

Remoção de metais pesados em resíduos sólidos: o caso das baterias de celular

Ronie Magno P. Souza

Núcleo de Valorização de Materiais Minerais/DEMET/UFOP
Campus Universitário - Cep 35400-000 - Ouro Preto - MG
E-mail: souzaop@yahoo.com.br

Versiane Alves Leão

Núcleo de Valorização de Materiais Minerais/DEMET/UFOP
Campus Universitário - Cep 35400-000 - Ouro Preto - MG
E-mail: versiane@demet.em.ufop.br

Pablo dos Santos Pina

Núcleo de Valorização de Materiais Minerais/DEMET/UFOP
Campus Universitário - Cep 35400-000 - Ouro Preto - MG
E-mail: pablopina@yahoo.com.br

Resumo

No presente trabalho, estudou-se a recuperação de níquel, cádmio e cobalto presentes em baterias recarregáveis, através de técnicas hidrometalúrgicas. Experimentos de lixiviação, realizados à temperatura de 25°C e com relação sólido/líquido de 1/10, mostraram que podem ser obtidos rendimentos de lixiviação acima de 90% para os metais desejados em 2h de ensaio e trabalhando-se com uma solução contendo ácido sulfúrico e ácido nítrico, nas respectivas concentrações de 2mol/L e 0,5mol/L. Em seguida, foi estudada a separação seletiva dos metais por extração por solventes. Nessa etapa, realizada a 25°C e com uma relação fase aquosa/fase orgânica de 1/1, estudou-se a influência do pH sobre a seletividade dos extratantes D2EHPA e CYANEX 272 na extração de cada metal em questão. Verificou-se que em pH 2,5, trabalhando-se com o extratante D2EHPA, consegue-se extrair 90% de cádmio, 10% de cobalto e não há extração de níquel. Para o extratante CYANEX 272, em pH 5,5, conseguem-se extrações acima de 95% do cádmio e do cobalto e, aproximadamente, 5% de extração de níquel. Portanto um esquema de separação envolveria o extratante D2EHPA para separar cádmio do níquel e do cobalto e, em seguida, o extratante CYANEX 272 seria usado para separar níquel e cobalto. Excelentes resultados foram obtidos mostrando a viabilidade do processo e da metodologia empregada.

Palavras-chave: Baterias Ni-Cd, Lixiviação, Extração por solventes. Metais pesados.

Abstract

This work sought to study cadmium, cobalt and nickel recovery from Ni-Cd batteries applying hydrometallurgical techniques. Leaching experiments were carried out at 25°C for a 1/10 solid/liquid ratio. It was shown that leaching kinetics is faster if an oxidant is applied: over 90% metals extraction could be achieved for 2mol/L and 0.5mol/L sulfuric and nitric acid respectively in 2 hours. Moreover the metals could be selectively separated by solvent extraction. It was studied the effect of pH on the extraction of the three metals using two different extractants (D2EHPA and CYANEX 272). The experiments were carried out at 25°C for a phase ratio (A/O) of 1. It was observed that loadings of 90% cadmium, 10% cobalt and 0% nickel could be obtained for D2EHPA at pH 2.5. Besides, CYANEX 272 uptakes 95% cadmium, 95% cobalt and 5% nickel at pH 5.5. Consequently D2EHPA can be applied to separate cadmium from cobalt and nickel. Following nickel and cobalt can be selectively obtained using CYANEX 272. The process proposed can be successfully applied to recovery heavy metals from Ni-Cd batteries.

Keywords: Ni-Cd batteries, leaching, solvent extraction, heavy metals.

1. Introdução

Recentemente, baterias recarregáveis têm sido empregadas de forma crescente em uma gama de aparelhos eletrônicos como, por exemplo, telefones celulares, computadores portáteis, filmadoras, entre outros. Os dois principais tipos de baterias utilizadas são as de níquel-cádmio e as de níquel-hidreto. Enquanto as primeiras são constituídas basicamente de ferro, cádmio, níquel e cobalto, as segundas são formadas por uma mistura de níquel metálico e óxido de níquel, além de uma liga de “misch metal” (liga de cério, lantânio e didímio).

Segundo estimativas do Ministério do Meio Ambiente, 11 toneladas de baterias eram descartadas anualmente no país (dados de 2001), mas, devido à presença de metais pesados em sua composição, sua disposição deve ser controlada. Dessa forma, resíduos contendo estes elementos devem ser acondicionados de forma segura ou receber algum outro destino industrial.

Tratando-se da separação de metais através de técnicas hidrometalúrgicas, os métodos que apresentam uma maior amplitude de aplicação são os processos de troca-iônica (IX) e extração por solventes (SX). A troca-iônica é indicada para o tratamento de soluções diluídas, uma vez que o agente orgânico é totalmente insolúvel em fase aquosa. Por outro lado, apesar de apresentar perdas apreciáveis em soluções diluídas, a extração por solventes aplica-se, universalmente, a sistemas mais concentrados, devido à sua alta seletividade, produzindo soluções concentradas que permitem a obtenção do metal com elevada pureza (Jackson, 1986).

Para a realização da etapa de extração por solventes, os metais devem estar disponíveis em uma solução aquosa normalmente ácida. A disponibilidade dos metais é possível através da lixiviação, técnica que visa à solubilização de metais, utilizando-se ácido ou base, sob agitação constante e temperatura controlada. O processo envolve dissolução do metal requerido na solução, geralmente carregando muitos outros metais também presentes no sólido para a solução.

A lixiviação de baterias Ni-Cd foi conduzida em meio sulfúrico por Nogueira e Margarido (2003). Em pH 1,0, foi possível lixiviar o cobalto e o cádmio, que estavam sob a forma de hidróxidos, e cerca de 33% do níquel (provavelmente a parcela que também se encontrava sob a forma de hidróxido). O restante do níquel não foi solubilizado, o que foi creditado ao seu estado metálico, confirmado por difração de raios X. A lixiviação do níquel foi possível quando conduzida na temperatura de 95°C, na qual a fase metálica se dissolveu num período de 4 horas. Gonçalves et al. (2001) também estudaram a lixiviação sulfúrica de baterias Ni-Cd e observaram que temperaturas na ordem de 90°C e concentração de ácido sulfúrico de até 3mol/L eram necessárias para a dissolução dos eletrodos. A cinética de dissolução do níquel metálico foi particularmente lenta, nessas condições experimentais.

O objetivo desse trabalho é apresentar resultados concretos obtidos experimentalmente para a recuperação dos metais presentes em baterias Ni-Cd e, a partir destes, mostrar a viabilidade dos processos hidrometalúrgicos de lixiviação e extração por solventes empregados. Dessa forma, propõe-se uma alternativa econômica e segura para minimizar os impactos ambientais provocados pelo descarte dessas baterias.

2. Metodologia utilizada

A metodologia empregada visou a submeter os eletrodos das baterias à lixiviação ácida e, a partir do licor obtido, realizar a etapa de extração por solventes.

2.1 Etapa de lixiviação ácida

Para a realização dos ensaios de lixiviação ácida em batelada e em escala de laboratório, foi montado (dentro de uma capela) um aparato constituído de: agitador mecânico em um reator com capacidade de 500mL. Para a secagem do resíduo foi utilizada uma estufa mantida a 50°C e, para a análise química do licor e do resíduo, foi utilizado o espectrofotômetro de absorção atômica *Perkin Elmer Analyst 100*.

Após o desmonte das baterias, seus eletrodos foram cortados em pequenos pedaços e submetidos à etapa de lixiviação. Cada ensaio continha entre 9,0 e 10,0g da amostra sólida, sendo que a relação sólido/líquido era de 1/10, mesma relação utilizada por Gonçalves et al. (2002). Os ensaios foram realizados a 25°C, com duração de 2h, 3h ou 4h, combinando-se soluções 2mol/L de ácido sulfúrico com diferentes concentrações de ácido nítrico, este último utilizado como agente oxidante. Os ensaios realizados estão apresentados na Tabela

Tabela 1 - Nomenclatura e significado dos ensaios realizados.

Ensaio	Ácido nítrico (mol/L)	Duração (horas)
0,5M-2h	0,5	2
1,0M-2h	1,0	2
1,5M-2h	1,5	2
0,5M-3h	0,5	3
1,0M-3h	1,0	3
1,5M-3h	1,5	3
0,5M-4h	0,5	4
1,0M-4h	1,0	4
1,5M-4h	1,5	4

1. A heterogeneidade das amostras não permitiu obter-se uma amostra representativa do sólido para análise antes dos ensaios de lixiviação. O percentual de extração foi calculado a partir das concentrações dos metais em solução e no resíduo da lixiviação.

2.2 Etapa de extração por solventes

Os extratantes utilizados foram D2EHPA ($C_{16}H_{34}-PO_2H$) e CYANEX 272 ($C_{12}H_{12}O_2-PO_2H$) diluídos em querosene. Os extratantes foram utilizados nas seguintes concentrações: 25% (v/v) para D2EHPA e 15% (v/v) para CYANEX 272.

Inicialmente, determinou-se o tempo ideal de agitação para o sistema, realizando-se ensaios individuais com soluções (1g/L) de $NiSO_4$, $CoCl_2$ e $CdSO_4$ com cada extratante - DEHPA (25%v/v) e CYANEX 272 (15% v/v) diluídos em querosene - na proporção volumétrica fase orgânica/fase aquosa (O/A) de 1/1. O pH foi controlado em cada experimento. Em seguida, realizaram-se ensaios para a seleção dos extratantes e otimização das condições de separação. Os ensaios foram feitos em temperatura ambiente (25°C).

Os extratantes e a querosene utilizados tinham qualidade comercial. Todos os outros reagentes eram P.A.

3. Resultados e discussão

3.1 Etapa de lixiviação ácida

A Figura 1 ilustra os resultados dos ensaios realizados em termos das concentrações dos ácidos e tempo de ensaio. Observa-se, sempre, uma extração acima de 90% de Cd, Ni e Fe para todas as condições experimentais, o que indica que o tempo de 2h é suficiente para a dissolução dos metais. A variabilidade das extrações de cobalto pode estar associada ao procedimento experimental.

Os resultados obtidos, após a análise química dos licores e resíduos pro-

venientes da lixiviação, apontaram a presença considerável de ferro nos eletrodos das baterias. O ferro está presente nos licores em concentrações que são da ordem de 7,5g/L. Essa presença de ferro no licor é um parâmetro muito importante em todo o processo, pois é um fator que prejudicará a etapa de extração por solventes. O íon Fe(II) é facilmente extraído pela fase orgânica em presença de oxigênio, se oxida a Fe(III), que envenena esta última pois sua reextração é de difícil condução. Em função disso, uma alternativa para a remoção do metal anteriormente à extração por solventes está em estudo.

De acordo com a literatura (Gonçalves et al., 2002), os componentes que estão na forma de hidróxido são lixiviados mais rapidamente em relação aos componentes metálicos, na ausência de agentes oxidantes. No caso das baterias estudadas, os metais cádmio, cobalto e ferro são encontrados sob a forma de hidróxido. Por outro lado, o níquel é encontrado sob a forma de hidróxido e também sob a forma metálica, possibilitando a estimativa de que sua lixiviação se processe, na ausência de oxidante, em duas etapas: uma primeira com o hidróxido de níquel sendo lixiviado rapidamente e uma segunda, com o níquel metálico

sendo lixiviado mais lentamente. Esse comportamento foi observado por Nogueira e Margarido (2003), que verificaram que a dissolução dos hidróxidos (cobalto, cádmio e parte do níquel) pôde ser realizada à temperatura ambiente e em soluções com pH1,0 (relação sólido/líquido 1:10), enquanto o níquel, na fase metálica, não se dissolveu. A não dissolução do metal foi confirmada via difração de raios X. Para a completa dissolução do níquel metálico, a concentração em ácido sulfúrico teve de ser elevada para 2,5mol/L; e a temperatura, para 90°C. Esses resultados evidenciam a necessidade do uso de agente oxidante para a melhora no rendimento do processo.

Gonçalves et al. (2002) estudaram os parâmetros da lixiviação de baterias Ni-Cd com ácido sulfúrico e sem a utilização de agente oxidante. Eles verificaram que a lixiviação é favorecida pela elevação da temperatura. Seus estudos mostraram que os parâmetros ótimos de lixiviação seriam: temperatura de 90°C, concentração de ácido sulfúrico de 3mol/L, relação sólido líquido de 1/10, tempo de lixiviação de 5 horas para eletrodos que possuem níquel metálico como suporte e de 3 horas para eletrodos desprovidos de níquel metálico. Esses resultados confirmam aqueles observados

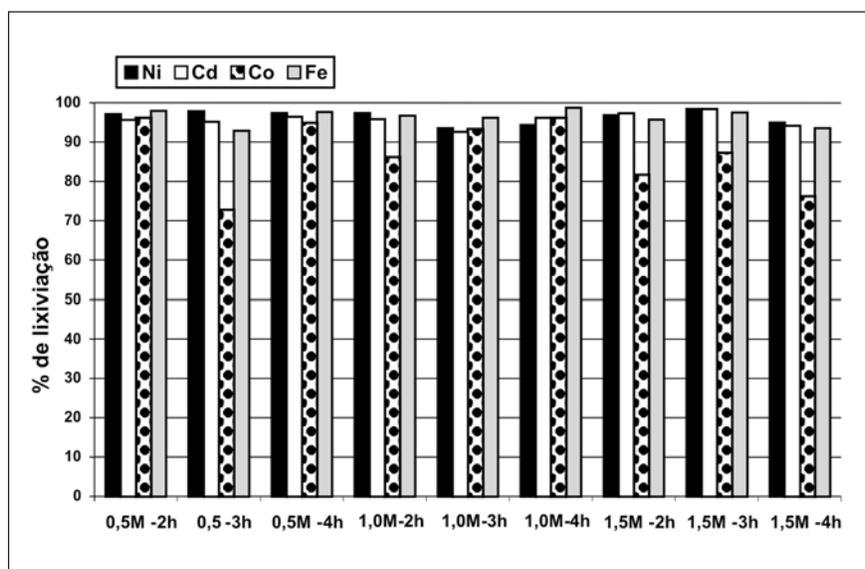


Figura 1 - Percentual de lixiviação de níquel, cádmio, cobalto e ferro em função do tempo de ensaio e da concentração de ácido nítrico na presença de 2mol/L de ácido sulfúrico. M: mol- HNO_3 /L.

por (Nogueira & Margarido, 2003). Portanto os dois trabalhos relatam que a lixiviação do níquel metálico é mais lenta, o que, provavelmente, se explica devido à ausência de um agente oxidante. Sem a presença deste, a oxidação do níquel fica a cargo do oxigênio do ar, o qual não apresenta boa solubilidade em água, principalmente em elevadas temperaturas.

No presente trabalho, o qual utilizou um oxidante forte (HNO₃), o níquel metálico não apresentou tal comportamento e, pelo contrário, obteve-se alta taxa de lixiviação. A presença de um agente oxidante possibilita acelerar o processo de lixiviação dos metais, tornando a operação mais rápida e econômica. Isso fica claro ao analisarmos os dados apresentados na literatura (Gonçalves et al., 2002 e Nogueira e Margarido, 2004), onde não se empregou um agente oxidante, que mostram uma operação mais lenta e com um maior consumo de ácido sulfúrico e de energia. Tais condições representam o encarecimento do processo. No presente trabalho, à temperatura ambiente, obtêm-se resultados semelhantes àqueles obtidos a 90°C, disponíveis na literatura, e com cinética mais rápida.

Tendo em vista os objetivos do estudo, bem como a viabilidade econômica do processo, a melhor opção corresponde aos resultados apresentados na Figura 1 que apresenta a lixiviação dos metais presentes nas baterias com uma solução com 2mol/L de ácido sulfúrico e 0,5mol/L de ácido nítrico, em 2h de ensaio. Os seguintes rendimentos de lixiviação foram obtidas: 97,13% de Ni, 95,64% de Cd, 96,14% de Co e 97,93% de Fe.

Quando se trata do processo de recuperação dos metais presentes nas baterias Ni-Cd, obtêm-se, nas condições experimentais do presente trabalho, um licor contendo 22g/L de Ni, 38g/L de Cd, 0,6g/L de Co e 8g/L de Fe. Comparou-se, mais uma vez, a efetividade da lixiviação ácida para a dissolução dos metais e sua baixa seletividade. De forma a poder-se separar os metais, abordar-se-á a extração por solventes desses metais no próximo item.

3.2 Etapa de extração por solventes

O licor resultante da lixiviação ácida contém os metais cobalto, níquel, cádmio e ferro. No presente trabalho, a separação dos três primeiros é estudada em soluções sintéticas com o objetivo de identificar os parâmetros principais para sua extração. Como o ferro é um veneno no processo, não foi considerado nessa etapa e sua remoção está sendo estudada no presente momento.

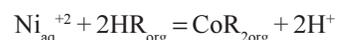
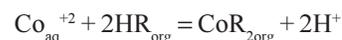
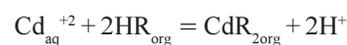
Após a realização dos primeiros ensaios, observou-se que a extração dos metais é mais rápida para o íon cobalto em relação ao níquel e cádmio para os dois extratantes (dados não disponibilizados no presente trabalho).

A Figura 2 apresenta a extração dos três metais em função do pH da solução.

Analisando-se a Figura 2, pode-se observar que, utilizando-se D2EHPA como extratante e trabalhando-se em uma faixa de pH que varia entre 2,0 e 3,0, obtém-se uma eficiente extração de Cd, mantendo-se Ni e Co em solução aquosa. Já com o uso de CYANEX 272, obtém-se a separação entre Ni e Co, trabalhando-se em uma faixa de pH entre 4,5 e 6,0.

Utilizando-se D2EHPA, os valores do pH_{0,5} (o pH no qual 50% do metal é

transferido para a fase orgânica) obtidos no presente trabalho são: 2,1 para o cádmio, 3,0 para o cobalto e 3,3 para o níquel, como observado na literatura (Nogueira & Delmas, 1999). Os valores do pH_{0,5} obtidos com CYANEX 272 mostram que é possível a separação de níquel do cádmio e do cobalto. Os valores do pH_{0,5} são, respectivamente, 4,4, 4,7 e 6,1, para cádmio, cobalto e níquel. Os resultados estão de acordo com aqueles apresentados pela literatura para os três metais (Nogueira & Delmas, 1999). Reddy et al. (2005) propõem o pH 5,7 para o carregamento do cobalto. O mecanismo de extração dos metais Cd, Co e Ni, através dos extratantes D2EHPA e CYANEX 272, ocorre segundo as equações:



onde: HR_{org} indica C₁₆H₃₄-PO₂H, no caso de D2EHPA e C₁₂H₁₂O₂-PO₂H, no caso de CYANEX 272.

Um complexo eletricamente neutro é formado devido à ligação eletrostática entre duas moléculas do extratante com o cátion do metal, liberando-se dois prótons. Devido a essa propriedade, D2EHPA e CYANEX 272 são considerados extratantes catiônicos.

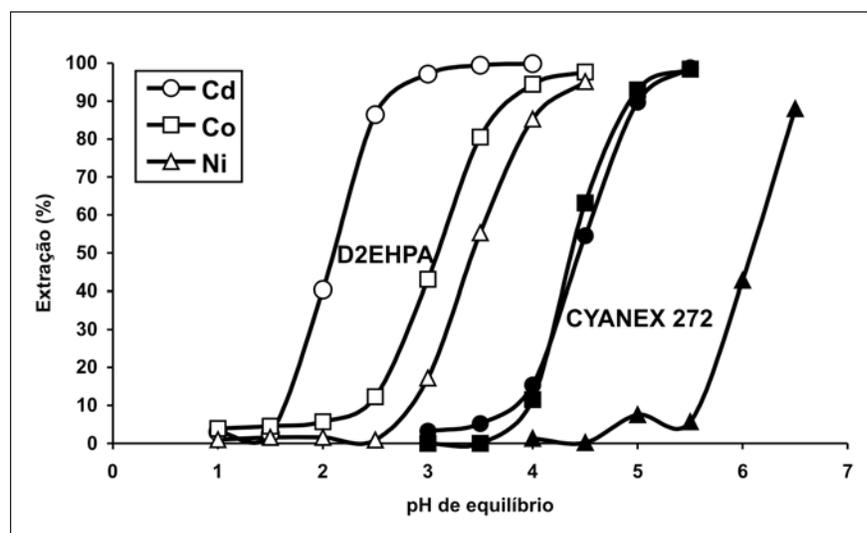


Figura 2 - Extração de cádmio, níquel e cobalto (1g/L, solução aquosa) em função do pH da solução para os extratantes D2EHPA (25% v/v) e CYANEX 272 (15% v/v); relação O/A = 1.

4. Conclusões

Esse trabalho demonstrou que é possível, a partir dos procedimentos propostos, a extração e a recuperação seletiva dos metais cádmio, níquel e cobalto presentes em baterias recarregáveis, através das técnicas hidrometalúrgicas de lixiviação ácida e extração por solventes. Propõe-se um esquema de recuperação dos metais, o qual envolve uma etapa de lixiviação ácida com uma solução com 2mol/L de ácido sulfúrico e 0,5mol/L de ácido nítrico, durante 2 horas de agitação em temperatura ambiente; e uma etapa de extração por solventes, a qual envolve o uso de D2EHPA, para separar cádmio de níquel e cobalto e, em seguida, os dois últimos seriam separados com o uso de CYANEX 272. A metodologia apresentada mostra-se eficaz no tratamento de resíduos sólidos gerados pelo descarte de baterias e representa uma alternativa segura e de interesse econômico para o tratamento desses resíduos.

5. Agradecimentos

Esse trabalho foi financiado com recursos do projeto NVMM (Universidade Federal de Ouro Preto, Universidade de Liège, Fundação Gorciex). O programa PIBIC-CNPq financiou a bolsa concedida a R. M. P. Souza.

6. Referências bibliográficas

- ESPINOSA, D. C. R., TENÓRIO, J. A. S. Estudo da reciclagem de baterias Ni-Cd por destilação à vácuo do Cd. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 56. 2001. Belo Horizonte. *Anais...* Belo Horizonte: ABM CD ROM.
- FRENAY, J., FERON, S. Domestic battery recycling. In: Western Europe, INT. SYMP. RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, 2. 1990.
- GONÇALVES, C. K. ESPINOSA, D. C. R. TENORIO, J. A. S. Efeito dos parâmetros de lixiviação no processamento hidrometalúrgico de baterias Ni-Cd. In:

SEMINÁRIO DE METAIS NÃO FERROSOS, 10. 2002. São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABM, 2002, p.149-159.

GUPTA, B., DEEP, A., MALIK, P. Extraction and recovery of cadmium using CYANEX 923. *Hydrometallurgy*, 61, p.65-71, 2001.

JACKSON, E. *Hydrometallurgical Extraction and Reclamation*. New York: John Wiley & Sons, 1986. 266p.

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

NOGUEIRA, C. A., MARGARIDO, F. Leaching behavior of electrode materials of spent nickel-cadmium batteries in sulphuric acid media. *Hydrometallurgy*, 72, p.111-118, 2004.

THAKUR, N. V., MISHRA, S. L. Separation of Co, Ni and Cu by solvent extraction using di-(2-ethylhexyl) phosphonic acid, PC 88A. *Hydrometallurgy*, 48, p.277-289. 1998.

Artigo recebido em 23/06/2005 e
aprovado em 05/08/2005

REM - Revista Escola de Minas 70 anos divulgando CIÊNCIA.

REM: a mais antiga revista técnico-científica do setor mineiro-metalúrgico.

www.rem.com.br
