn. Min. Metall** (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall), v.108, set.-dez. 1999. p.C153-C158
2. VALIANTE, U. Batteries not included **Hazardous Materials Management**, jan. 1999. (Online) Disponível na Internet: <http://www.hazmatmag.com> (nov. 30, 2001).
3. FRENAY, J.; FERON, S. Domestic Battery Recycling in Western Europe. In: SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM IN RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, v.2, 1990. **Anais**. The Minerals, Metals & Materials Society, 1990. p. 639-647.
4. HOLT, G., HORN, G. Recycling of nickel-cadmium batteries by physical processing: experimental studies on both large and small batteries. In: **Recycling of metalliferous materials**, Birmingham, 1990. p.93-102.
5. HORN, G., HOLT, G. The recycling of nickel-cadmium batteries – experimental studies. In: 6th INTERNATIONAL CADMIUM CONFERENCE, Paris, França, 19-21 de abril de 1989. **Anais**, Cadmium Association (UK), 1989. p.164-168.
6. INTER-RECYCLING AG, Kussnacht, Suíça. ALAVI, K; SALAMI, B. **Method for the disposal of nickel-cadmium or nickel-hydride cells**, Patente estadunidense nº: US 5377920 Jan. 03, 1995.
7. LUPI, C., PILONE, D., CANNAVALE, G., PESCESELLI, A. Metal recovery from NiMH batteries In: TMS Annual Meeting 2000, Nashville, Tennessee, 12-16 de março de 2000. p.257-270.
8. XUE, Z.; HUA, Z.; YAO, N.; CHEN, S.. Separation and recovery of nickel and cadmium from spent Cd-Ni storage batteries and their process wastes. **Separation science and technology**, v.27, n.2, 1992. p.213-221.
9. LYMAN, J.W., PALMER, G.R. Recycling of nickel-metal hydride battery alloys. In: 1994 TMS ANNUAL MEETING, 1994. **Anais**, San Francisco, Califórnia, EUA. 27 de fevereiro a 3 de março de 1994. The Minerals, Metals & Materials Society. 1994. p.557-573.
10. CONTESTABILE, M., PANERO, S., SCROSATI, B. A laboratory-scale lithium battery recycling process. **Journal of Power Sources**, v.83, 1999. p.75-78.

11. CERRUTI, C., CURUTCHET, G., DONATI, E. Bio-dissolution of spent nickel-cadmium batteries using *Thiobacillus ferrooxidans*. **Journal of Biotechnology**, v.62, 1998. p.209-219.
12. 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, 1999. p.267-287
13. NEDERLANDS ORGANISATIE VOOR TOEGEPAST-NATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK TNO, Delft, Holanda. VAN ERKEL, J. **Recovery of Cd and Ni from batteries**, Patente estadunidense nº: US 5407463. 18 de abril de 1992.
14. HURD, D.J., MUCHNIK, D.M., SCHEDLER, T.M. **Recycling of Consumer Dry Cell Batteries – Pollution Technology Review**, n.213. Notes Data Corporation, New Jersey, USA, 1993. p.210-243.
15. DE OLIVEIRA, D.C., ESPINOSA, D.C.R., TENÓRIO, J.A.S. Study of Hg removal and Zn recovery from spent dry batteries. In: TMS ANNUAL MEETING 2001, NEW ORLEANS, LOUISIANA, EUA. **Anais**. 11-15 de fevereiro de 2001. TMS, Warrendale, 2001. p.167-171
16. MASAMOTO S.; JUNICHIRO T.; HISASHI G.; MASA HARU O. Recovery of cadmium from small sealed Ni/Cd batteries. In: 1993 TMS ANNUAL MEETING, 1993. **Anais**. TMS, Warrendale, 1993. p.815-818
17. EVEREDAY BATTERY COMPANY, INC, St. Louis, MO, EUA. DELISLE, R.J., MARTIN, H.E., WILKERSON, A. **Device and process for the recovery of cadmium and nickel**, Patente estadunidense nº: US 5437705. 01 de agosto de 1995.
18. SAB NIFE AB, Landskrona, Suécia. MELIN, A.L., SVENSSON, V.H. **Process for the recovery of metals from the scrap from nickel-cadmium electric storage batteries**, Patente estadunidense nº: US 4401463. 30 de agosto de 1983
19. FRENAY, J.; ANCIA, PH.; PRESCHIA, M. **Minerallurgical and Metallurgical Processes for the Recycling of Used Domestic Batteries**, In: SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON RECYCLING OF METALS, 1994. **Anais**. ASM, p.13-20.
20. JORDI, H. A Financing System for Battery Recycling in Switzerland, **Journal of Power Sources**, v.57, 1995. p.51-53.
21. AMMANN, P. Economic Considerations of battery recycling based on Recytec process, **Journal of Power Sources**, v.57, 1995. p.41-44.
22. SCHWEERS, M.E.; ONUSKA, J.C. ; HANEWALD, R.K.; A pirometallurgical process for recycling cadmium containing batteries. In: HMC-SOUTH '92, **Anais**. New Orleans, 1992, p.333-335.

23. ANULF, T, SAB NIFE recycling concept for nickel-cadmium batteries – an industrialized and environmentally safe process, In: 6th INTERNATIONAL CADMIUM CONFERENCE. 1990. **Anais**, Cadmium Association (UK), 1990. p.161-163.
24. HANEWALD, R. H.; SCHWEYER, L, DOUGLAS; HOFFMAN M.D. High Temperature Recovery and Reuse of Specialty Steel Pickling Materials and Refractories at INMETCO. In: ELECTRIC FURNACE CONFERENCE, **Anais**. Toronto, Canadá. 12-15 de novembro de 1991. Iron and Steel Society, Inc., 1992. p.141-146.
25. HANEWALD, R. H.; MUNSON, W. A.; SCHWEYER, D. L. Processing EAF dusts and Other Nickel-Chromium Waste Materials Pyrometallurgically at INMETCO, **Minerals and Metallurgical Processing**, nov., 1992, p.169-173.
26. EGOICHEAGA-GARCIA, B. Developing The Waelz Process: Some New Possibilities For The Preparations of The Load in The Waelz Process and Ultradepuration of The Volatile Fraction Obtained in This Process. In: THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE RECYCLING OF METALS, 1997. **Anais**. ASM, 1997. p.387-402.
27. MOSER, W. S.; MAHIER, G. T. Jr.; KNEPPER, R. T.; KUBA, M. R.; PUSATERI, F. J. Metals Recycling From Steelmaking and Foundry Wastes by Horsehead Resource Development. In: ELECTRIC FURNACE CONFERENCE 1992. **Anais**. Atlanta, Geórgia, EUA. 10-13 de novembro de 1992. Iron and Steel Society, Inc., 1992. p.145-157.
28. ALD Vacuum Technologies AG. Vacuum Thermal Recycling of Spent Batteries. **ALD Vacuum Technologies Technical Information**, mar., 2001.
29. DAVID, J. Nickel-cadmium battery recycling evolution in Europe. **Journal of Power Sources**, v.57, 1995. p.71-73.
30. INMETCO - About INMETCO. Disponível na Internet: <http://www.inmetco.com/about.htm>. (jul. 25, 2002).
31. HANEWALD, R.H.; MUNSON, D.L.; SCHWEYER, D.L. Processing EAF Dusts and Other Nickel-Chromium Waste Materials Pyrometallurgically at INMETCO. **Minerals and Materials Processing**, v.11, 1992. p.169-173.
32. KOHL, J. Recycling of Steel Mill Wastes. **Metallurgical Plant and Technology International**, v.15, n.6, 1992. p.98-102.
33. BAUER, K.H. et al. Recycling of Iron and Steelworks Wastes Using the INMETCO Direct Reduction Process. **Metallurgical Plant and Technology International**, v.13 n.4, 1990. p.74-87.
34. KALTENHAUSER, R. Recycling Furnace Dust. **Iron and Steelmaker**, v.3, 1987. p.23-26.

35. HANEWALD, R.H., DOMBROWSKI, D.E. Recovery of Metals from Steel Wastes and Production of DRI by the INMETCO Process. **Iron and steel Engineer**, v.3, 1985. p.62-67.
36. GRANT, R.T.; PARGETER, J.K.; MACDOUGALL, J.A. The INMETCO Process for Waste Oxides and Iron Ores. **Metallurgical Plant and Technology International**, v.4, 1983. p.20-25.
37. INMETCO - Battery Recycling at INMETCO. Disponível na Internet: <http://www.Inmetco.com/batt.htm> (jul. 25, 2002).
38. INMETCO - Photo Gallery. Disponível na Internet: <http://www.Inmetco.com/photo.htm> (jul. 25, 2002).
39. LANKEY, R. **Materials management and recycling for nickel-cadmium batteries**. Pittisburgh, EUA. 1998. Tese (Doutorado) – Department of Civil and Environmental Engineering, Carnegie Mellon University.
40. SOJKA, R. Innovative Recycling Technologies for Rechargeable Batteries. In: 4th INTERNATIONAL BATTERY RECYCLING CONGRESS. **Anais**. Hamburg, Alemanha. 1 –3 de julho, 1998.
41. S.N.A.M. Disponível na Internet: <http://www.snam.com/uk-team.htm> (out 23, 2002).
42. ESPINOSA, D.C.R.; TENÓRIO, J.A.S. Recovery of Ni-based alloys from spent NiMH batteries. **Journal of Power Sources**, v.108, 2002. p.70–73.
43. LUPI,C.; PILONE, D. Ni-MH spent batteries: a raw material to produce Ni-Co alloys. **Waste Management**, v. 22, 2002. p. 871-874.
44. ZHANG, P.; YOKOYAMA, T.; ITABASHI, O.; WAKUI, Y.; SUZUKI, T.M.; INOUE, K. Recovery of Metal Values from Spent Nickel–Metal Hydride Rechargeable Batteries. **Journal of Power Sources**, v.77, n.2, 1999. p.116-122.
45. ZHANG, P.; YOKOYAMA, T.; ITABASHI, O.; WAKUI, Y.; SUZUKI, T.M.; INOUE, K. **Hydrometallurgy**. v.50,n.1, 1998. p.61-75.
46. LAIN, M. Recycling of Lithium Ion Cells and Batteries. **Journal of Power Sources**. v.97, 2002. p.736-738.
47. ZHANG, P.; YOKOYAMA, T.; ITABASHI, O.; SUZUKI, T. M.; INOUE, K. Hydrometallurgical Process for Process for Recovery of Metal Values from Spent Lithium-ion Secondary Batteries. **Hydrometallurgy**, v.47, 1988. p.259-271.
48. CONTESTABLE, M., PANERO, S.; SCROSATI. B. A Laboratory Scale Lithium-Ion Battery Recycling Process. **Journal of Power Sources**, v.92, 2001. p.65-69.
49. BURRI, R.; WEBER, A. The Wimmis project. **Journal of Power Sources**, v.57, 1995. p. 31-35.

50. KREBS, A. Batrec Industry. In: 5th INTERNATIONAL BATTERY RECYCLING CONGRESS – BATTERY-RECYCLING '99. **Anais**. Deauville, França, 27-29 de setembro, 1999.
51. KREBS, A. Recycling of household batteries and heavy metal containing wastes In: REWAS '99: GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY. **Anais**. San Sebastain, Espanha, 5-9 de setembro de 1999. v II. p. 1109-1116.
52. WRONA, L.M. Pollution Prevention in the Steel Industry-Toward a Zero Waste Plant. **Iron and Steel Engineer**, v.74, n.7, 1997. p.9-63.
53. STROHMEIER, G.; BONESTELL, J.E. Steelworks Residues and the WAELE Kiln Treatment of Electric Arc Furnace Dust. **Iron and Steel Engineer**, v.73, n.4, 1996. p.87-90.
54. MCMANUS, C.J. Integrated Steel Producers Race the Recycling Clock. **Iron and Steel Engineer**, v.73, n.1, 1996. p.50-52.
55. TSUNAYAMA, N.; TAKEWAKI, M.; YASUKAWA, M. Production of Zinc Oxide for Zinc Smelting Process From EAF Dust at Shisaka Works. In: WORLD SYMPOSIUM ON METALLURGY AND ENVIRONMENTAL CONTROL, Anaheim, 1990. LEAD-ZINC'90. **Anais**. TMS, Warrendale, p.465-476.
56. KOLA, R. Processing of Steelworks Wastes. In: World SYMPOSIUM ON METALLURGY AND ENVIRONMENTAL CONTROL, Anaheim, 1990. LEAD-ZINC'90. **Anais**. TMS, Warrendale, p.453-464.
57. MACZEK, H.; KOLA, R. Recovery of Zinc and Lead From Electric-Furnace Steelmaking Dust at Berzelius. **Journal of Metals**, v.32, n.1, 1980. p.53-58.
58. JAMES, S.E. Recycling Lead Cadmium, as Well as Zinc, From EAF Dust. In: WORLD SYMPOSIUM ON METALLURGY AND ENVIRONMENTAL CONTROL, Anaheim, EUA, 1990. LEAD-ZINC'90. **Anais**. TMS, Warrendale, p.477-495.
59. FRÖHLICH, S.; SEWING, D. The BATENUS process for recycling mixed battery waste. **Journal of Power Sources**, v.57, 1995. p. 27-30.
60. LINDERMAN, W.; DOMBROWSKY, C.H.; SEWING, D.; MULLER, M.; ENGEL, S.; JOPPIEN, R. The BATENUS process for recycling battery waste. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON IMPURITY CONTROL AND DISPOSAL IN HYDROMETALLURGICAL PROCESSES. **Anais**. Toronto, Canadá, 21-24 de agosto de 1994. p. 197-204.
61. STEVENS, C.; WRIGHT, J.; Disposal of spent batteries. **Chemistry and Industry**, v. 5. Julho de 1980. p. 527-529.
62. LETSRECYCLE.COM Battery Recycling (Online). Disponível na Internet: <http://www.letsrecycle.com/legislation/batteries.htm> (out. 11, 2002).