



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

**MARIA CLEBIANA DA SILVA PEIXOTO**

**ANÁLISE DOS PROBLEMAS AMBIENTAIS**  
**DECORRENTES DO USO DE PILHAS E BATERIAS E**  
**DESENVOLVIMENTO DE UMA ROTA PROCESSUAL**  
**PARA TRATAMENTO DAS BATERIAS Ni-Cd.**

**FORTALEZA – CEARÁ**

**2011**

**MARIA CLEBIANA DA SILVA PEIXOTO**

**ANÁLISE DOS PROBLEMAS AMBIENTAIS  
DECORRENTES DO USO DE PILHAS E BATERIAS E  
DESENVOLVIMENTO DE UMA ROTA PROCESSUAL  
PARA TRATAMENTO DAS BATERIAS Ni-Cd.**

Tese submetida à coordenação do Curso de Pós - Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Saneamento Ambiental.

Orientadores: Dr. Francisco Suetônio Bastos Mota.  
Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

**FORTALEZA – CEARÁ**

**2011**

MARIA CLEBIANA DA SILVA PEIXOTO

**ANÁLISE DOS PROBLEMAS AMBIENTAIS  
DECORRENTES DO USO DE PILHAS E BATERIAS E  
DESENVOLVIMENTO DE UMA ROTA PROCESSUAL  
PARA TRATAMENTO DAS BATERIAS Ni-Cd.**

Tese submetida à coordenação do Curso de Pós - Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Saneamento Ambiental.

Orientadores: Dr. Francisco Suetônio Bastos Mota.  
Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Aprovada em 07/04/2011.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Francisco Suetônio Bastos Mota. (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará-UFC.

---

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento. (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará-UFC.

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marisete Dantas de Aquino.  
Universidade Federal do Ceará-UFC.

---

Prof. Dr. Carlos Emanuel de Carvalho Magalhães.  
Universidade Estadual do Ceará-UECE.

---

Prof<sup>a</sup>. Pós-Dr<sup>a</sup>. Nágila Rejane Alencar Julião Cabral.  
Instituto Federal do Ceará – IFCE.

## DEDICATÓRIA

---

*in memoriam dos meus primos-irmãos:*

*Clébio - 2007.*

*Gerlando - 2010.*

*Edinildo - 2010.*

## AGRADECIMENTOS

---

*A conclusão dessa pesquisa faz de mim uma pessoa mais completa e realizada. Seguramente muitos foram os obstáculos. No início, era difícil visualizar a finalização dessa pesquisa, o caminho a seguir ainda era desconhecido. Cada palavra, cada frase escrita, cada discussão, cada resultado obtido, fazem parte de um processo de construção efetiva desta pesquisa. Quando penso nas dificuldades vindas ao longo do caminho, lembro das pessoas que estiveram comigo, cada uma deixando sua marca, sua contribuição, a vocês toda minha gratidão:*

**友** *A Deus, que me deu forças para conseguir realizar mais este sonho.*

**友** *Aos meus pais, Eduardo e Zenaide, pelo amor que me dedicaram, pelo apoio incondicional em todos os momentos.*

**友** *À minha querida irmã, Cleviana, pela delicadeza e presteza com que sempre atendeu aos meus pedidos (e não foram poucos) e a toda minha família.*

**友** *Ao Esio,, meu porto seguro, conselheiro de horas oportunas e sustentáculo em vários momentos. Muito obrigada pela torcida, pela confiança depositada, pela pronta disponibilidade em ouvir, incentivar, pelos momentos de descontração que aliviaram o peso da responsabilidade e por compreender minha ausência por, muitas vezes, pela priorização a esta pesquisa.*

**友** *A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Marisete, pelo apoio psicológico em momentos críticos, pela amizade que me faz admirá-la e respeitá-la cada dia mais.*

**友** *Ao Prof. Dr. Francisco Suetônio Bastos Mota, pela orientação, pelas contribuições sempre pertinentes, oportunas e cruciais para realização desta pesquisa, pelo extraordinário ser humano e competente professor.*

**友** *Ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento, pela orientação, acolhida, paciência, incentivo e confiança (que espero ter correspondido).*

- 友** A Arthur Sanzio, pela colaboração na aquisição das preciosas pilhas.
- 友** Aos pesquisadores Ana, Rosilda e Eduardo (IEN - UFRJ), pela ajuda inestimável no fornecimento dos extratores.
- 友** À Emmanuelle (Manu), pela amizade fraterna e cooperação na obtenção dos difratômetros.
- 友** A Francisco Cláudio, sempre solícito, cortês, pela colaboração nas análises.
- 友** A todos os professores que passaram pela minha vida escolar e acadêmica, por todos seus ensinamentos e, principalmente, àqueles que, com paixão, mostraram-me o poder do conhecimento.
- 友** A todos meus alunos e amigos do Doutorado, do IFCE, do Curso de Engenharia Química e de Matérias, do Curso de Cultura, do laboratório LAT e LABOSAN, aqueles que mesmo distantes nunca deixaram de estar presentes; não cito nomes, pois acredito que seria necessário mais do que as páginas desta Tese para citá-los... Mas sem dúvida tornaram os meus dias de trabalho bem mais agradável e me ensinaram que não se pode ser feliz sozinha.
- 友** Ao Programa de Pós – Graduação em Engenharia Civil – Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela oportunidade de obtenção do grau de Doutor.
- 友** À Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade de formação acadêmica.
- 友** A todos que, de uma forma ou de outra contribuíram para o meu crescimento profissional e pessoal, tornando possível a concretização desta pesquisa.
- 友** À CAPES, pelo auxílio financeiro durante a execução deste projeto.

*Esta pesquisa, certamente, tem um pouco de cada um de vocês.*

**MUITO OBRIGADA!!!!**

*"Nada lhe posso dar que já não exista em você mesmo.  
Não posso abrir-lhe outro  
mundo de imagens... Nada lhe posso dar a não ser a  
oportunidade, o impulso, a  
chave... Ajudarei-o tornar visível o seu próprio mundo e isso é  
tudo (Hermann Hesse)".*

## SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	viii
<b><u>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</u></b> .....	01
<b><u>CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS</u></b> .....	05
<b><u>CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u></b> .....	07
3.1 – PILHAS.....	08
3.2 – PRODUÇÃO MUNDIAL.....	17
3.3 – A QUESTÃO AMBIENTAL DO DESCARTE .....	19
3.4 – GERENCIAMENTO.....	24
3.5 – A NECESSIDADE DE RECICLAGEM.....	29
3.6 – MÉTODOS DE RECICLAGEM.....	31
3.7 – PROCESSAMENTO DE BATERIAS DE Ni – Cd.....	34
<b><u>CAPÍTULO 4 - MATERIAL E MÉTODOS</u></b> .....	41
4.1 – ANÁLISE DOS PROBLEMAS AMBIENTAIS DECORRENTES DO USO DE PILHAS E BATERIAS.....	42
4.2 – PROCESSO DE RECICLAGEM PARA BATERIAS DE Ni-Cd.....	43
4.2.1) MATERIAL.....	46
4.2.2) EQUIPAMENTOS.....	47
4.2.3) MÉTODOS.....	48
4.2.3.1) Caracterização das baterias.....	48
4.2.3.2) Etapa de Lixiviação.....	51
4.2.3.3) Etapa de Extração.....	64



<b><u>CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES</u></b> .....	66
5.1 – ANÁLISE DOS PROBLEMAS AMBIENTAIS.....	67
5.1.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE A LEGISLAÇÃO BRASILEIRA .....	67
5.1.2 ORIENTAÇÕES DADAS POR REVENDEDORES.....	76
5.1.3 PROVIDÊNCIAS ADOTADAS PELOS FABRICANTES .....	78
5.2 – <i>PROCESSO DE RECICLAGEM PARA BATERIAS DE Ni-Cd</i> .....	82
5.2.1) CARACTERIZAÇÃO DAS BATERIAS.....	83
5.2.1.1) Caracterização Manual.....	83
5.2.1.2) Análise por Fluorescência de Raios X (FRX).....	88
5.2.1.3) Análise por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA).....	92
5.2.1.4) Análise Morfológica por MEV- EDS.....	93
5.2.1.5) Estudo Estrutural por Difração de Raios X (DRX).....	96
5.2.1.6) Distribuição Granulométrica.....	99
5.2.1.7) Determinação da Área Específica.....	100
5.2.1.8) Ensaio Termogravimétrico.....	100
5.2.2) ETAPA DE LIXIVIAÇÃO.....	103
5.2.2.1) Ensaio Preliminares.....	104
5.2.2.2) Planejamento Fatorial .....	110
5.2.2.3) Modelagem Fatorial .....	126
5.2.3) ETAPA DE EXTRAÇÃO.....	140
5.2.3.1) Ensaio Preliminares.....	140
5.2.3.2) Parâmetros de Extração.....	140
5.2.3.3) Fluxograma.....	147
<b><u>CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES</u></b> .....	150
<b><u>CAPÍTULO 7 – RECOMENDAÇÕES</u></b> .....	157
<b><u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u></b> .....	159
<b><i>ANEXO A – Procedimento para análise dos difratômetros</i></b> .....	170
<b><i>APÊNDICE A – Relação dos participantes da pesquisa</i></b> .....	173
<b><i>APÊNDICE B – Questionário</i></b> .....	175
<b><i>APÊNDICE C – Dados da etapa de extração</i></b> .....	176

## RESUMO

---

Com o objetivo de analisar os problemas ambientais decorrentes do uso de pilhas e baterias, foi examinada a legislação brasileira sobre o assunto e investigadas quais as providências adotadas por revendedores e fabricantes ao fim de vida útil destes produtos. Constatou-se que para a materialização dessa legislação torna-se urgente uma fiscalização efetiva, assim como uma campanha de conscientização coletiva do problema. Constatou-se que a única estrutura de coleta existente, ainda que deficiente, está direcionada às baterias de telefones celulares, para os demais tipos utilizados em equipamentos diversos, foi constatado que não há uma real estrutura de coleta. Visando elaborar uma possível rota para tratamento das baterias de Ni-Cd, foi feita sua caracterização. Para isso, inicialmente, algumas baterias foram desmontadas manualmente para a separação de seus componentes internos e entendimento de sua construção. Os constituintes destas baterias foram caracterizados por análise química por fluorescência, absorção atômica, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varreduras com análise de micro-regiões, análise granulométrica, análise de área específica e análise termogravimétrica. Usando a modelagem fatorial da etapa de lixiviação, foram definidos os parâmetros ótimos para lixiviação dos eletrodos destas baterias, a saber: 14,5 mL/g, 6,2 mol/L e 80,5 °C, que resultam em 98% de rendimento. Com base na determinação dos parâmetros de extração, foi possível propor um esquema inicial para separação dos metais de interesse concernente à bateria Ni-Cd.

Palavras Chaves: baterias, reciclagem, resíduos.

## ABSTRACT

---

Aiming to analyze the environmental problems caused by use of batteries, we examined the Brazilian legislation on the matter and investigate what actions taken by retailers and manufacturers to the end of life of these products. It was found that for the materialization of this legislation is urgently needed effective monitoring, as well as a campaign of collective awareness of the problem. It was found that the only existing collection structure, although weak, is directed to the batteries of mobile phones, for the other types used in various equipment, it was noted that there is a real collection structure. Aiming at establishing a possible route for treatment of Ni-Cd, was it characterization. Therefore, initially, some batteries were dismantled by hand for the separation of internal components and understanding of its construction. The constituents of these batteries were characterized by chemical analysis by fluorescence, atomic absorption, X-ray diffraction, scanning electron microscopy with analysis of micro-regions, sieve analysis, specific area of analysis and thermogravimetric analysis. Using the factorial modeling of the leaching process has been defined the optimal parameters for leaching of the electrodes of these batteries, as follows: 14.5 mL/g, 6.2 mol/L and 80.5 °C, resulting in 98% yield. Based on the determination of the parameters of extraction, it was possible to propose an initial scheme for the separation of the metals of interest concerning the Ni-Cd battery.

Keywords: batteries, recycling, waste.

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 3.1: Estrutura da Bateria de Ni-Cd.....	11
Figura 3.2: Processos eletroquímicos numa célula secundária de níquel-cádmio....	13
Figura 3.3: Bateria de níquel-cádmio do tipo prismático.....	14
Figura 3.4: Associações de baterias de níquel-cádmio.....	14
Figura 3.5: Bateria de níquel-cádmio do tipo botão.....	15
Figura 3.6: Fases de montagem de uma célula selada cilíndrica.....	15
Figura 4.1: Fluxograma das atividades e dos ensaios adotados no desenvolvimento do processo proposto para a reciclagem de baterias Ni-Cd.....	44
Figura 4.2: Processo de desmontagem.....	49
Figura 4.3: Representação geométrica do planejamento fatorial $2^3$ .....	53
Figura 4.4: Pesquisa do ótimo da função-objetivo.....	59
Figura 4.5: Representação gráfica do planejamento composto central.....	63
Figura 4.6: Esquema da montagem utilizada nos ensaios desta etapa.....	65
Figura 5.1: Baterias de Ni-Cd utilizadas nesta pesquisa.....	82
Figura 5.2: Principais componentes das baterias analisadas.....	83
Figura 5.3: Principais componentes das pilhas .....	85
Figura 5.4: Componentes da bateria 1.....	85
Figura 5.5: Desmantelamento das pilhas de formato botão.....	86
Figura 5.6: Desmantelamento das pilhas de formato cilíndrico.....	86
Figura 5.7: Esquema das camadas constituintes das pilhas cilíndricas.....	87
Figura 5.8: Principais constituintes dos invólucros metálicos.....	88
Figura 5.9: Principais constituintes da placa suporte da pasta preta.....	89
Figura 5.10: Principais constituintes da placa suporte da pasta cinza.....	89

Figura 5.11: Imagem da pasta do eletrodo positivo obtido através do MEV.....	93
Figura 5.12: Imagem da pasta do eletrodo negativo obtida através do MEV.....	93
Figura 5.13: EDS da pasta do eletrodo negativo.....	94
Figura 5.14: EDS da pasta do eletrodo positivo.....	95
Figura 5.15: Espectro de difração de raios-X do eletrodo negativo.....	96
Figura 5.16: Espectro de difração de raios-X do eletrodo positivo.....	97
Figura 5.17: Curva granulométrica dos eletrodos da bateria de Ni-Cd.....	99
Figura 5.18: TG para Cátodo.....	101
Figura 5.19: TG para Ânodo.....	102
Figura 5.20: Estudo Cinético para o material cátodo (condições de estudo T= 30 °C; C= 3M; L/S= variado).....	106
Figura 5.21: Estudo Cinético para o material cátodo (condições de estudo T= 30 °C; C= variado L/S= 10/1).....	106
Figura 5.22: Estudo Cinético para o material cátodo (condições de estudo T= variado; C= 5M; L/S= 10/1).....	107
Figura 5.23: Estudo Cinético para o material ânodo (condições de estudo T= 30 °C; C= 3M; L/S= variado).....	108
Figura 5.24: Estudo Cinético o material ânodo (condições de estudo T= 30 °C; C= variado L/S= 10/1).....	108
Figura 5.25: Estudo Cinético para o material ânodo (condições de estudo T= variado; C= 5M; L/S= 10/1).....	109
Figura 5.26: Gráficos dos Fatores do planejamento inicial para MC.....	112
Figura 5.27: Representação gráfica para planejamento inicial 2 <sup>3</sup> para MC.....	114
Figura 5.28: Gráfico de probabilidade normal para planejamento inicial MC.....	116
Figura 5.29: Gráfico de Pareto para planejamento inicial do MC.....	117
Figura 5.30: Gráficos dos Fatores do primeiro planejamento para MA.....	121
Figura 5.31: Representação gráfica para planejamento inicial 2 <sup>3</sup> para MA.....	122

Figura 5.32: Gráfico de probabilidade normal para planejamento inicial MA.....	124
Figura 5.33: Gráfico de Pareto para planejamento inicial MA.....	124
Figura 5.34: Ensaio para pesquisa do ótimo.....	127
Figura 5.35: Gráficos dos fatores para o novo planejamento do MC.....	132
Figura 5.36: Representação gráfica para novo planejamento $2^3$ MC.....	133
Figura 5.37: Gráfico de probabilidade normal para novo planejamento MC.....	135
Figura 5.38: Gráfico de Pareto para novo planejamento MC.....	135
Figura 5.39: Comparação entre os resultados.....	139
Figura 5.40: Percentagem de extração (%E) em função do tempo de contato para os três metais com o Cyanex (linha tracejada) e o DEPHA (linha contínua) na condição de pH = 2,0 e relação FO/FA 1/1.....	140
Figura 5.41: Percentagens de extração em função do pH para o DEPHA nas condições: Fase aquosa (FA): 2,3 g/L de Ni; 2,0 g/L de Cd; 0,04 g/L de Co; Fase orgânica (FO): 30% v/v; FA/FO: 1/1; tempo de contato de 20 min.....	140
Figura 5.42: Percentagens de extração em função do pH para o Cyanex nas condições: Fase aquosa (FA): 2,3 g/L de Ni; 2,0 g/L de Cd; 0,04 g/L de Co; Fase orgânica (FO): 30% v/v; FA/FO: 1/1; tempo de contato de 20 min.....	140
Figura 5.43: Coeficiente de distribuição em função do pH para os três metais com o DEPHA nas condições: Fase aquosa (FA): 2,3 g/L de Ni; 2,0 g/L de Cd; 0,04 g/L de Co; Fase orgânica (FO): 30% v/v; FA/FO: 1/1; tempo de contato de 20 min.....	144
Figura 5.44: Coeficiente de distribuição em função do pH para os três metais com o Cyanex nas condições: Fase aquosa (FA): 2,3 g/L de Ni; 2,0 g/L de Cd; 0,04 g/L de Co; Fase orgânica (FO): 30% v/v; FA/FO: 1/1; tempo de contato de 20 min.....	144
Figura 5.45: Estrutura dos extratores utilizados.....	145
Figura 5.46: Fatores de separação em função do pH para o extrator DEPHA nas condições: Fase aquosa (FA): 2,3 g/L de Ni; 2,0 g/L de Cd; 0,04 g/L de Co; Fase orgânica (FO): 30% v/v; FA/FO: 1/1; tempo de contato de 20 min.....	146
Figura 5.47: Fatores de separação em função do pH para o extrator Cyanex nas condições: Fase aquosa (FA): 2,3 g/L de Ni; 2,0 g/L de Cd; 0,04 g/L de Co; Fase orgânica (FO): 30% v/v; FA/FO: 1/1; tempo de contato de 20 min.....	146
Figura 5.48: Fluxograma do processo proposto para a separação dos metais (linha tracejada= fase aquosa; linha contínua = fase orgânica).....	148

## LISTA DE TABELAS

---

Tabela 3.1: Tipos de pilhas e baterias mais consumidas no Brasil.....	10
Tabela 3.2: Produtos misturados aos resíduos sólidos urbanos que contêm Hg.....	20
Tabela 3.3: Percentagem dos principais componentes das pilhas (% em peso*).....	21
Tabela 3.4: Efeitos nocivos dos metais presentes nas pilhas e baterias.....	23
Tabela 3.5: Principais métodos de reciclagem de pilhas/baterias no mundo.....	33
Tabela 3.6: Algumas empresas que fazem à reciclagem de baterias de Ni-Cd.....	36
Tabela 4.1: Sinais para os efeitos no planejamento $2^3$ .....	54
Tabela 4.2: Anova de um experimento fatorial.....	57
Tabela 4.3: Análise de variância de superfície de resposta.....	62
Tabela 5.1: Componentes das baterias caracterizadas .....	82
Tabela 5.2: Componentes das pilhas.....	83
Tabela 5.3: Análise química realizada por Fluorescência de Raios-X da pasta dos eletrodos das baterias.....	89
Tabela: 5.4: Teor de níquel e cádmio.....	99
Tabela 5.5: Áreas específicas do material dos eletrodos.....	99
Tabela 5.6: Ensaio de lixiviação preliminares de eletrodos.....	103
Tabela 5.7: Níveis dos fatores para planejamento fatorial inicial.....	109
Tabela 5.8: Plano fatorial inicial $2^3$ para material catódico.....	110
Tabela 5.9: Efeitos calculados para o primeiro planejamento fatorial $2^3$ para MC...	114
Tabela 5.10: Análise de variância no plano fatorial inicial para material catódico...	117
Tabela 5.11: Análise de variância do modelo para o planejamento inicial do MC...	118
Tabela 5.12: Plano fatorial inicial $2^3$ para material anódico.....	119
Tabela 5.13: Efeitos calculados para o primeiro planejamento fatorial $2^3$ MA.....	122

Tabela 5.14: Análise de variância no plano fatorial inicial para MA.....	124
Tabela 5.15: Valores dos fatores codificados e das variáveis naturais.....	126
Tabela 5.16: Níveis dos fatores para novo programa fatorial.....	129
Tabela 5.17: Novo plano fatorial final $2^3$ para material catódico.....	130
Tabela 5.18: Efeitos calculados para novo planejamento $2^3$ MC.....	133
Tabela 5.19: Análise de variância para o novo planejamento para MC.....	135
Tabela 5.20: Análise de variância do novo modelo para material catódico.....	136
Tabela: 5.21: Plano composto central para material catódico.....	137
Tabela 5.22: Valores de $pH_{1/2}$ e respectivas diferenças $pH_{1/2}$ .....	146



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

ABINEE	Associação Brasileira da Indústria Eletroeletrônica
ABS	Absorção Atômica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AE	Área específica
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
COMLURB	Companhia Municipal de Limpeza Urbana
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTF	Cadastro Técnico Federal
DRX	Difração de Raios X
EAA	Espectrometria de Absorção Atômica
Eq.	Equação
FRX	Fluorescência de Raio X
GRAN	Granulométrica
MA	Material Anódico
MC	Material Catódico
MEV - EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura com Dispersão de Energia
PAPA-PILHAS	Programa Real de Reciclagem de Pilhas e Baterias
PNSB	Pesquisa Nacional de Saneamento Básico
RMC	Rendimento do Material Catódico
S.Q.A.M.M.A	Secretaria de Qualidade Ambiental do Ministério do Meio Ambiente
TG	Termogravimétrica

# INTRODUÇÃO

---

---

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O avanço alarmante da tecnologia tem aumentado de forma drástica a demanda por equipamentos portáteis movidos a pilhas ou baterias, proporcionando conforto e bem-estar à sociedade. Além dos benefícios, o avanço tecnológico traz uma ameaça ambiental, as pilhas e baterias, apesar do aspecto inofensivo são, hoje, um grave problema ambiental.

Na fabricação desses dispositivos são utilizados metais altamente tóxicos. A falta de informação a respeito da periculosidade de pilhas e baterias induz a população, na maioria das vezes, guardar em dispensas junto com alimentos e remédios, lançar em rios, terrenos ou no lixo. Cerca de 1% do lixo urbano é constituído por resíduos sólidos urbanos contendo elementos tóxicos (IPT, 1995).

Esses dispositivos, quando descartados de maneira irresponsável, representam uma ameaça potencial à saúde humana e ao meio ambiente, devido à propriedade de bioacumulação dos metais pesados através da cadeia alimentar, conforme descrito na literatura (BAIRD, 1995; DUART, 1998; MCMICHAEL; HENDERSON, 1998; MARTINS, 2000; PEIXOTO; MOTA, 2009).

De acordo com Filho (2009), cerca de 54,8% dos resíduos sólidos urbanos coletados no Brasil é destinado aos aterros sanitários e quase metade do lixo coletado nas cidades brasileiras, 45,2%, ainda não recebe uma destinação final adequada (20% é encaminhado aos aterros controlados e 25,2% é destinado aos lixões).

No Brasil, tem havido preocupação crescente com os riscos sanitários e ambientais decorrentes do uso, cada vez mais intenso, de pilhas e baterias. Anualmente, no país, são produzidos cerca de 800 milhões de pilhas, ou seja, cerca de 6 unidades por habitante e ainda, existem as pilhas contrabandeadas, cuja participação no mercado é impossível de ser prevista (SINIBALDI, 2000; SCHARF, 2000; SOUSA *et al.*, 2008).

Outro fator agravante desta situação está relacionado aos riscos do descarte indevido das baterias utilizadas em aparelhos de telefonia, classificados como lixo perigoso pela ABNT, que tem tido um aumento vertiginoso. Somente no primeiro trimestre de 2005 foram vendidos 180,6 milhões de aparelhos celulares em todo o mundo. É quase a população brasileira composta por mais de 183 milhões de pessoas (ANATEL, 2005; REVISTA VEJA, 2005).

A cada novo lançamento, os aparelhos celulares são substituídos, trocados muitas vezes por uma nova geração de tecnologia e em alguns casos com preços menores que o aparelho antigo. Ícone da modernidade, o telefone celular revolucionou a comunicação pessoal, mas criou um problema ecológico. Segundo as entidades de defesa do meio ambiente, são produzidas mais de três mil toneladas de celulares por ano, no Brasil. Como a previsão de obsolescência é de, em média, um ano e meio, as três mil toneladas poderão ser jogadas no lixo (MOURÃO, 2004).

A disposição final adequada das pilhas e baterias representa um desafio para a indústria, para os pesquisadores, ambientalista e para a humanidade, mas a solução para esta questão esbarra sempre na viabilidade econômica, ou pelo fato da reciclagem destes resíduos ainda não ser economicamente competitiva, comparada à destinação em lixões, por exemplo, ou pelo fato da construção de aterros classe I, cujas instalações implicam em altos investimentos por parte das empresas geradoras dos resíduos (WIAUX, 2005).

A prática usual do lançamento desses resíduos em lixões é, no mínimo, irresponsável, fato extremamente grave. A alternativa da incineração também não é apropriada, por contribuir para a poluição atmosférica devido à liberação de poluentes para o ambiente. A reciclagem apresenta-se, então, como uma solução promissora para esta questão ambiental.

A reciclagem é a maneira de reduzir os custos, necessariamente, dos resíduos de materiais descartados. Trata-se de uma prática ambientalmente adequada por evitar, por exemplo, a disposição de metais pesados constituintes das pilhas e baterias, extremamente deletérios ao ambiente.

Lamentavelmente, esta questão é pouco discutida, mas carece de um debate científico e ambiental, para que sejam providenciadas as medidas necessárias para um gerenciamento final seguro. No Brasil, o alerta para esta questão ainda é brando. As pesquisas voltadas para a reciclagem destes resíduos, até então, estão no estado embrionário, havendo apenas uma empresa no país que trata desta questão (Suzaquim, localizada em São Paulo).

Referência de produto tecnológico, a pilha/bateria proporcionou conforto e bem-estar à sociedade, por tornar possível o uso de equipamentos portáteis, porém esta nova tecnologia trouxe consigo novas questões ambientais e sanitárias a serem estudadas, o que fazer com ela após seu consumo. Desta forma, ignorando os riscos inerentes, por falta de uma conscientização coletiva ambiental, estes dispositivos são descartados no meio ambiente como um lixo qualquer.

Dentro deste escopo, a motivação do presente trabalho foi analisar os problemas ambientais decorrentes do uso de pilhas e baterias, no tocante às providências que vêm sendo tomadas, por revendedores e fabricantes quanto ao ciclo de vida destes dispositivos, bem como análise da legislação brasileira sobre o assunto. E ainda apresentar resultados concretos obtidos experimentalmente para o desenvolvimento de uma rota de processamento para as baterias de Ni-Cd.

Pela legislação brasileira, as baterias Ni-Cd não podem ser dispostas juntamente com o lixo doméstico, dada à elevada periculosidade dos metais constituintes, motivo principal da edição de leis ambientais. Uma solução para a disposição destas baterias é a reciclagem. No Brasil, ainda se estudam alternativas para o tratamento deste tipo de bateria.

Até o momento, não foi possível o desenvolvimento de um processo economicamente viável e ambientalmente saudável para reciclagem deste tipo de resíduo (JORGE; DENISE 2008). Como forma de estimular estudos nesta área, esta pesquisa se propôs ao estudo de uma rota processual especificamente para a bateria Ni - Cd, visando à melhoria do processamento deste resíduo potencialmente perigoso para o meio ambiente.

# OBJETIVOS

---

---

## CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

### **2.1 Objetivo Geral**

A partir da análise dos problemas ambientais decorrentes do uso de pilhas e baterias, propor um processo para a reciclagem de baterias de Ni-Cd, mediante a lixiviação seguida da etapa de extração por solventes.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- a) Analisar os problemas ambientais decorrentes do uso de pilhas e baterias no Brasil, no que tange ao levantamento da legislação e das providências adotadas por fabricantes e revendedores para atenuação dos problemas ambientais decorrentes.
- b) Realizar a caracterização das baterias de Ni-Cd, utilizando os seguintes métodos: Análise por fluorescência de raios X (FRX); Análise por absorção atômica (ABS); Microscopia eletrônica de varredura (MEV); Difração de raios X (DRX); Análise granulométrica (GRAN); Análise de área específica (AE); Análise termogravimétrica (TG).
- c) Desenvolver a modelagem da etapa de lixiviação por meio da análise estatística de experimento fatorial com uso de softwares estatísticos.
- d) Efetuar análise da etapa de extração por solvente, identificando os parâmetros principais para a separação dos metais contituíntes da bateria de Ni-Cd com o uso de solventes seletivos.

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

---



## CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A fundamentação de um trabalho científico requer o conhecimento de uma vasta gama de informações de cunho teórico, bem como, dos avanços e descobertas que consolidam o desenvolvimento da respectiva área. Neste capítulo se apresentam os resultados do levantamento bibliográfico sobre os estudos relacionados com os principais tipos de pilhas e baterias existentes no mercado nacional, bem como a produção mundial, a questão ambiental do descarte, a necessidade e os métodos de reciclagem destes dispositivos, e breves descrições de trabalhos publicados na literatura sobre o processamento de baterias Ni-Cd.

### **3.1 Pilhas**

A pilha é uma mini-usina portátil que transforma energia química em elétrica, composta de eletrólitos, eletrodos e outros materiais que são adicionados para controlar ou conter as reações químicas dentro dela (LYZNICKI, 1994; IPT, 1995; RUSSEL, 1998).

Os eletrólitos podem ser ácidos ou básicos, de acordo com o tipo de pilha. Já os eletrodos, ânodo (pólo negativo) e cátodo (pólo positivo) são constituídos de uma variedade de metais, potencialmente perigosos, como chumbo, níquel, cádmio, mercúrio, cobre, zinco, manganês e prata, responsáveis por vários danos causados ao meio ambiente e à saúde humana (MENDES; SILVA, 1994; SALGADO *et al.*, 2002).

A distinção técnica entre pilhas e baterias reside no fato de a pilha representar a unidade mais simples, ou seja, a célula mínima. Várias pilhas ligadas em série ou em paralelo, ou seja, o conjunto de pilhas forma uma bateria (SLABAUGH; PARSONS, 1998; NBR 9514/86). Entretanto, no dia-a-dia, os termos pilha e bateria têm sido usados indistintamente para descrever sistemas eletroquímicos fechados que armazenam energia (NERILSO *et al.*, 2006).

As pilhas e baterias podem ser classificadas de várias maneiras. Quanto ao tamanho, podem receber as denominações de: palito (AAA), pequeno (AA), médio (C) e grande (D). Podem apresentar-se de várias formas: cilíndricas, retangulares ou prismático, botões e moedas.

Podem, ainda, ser classificadas pelo tipo de eletrólito. Nesse caso, classificam-se em alcalinas (eletrólito de hidróxido de potássio) e não alcalinas ou secas (eletrólito de cloreto de amônio e/ou zinco). Estas podem ser subdivididas em dois tipos: Leclanché (zinco-carbono) e zinco cloreto.

Além disso, podem ser divididas em primárias (descartáveis) e secundárias (recarregáveis). Do ponto de vista de desempenho, as baterias primárias oferecem menos problemas de manutenção e operação do que as secundárias. Do ponto de vista de consumo de material, a situação é o inverso (ROSH, 2007).

Há sete tipos de pilhas (ou baterias primárias) comuns disponíveis no mercado: pilhas de zinco-carbono, pilhas de zinco-cloreto (heavy-duty), pilhas de zinco-ar, pilhas de manganês (alcalinas), pilhas de óxido de mercúrio, pilhas de óxido de prata, e pilhas de lítio.

Os principais tipos de pilhas (ou baterias secundárias) recarregáveis portáteis, encontradas no mercado, são quatro: pilhas de íon lítio, baterias chumbo-ácido, baterias de níquel-metal hidreto e baterias de níquel-cádmio.

Todas as baterias funcionam por princípios similares, embora cada sistema tenha sua combinação particular de materiais que determinam sua capacidade, potência, período de vida e o grau de agressividade à saúde e ao ambiente, quando transformadas em resíduos.

As pilhas e baterias mais consumidas no Brasil encontram-se listadas na Tabela 3.1, para as quais foram identificadas as suas principais utilizações e composição química.

Tabela 3.1: Tipos de pilhas e baterias mais consumidas no Brasil.

	Tipo	Espécie Reduzida	Espécie Oxidada	Eletrólito	Alguns Usos
PRIMÁRIAS	Zinco-carbono	MnO <sub>2</sub>	Zn	NH <sub>4</sub> Cl	Brinquedos, controle remoto, relógios.
	Zinco-cloreto	MnO <sub>2</sub>	Zn	ZnCl <sub>2</sub>	Brinquedos, rádios.
	Zinco-ar	O <sub>2</sub> (do ar)	Zn em pó	KOH	Aparelhos auditivos, Bips.
	Manganês (alcalino)	MnO <sub>2</sub>	Zn em pó	KOH	Rádios, flash luminosos, brinquedos.
	Óxido de mercúrio	HgO	Zn em pó	NaOH ou KOH	Equipamentos médicos e militares.
	Óxido de prata	Ag <sub>2</sub> O	Zn em pó	NaOH ou KOH	Relógios eletrônicos, calculadoras
	Lítio	MnO <sub>2</sub>	Li	Solvente orgânico	Relógios equipamentos fotográficos
	SECUNDÁRIAS	Lítio-íon	LiCoO <sub>2</sub>	Carbono cristalizado	Solvente orgânico
Níquel-metal hidreto		Ni (OH) <sub>2</sub>	H	Solução de KOH	Computadores, filmadoras.
Chumbo-ácido		PbO <sub>2</sub>	Pb	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Baterias Automotivas, Luzes, sistemas de alarme.
Níquel-cádmio		NiOOH	Cd	NaOH ou KOH	Celulares, ferramentas eletro portáteis.

Fontes: CFETEQ (2000).

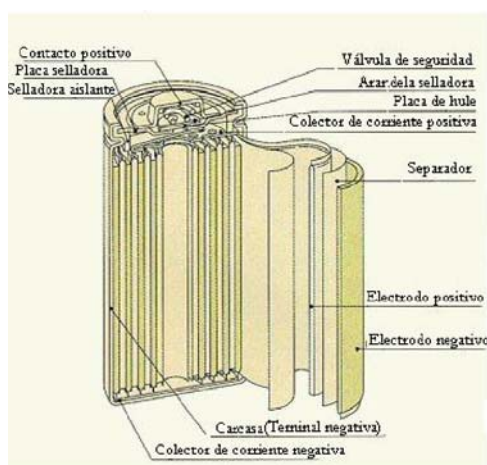
Embora resultassem em baterias ainda mais compactas, com diferentes tipos de eletrodos e eletrólitos, capacidade de recargas e durabilidade, é preciso reconhecer que as inovações tecnológicas não contribuíram espetacularmente para a solução de problemas socioambientais. O fato é que contêm metais que podem poluir o ambiente, ao final do seu ciclo de vida.

A seguir, será feita uma breve descrição sobre a bateria de níquel-cádmio, objeto de estudo desta pesquisa para o desenvolvimento de uma rota processual.

### 3.1.1 Bateria de níquel-cádmio (Ni-Cd)

Destaca-se pela sua importância nas aplicações em sistemas de emergência, particularmente nos casos em que o funcionamento contínuo de energia é fundamental. São relevantes para o funcionamento de equipamentos médicos, sistemas de navegação, telecomunicações e transportes aéreos. Neste tipo de aplicações vitais, as baterias de níquel-cádmio são líderes de mercado, tal como acontece com as baterias de chumbo-ácido nos transportes terrestres.

As baterias níquel-cádmio são, na maioria dos casos, seladas para evitar vazamento de eletrólito cáustico; quando não são completamente seladas, dispõem de válvulas de segurança para descompressão. Os principais materiais que constituem a bateria são: isoladores, eletrodo positivo, separadores, eletrodo negativo e copo metálico (KIEHNE, 2004). Na Figura 3.1 apresentam-se os principais materiais constituintes desta bateria.



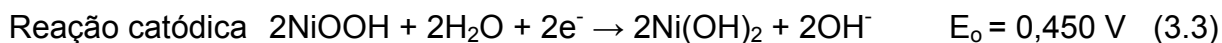
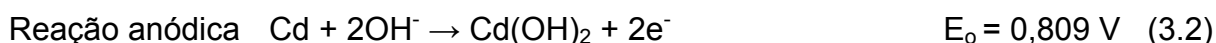
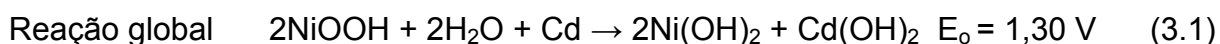
Fonte: SCHOLEFIELD, 2008.

Figura 3.1: Estrutura da Bateria de Ni-Cd.

Esta bateria é formada por um ânodo de cádmio metálico e um cátodo de oxi-hidróxido de níquel (III). A porcentagem do cádmio e níquel é, geralmente, na faixa de 15 - 20% do peso total da bateria. Para obter o máximo de capacidade no menor espaço possível, ânodo e cátodo são filmes flexíveis enrolados um sobre o outro e imersos no eletrólito, que é uma solução de 25 a 35 % de hidróxido de potássio, KOH (RYDH, 2002).

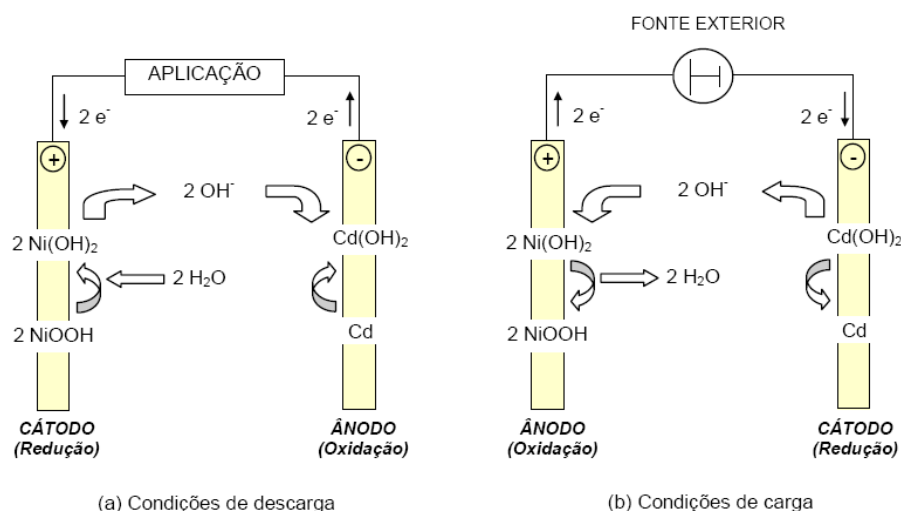
O separador é um filme de material absorvente e não condutor que fixa o eletrólito entre ambos os eletrodos. O separador é feito de um material que permaneça estável nas temperaturas de operação e que apresente resistência mecânica suficiente para a operação de manufatura das baterias (BESENHARD, 1999; KIRK, 2004).

Quando entre os dois eletrodos se interpõe uma resistência de descarga, uma diferença de potencial é produzida e uma corrente começa a circular, dando início ao processo de descarga da bateria. Já no processo de carga, a bateria é submetida a uma tensão externa inversa e os hidróxidos dos eletrodos, formados por ocasião da descarga, se decompõem. Após um certo tempo, a bateria fica exatamente como nas condições iniciais. As reações que ocorrem nos eletrodos (Yang, 2003) estão apresentadas nas Eq. (3.1) a (3.3).



A força eletromotriz padrão (f.e.m.) da célula, determinada a partir dos potenciais normais ( $E^\circ$  a 25°C) das semi-reações envolvidas em meio alcalino é de 1,3 V. Esta força eletromotriz representa a tensão teórica da célula, cujo valor prático difere deste, devido não só aos fatores que condicionam o potencial de equilíbrio (temperatura, atividades e meio) como também às sobretensões a que os eletrodos estão sujeitos durante o seu funcionamento. A tensão nominal que uma célula de níquel-cádmio apresenta é normalmente de 1,2 V (LINDEN, 1995).

Durante a confecção das baterias, os eletrodos são montados na forma de hidróxidos de níquel e de cádmio; desta forma, a célula fica descarregada. Como primeiro procedimento de uso, o usuário terá que efetuar a sua carga. Na Figura 3.2 são ilustrados esquematicamente os processos eletroquímicos de descarga e carga de uma bateria de níquel-cádmio.



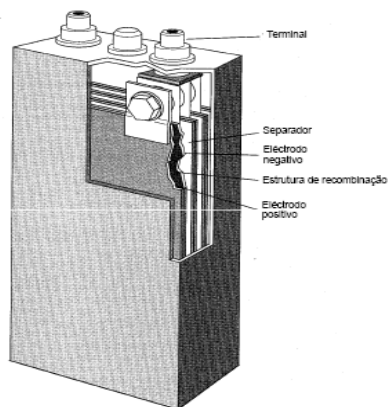
Fonte: YANG, 2003.

Figura 3.2: Processos eletroquímicos numa célula secundária de níquel-cádmio.

Pó de cobalto, hidróxido de cobalto ou outras formas de cobalto são adicionados a eletrodos de níquel com a finalidade de melhorar o desempenho da bateria (BENNET et al., 2005; ELUMALAI et al., 2001). Existem dois tipos de baterias de Ni-Cd: as ventiladas (abertas) e as seladas (lacradas de gás comprimido).

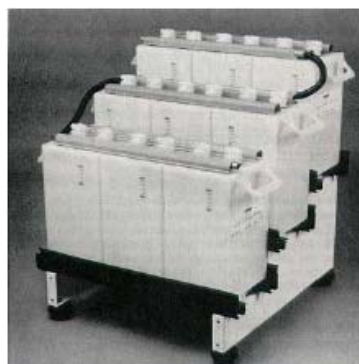
As abertas são grandes unidades e são utilizadas na indústria, em equipamentos de transporte, como fonte de energia de emergência, entre outros usos. Têm forma prismática, podendo ser utilizadas em associações em série (quando se pretendem elevadas tensões) ou em paralelo (quando se pretende apenas aumentar a capacidade). Com tempo de vida útil de dez a trinta anos (CEMPRE, 2003).

Na Figura 3.3 mostra-se uma bateria do tipo prismático. Podem-se observar os dois eletrodos, positivo e negativo, em placas paralelas alternadas, separados por um separador fibroso. Uma célula pode conter entre 5 e 10 placas de cada eletrodo. O invólucro exterior é geralmente de plástico. As associações de células deste tipo podem ocorrer com diferentes arranjos, tal como exemplificado na Figura 3.4 (LINDEN, 1995).



Fonte: LINDEN, 1995.

Figura 3.3: Bateria de níquel-cádmio do tipo prismático.

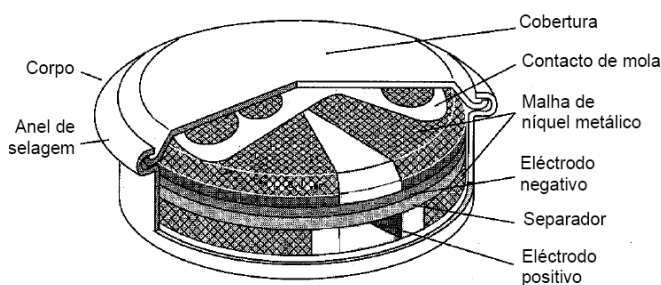


Fonte: LINDEN, 1995.

Figura 3.4: Associações de baterias de níquel-cádmio.

As seladas são fabricadas nos formatos botão e cilíndrico, com dimensões bem menores que as anteriores; utilizam-se basicamente em aplicações domésticas. São designadas pela norma IEC 285 (International Electrotechnical Commission) como “células secundárias alcalinas” (“battery pack”), ou como: células simples cilíndricas recarregáveis, de níquel-cádmio lacradas. Têm um tempo de vida útil de cinco a sete anos (PINTO, 2009).

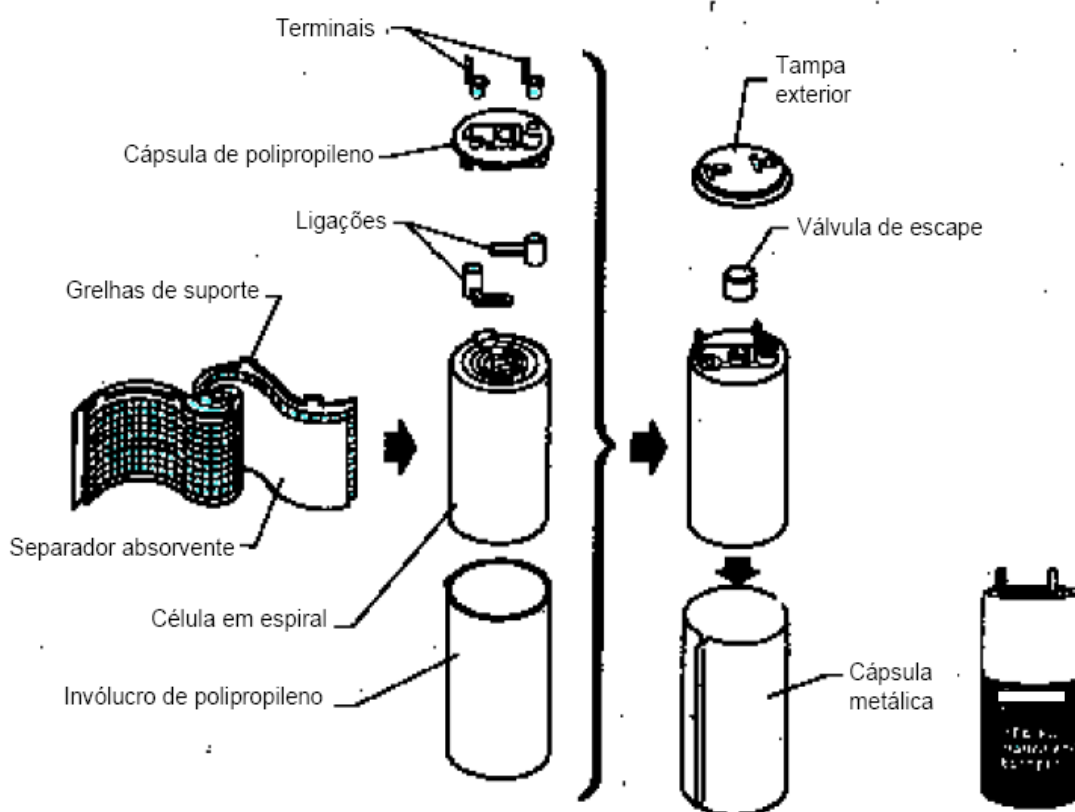
Nas células seladas do tipo botão (Figura 3.5), os eletrodos são constituídos por duas placas sobrepostas em forma de disco, separadas por uma fibra porosa contendo o eletrólito. Uma rede de níquel metálico agregada aos eletrodos funciona como condutor e suporte dos mesmos. O invólucro é constituído por duas partes em aço (vulgarmente niquelado) isoladas entre si e que constituem os pólos da célula. (LINDEN, 1995).



Fonte: LINDEN, 1995.

Figura 3.5: Bateria de níquel-cádmio do tipo botão.

Nas células seladas do tipo cilíndrica, os eletrodos estão na forma de duas placas enroladas em espiral, separadas por um isolante de fibra impregnado no eletrólito. O rolo assim constituído é encapsulado num invólucro de aço, selado com uma tampa. A Figura 3.6 ilustra as fases de montagem de uma célula cilíndrica (LINDEN, 1995).



Fonte: LINDEN, 1995.

Figura 3.6: Fases de montagem de uma célula selada cilíndrica.



As baterias de Ni-Cd podem ser estocadas por longo tempo, sendo possível recarregá-las rapidamente, quando necessário. São mais baratas do que as de Ni-MH e as de Li-íon, extremamente resistentes, seguras e duráveis, mesmo em condições de uso abusivo. Pode-se afirmar, sem contestação, que são as células mais robustas do mercado, sendo provavelmente esta a principal razão do seu sucesso. Como principais desvantagens das baterias de níquel-cádmio, destacam-se a toxicidade do cádmio, o peso e o efeito de memória (PINTO, 2009).

Relativamente ao peso, considera-se uma desvantagem quando se comparam com as baterias mais recentes baseadas nas tecnologias de níquel-hidretos metálicos e, principalmente, as de íons lítio, e não com as baterias de chumbo-ácido que são ainda mais pesadas. Designa-se por efeito de memória a tendência de uma bateria ajustar as suas propriedades elétricas a um determinado ciclo de carga-descarga, quando este ocorre frequentemente (BAPTISTA, 2000).

A formação de cristais na bateria é um dos maiores problemas com as baterias de níquel-cádmio. O cádmio presente na bateria tem a forma de pequenos cristais aplicados de forma a cobrir o máximo de superfície. Ao dar-se o efeito de memória, estes cristais aumentam de tamanho e não permitem o contato do material ativo com o eletrólito.

Esta formação de cristais será mais acentuada se a bateria for carregada sem ter sido descarregada por completo ou se for deixada a carregar durante muito mais tempo do que é necessário para ficar com a carga completa. Para evitar que isto aconteça, a bateria deve ser carregada durante o período de tempo necessário para que fique completamente carregada e também descarregar por completo antes de pô-la para carregar (BAPTISTA, 2000).

### 3.2 Produção Mundial

Dados de produção de pilhas no mundo são díspares, mas, suficientes para revelar a dimensão do problema que estas representam para a sociedade, como material de descarte ao final da vida útil. As estatísticas mostram números desiguais, mas, nem por isso, deixam de ser preocupantes.

Na Alemanha, são vendidos em média 700 milhões de pilhas anualmente, enquanto no Egito a produção média é de cerca de 200 milhões de pilhas. Na Itália, o mercado de pilhas doméstico gira em torno de 600 milhões de unidades ao ano (PANERO, 1995; RABAH *et al.*, 1999).

Na Inglaterra, em 2004, foram vendidos 750 milhões de pilhas. Segundo a Waste Watch, uma organização não lucrativa fundada na Inglaterra em 1987, as pilhas secas representam 50% do mercado inglês. Com alcance nacional, suas atividades consistem em promover e incentivar os 3R's: Redução, Reuso e Reciclagem do lixo (WASTE, 2007).

Nos Estados Unidos, a indústria de pilhas é estimada em U\$ 2,5 bilhões. Em 2005 foram vendidas aproximadamente três bilhões de pilhas e baterias, de uso industrial e doméstico. Estima-se que a taxa de crescimento do mercado norte americano de pilhas seja em torno de 7% ao ano até 2009 (ADAMS, 2005).

A Associação Norte-Americana dos Fabricantes Elétricos (NEMA) estima que 3,25 baterias secas "*per capita*" e 4,25 baterias alcalinas "*per capita*" são vendidas ao ano nos Estados Unidos da América. (FRENAY *et al.*, 1994)

No Brasil, o consumo per capita fica em torno de seis pilhas/ano, enquanto em países de primeiro mundo o nível chega a 15 pilhas/ano. Isto implica, levando-se em conta a população mundial, num consumo da ordem de 10 bilhões de pilhas/ano (CETEM, 1999).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Eletroeletrônica (ABINEE, 2007), em 2007, foram produzidos cerca de 759.504 milhões de pilhas, sendo 287.591 milhões de pilhas grandes (D), 68.443 milhões de pilhas médias (C) e 403.470 milhões de pilhas pequenas (AA).

Em 2008, a produção aumentou para 317.945 milhões de pilhas grandes (D), 72.858 milhões de pilhas médias (C) e 562.721 milhões de pilhas pequenas (AA), num total de 953.584 milhões. A partir de 2009 a produção aumentou entre 5 a 10% por ano.

Além disso, ainda existem as pilhas e baterias contrabandeadas, cuja participação no mercado é impossível de ser prevista. Há também a grande quantidade de pilhas que entram no país, como parte dos produtos importados. (BRASIL, 2000).

Em São Paulo, são descartadas 152 milhões de pilhas comuns e 40 milhões de alcalinas por ano. No período de 1990 a 1996, o mercado consumidor mundial de baterias e pilhas cresceu de 23 bilhões de dólares para 33 bilhões (SCHARF, 2000).

Existe uma co-liderança entre a Duracell e Rayovac no mercado brasileiro de alcalinas, com aproximadamente 37%, cada. Em terceiro lugar, está a Panasonic e em quarto, a Energizer. A Rayovac concentra seu marketing nos pontos de venda, enquanto a Duracell é mais agressiva na mídia (ABINEE, 2007; SOUZA *et al.*, 2001).

Vale ainda destacar, o crescimento robusto do sistema de telefonia móvel no Brasil, que atingiu 10 milhões de aparelhos em menos de uma década. De 1994 a 1999, o número de telefones celulares passou de 800 mil para 17 milhões de aparelhos, o que significa que o Brasil possuía, em 2005, 22% de todas as linhas de telefone celular da América Latina (ANATEL, 2005).

### 3.3 A questão ambiental do descarte

A definição encontrada em dicionários técnicos para metais pesados é a de elementos químicos com densidade acima de 4 ou 5 g/cm<sup>3</sup>. Entre os ecotoxicologistas, no entanto, o termo metal pesado é usado para os metais capazes de causar danos ao meio ambiente (ALLOWAY, 1990; DEPLEDGE *et al.*, 1994).

A divergência no que se refere aos metais pesados não reside apenas na definição. A escolha dos elementos que farão parte desse grupo também é controvertida; porém, há um consenso com relação aos seguintes elementos: Cd, Hg, Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Co, V, Ti, Fe, Mn, Ag, Sn, As e Se (DEPLEDGE *et al.* 1994).

A absorção dos metais pelo organismo humano se dá prioritariamente por inalação, seguida da ingestão e mais raramente através da pele. Pelo aparelho respiratório, os metais chegam ao organismo através de poeiras e fumos. Mas a distribuição, deposição, retenção e absorção dependem das propriedades físico-químicas do material inalado (ROSENSTOCK; CULLEN1994).

Os metais e seus compostos estão no trabalho humano e no meio ambiente desde tempos remotos. Porém, os primeiros sinais de alerta sobre os perigos de se descartar baterias e pilhas usadas juntamente com o resíduo comum, só foram introduzidos na época da revolução industrial ou petroquímica, há dois séculos atrás.

O caráter perigoso desses produtos está associado à presença de metais usados em sua formulação, altamente tóxicos aos seres vivos, tais como: chumbo, cádmio e mercúrio. As pilhas e baterias configuram-se em uma, dentre várias outras fontes de metais oriundos de objetos que constituem os resíduos sólidos urbanos.

Na Tabela 3.2 estão relacionados os principais produtos que contêm mercúrio e que podem ser encontrados misturados aos resíduos sólidos urbanos. Entre os quais se destacam majoritariamente as pilhas e baterias como as fontes responsáveis por mercúrio no lixo urbano.

Tabela 3.2: Produtos misturados aos resíduos sólidos urbanos que contêm Hg.

<i>Produto</i>	<i>Porcentagem (%)</i>
Pilhas/Baterias	71,99
Equipamentos elétricos	13,70
Termômetros	6,89
Termostatos	3,30
Pigmentos	1,22
Produtos para uso odontológico	1,18
Resíduos de pintura	0,94
Interruptores de mercúrio	0,77
TOTAL	100,00

Fonte: EPA, 1992.

Hurd *et al.* (1993) analisaram a quantidade de metais tóxicos em resíduos sólidos urbanos dos E.U.A., e concluíram que a maior contribuição referente a dois metais - Hg (mercúrio) e Cd (cádmio) – fora proveniente de pilhas. Os valores encontrados para estes elementos eram de 54% de Cd e 88% de Hg.

Lindqvist (1995) revelou em seu trabalho que 80 toneladas de pilhas usadas coletadas na Suíça possuíam cerca de 900 mg/Kg de mercúrio, sendo que as pilhas de mercúrio foram eliminadas desta batelada, segundo os autores a máxima quantidade de mercúrio que poderia ser encontrado deveria ser 250 mg/Kg, o que poderiam estar ocorrendo, seria o não cumprimento pelas empresas produtoras às normas exigidas.

Entretanto, as pilhas comercializadas naquele país eram declaradas como livres de mercúrio. Os fabricantes de pilhas europeus alegam que procuram adaptar-se às leis ambientais e reduziram ao máximo a quantidade de metais pesados nas pilhas comercializadas (PANERO, 1995).

A disposição de pilhas em aterros e lixões, sem tratamento, pode trazer efeitos locais no lençol freático, devido à presença de metais pesados neste resíduo. Além de metais, as pilhas contêm como eletrólitos solução de cloreto de amônio e hidróxido de potássio. Todas estas substâncias são definidas como perigosas, conforme norma NBR 10004.

Cada tipo de pilha possui sua própria combinação de materiais, o que determina a qualidade, rendimento, vida útil e grau de agressividade ao meio ambiente. A Tabela 3.3 contém a percentagem dos principais componentes encontrados em alguns tipos de pilhas.

Tabela 3.3: Percentagem dos principais componentes das pilhas (% em peso).

Componentes	Alcalina	Zinco - Carbono	Óxido de Mercúrio	Óxido de Zinco	Zinco - Ar	Lítio	Níquel - Cádmio*
Zn	14	17	11	10	30	-	0,0060
Mn	22	29	-	-	-	-	0,0083
Hg	0,02 - 0,08	0 - 0,2	33	1	1	-	-
Ni	0 - 0,02	0 - 0,08	-	-	-	-	15-20
Cd	0 - 0,02	0 - 0,08	-	-	-	-	15-20
Co	-	-	-	-	-	-	0,06
Fe	37	16	22	22	60	60	29-40
Ag	-	-	-	27	1	-	-
Li	-	-	-	-	-	10 - 30	-
Eletrólito	0,01	0,5 - 1,0	~ 33	1	1	-	-
Carbono	2	7	-	-	-	-	-
Papel / plástico	5	10	7	7	7	7	-

Fonte: IKWUE, 1990 e RYDH (2002) \*.

Obs.: A soma das percentagens não totaliza 100% em razão de nem todos os componentes estarem listados.

Dentre os componentes apresentados na Tabela 3.3, o mercúrio e o cádmio são considerados os mais tóxicos. Observa-se ainda que as pilhas de óxido de mercúrio e as de níquel-cádmio são as que contêm os maiores teores desses elementos.

A presença de mercúrio nas pilhas alcalinas e zinco-carbono, embora bastante inferior ao teor observado na pilha óxido de mercúrio, pode ser significativa quando se considera que elas respondem por mais de 90% do mercado desses produtos (MACÊDO *et al.*, 2001).

Segundo Barbosa (1999), as baterias de telefone celular têm como principais constituintes o cádmio, o níquel e o lítio, que conferem as propriedades de armazenamento de energia. Como constituintes secundários, têm-se ferro, papelão, plástico, entre outros.

As do tipo de níquel-cádmio são as mais pesadas, menos duráveis e mais baratas, o que justifica o seu maior consumo. São também consideradas as de maior potencial poluidor, pelo fato do cádmio ser uma substância potencialmente carcinogênica.

Quanto às baterias de níquel-metal hidreto e as de íons lítio, ainda não foram detectadas evidências científicas que representem risco ambiental significativo como as baterias níquel-cádmio (MELLO, 1999).

À semelhança do que ocorre com as baterias de telefonia celular, vem crescendo no país o contrabando das baterias não recarregáveis, principalmente dos países asiáticos. Estes produtos representam um sério risco ao meio ambiente, entram nos países totalmente fora das especificações e a quantidade é incalculável.

A seguir, são apresentados na Tabela 3.4 os efeitos nocivos à saúde humana ocasionados por alguns metais presentes nas pilhas e baterias.

Tabela 3.4: Efeitos nocivos à saúde humana ocasionados por alguns metais presentes nas pilhas e baterias

METAL	PRINCIPAIS EFEITOS À SAÚDE
Cádmio (Cd)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Câncer</li> <li>➤ Disfunções digestivas (náusea, vômito, diarreia)</li> <li>➤ Problemas pulmonares</li> </ul>
Chumbo (Pb)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Disfunção renal</li> <li>➤ Dores abdominais (cólica, espasmo, rigidez)</li> <li>➤ Encefalopatia (distúrbios mentais, convulsão, coma)</li> <li>➤ Neurite periférica (paralisia)</li> <li>➤ Problemas pulmonares</li> <li>➤ Teratogênico</li> </ul>
Lítio (Li)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Disfunção renal</li> <li>➤ Disfunção do sistema neurológico</li> <li>➤ Cáustico sobre a pele e mucosas</li> </ul>
Manganês (Mn)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Teratogênico</li> <li>➤ Disfunção do sistema neurológico</li> <li>➤ Disfunções renais, hepáticas e respiratórias</li> </ul>
Mercúrio (Hg)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Congestão, inapetência, indigestão, dermatite</li> <li>➤ Distúrbios gastrintestinais (com hemorragia)</li> <li>➤ Inflamações na boca e lesões no aparelho digestivo</li> <li>➤ Distúrbios neurológicos e lesões cerebrais</li> <li>➤ Teratogênico, mutagênico e possível carcinogênico</li> </ul>
Níquel (Ni)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Dermatites</li> <li>➤ Lesões no sistema respiratório</li> <li>➤ Distúrbios gastrintestinais</li> <li>➤ Teratogênico, genotóxico e mutagênico</li> <li>➤ Alterações no sistema imunológico</li> </ul>
Zinco (Zn)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Alterações hematológicas</li> <li>➤ Lesões no sistema respiratório e digestivo</li> <li>➤ Distúrbios gastrintestinais</li> </ul>
Cobalto (Co)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Lesões no sistema respiratório</li> <li>➤ Distúrbios hematológicos</li> <li>➤ Possível carcinogênico humano</li> <li>➤ Lesões e irritações na pele</li> <li>➤ Distúrbios gastrintestinais</li> </ul>
Cromo (Cr)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Câncer do aparelho respiratório</li> <li>➤ Lesões nasais e perfuração do septo e na pele</li> <li>➤ Distúrbios no fígado e rins, podendo ser letal</li> <li>➤ Distúrbios gastrintestinais</li> <li>➤ Disfunções renais e respiratórias</li> </ul>
Prata (Ag)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Argíria (descoloração da pele e outros tecidos)</li> <li>➤ Dores estomacais e distúrbios digestivos</li> <li>➤ Problemas no Sistema Respiratório</li> <li>➤ Necrose da medula óssea, fígado, rins e lesões oculares.</li> </ul>

Fonte: GÜNTHER, 1998.



### 3.4 Gerenciamento

A disposição final dos resíduos provenientes de pilhas e baterias é um desafio que requer providências urgentes, visando à prevenção da contaminação do solo, do ar, da água e a minimização das conseqüências que os mesmos podem acarretar na saúde humana. Neste consenso, diversos países vêm criando programas e adequando suas leis para descarte, coleta e reciclagem desses resíduos. A seguir, são comentadas as ações em diversos países (PANERO, 1995; RECICLOTECA, 1999; OLIVEIRA, 2002; UNIVERSITY, 2007):

#### **Brasil**

O Programa Real de Reciclagem de Pilhas e Baterias, PAPA-PILHAS - do Banco Real, recolhe pilhas e baterias portáteis usadas e se encarrega de sua reciclagem. O PAPA-PILHAS foi lançado em dezembro de 2006. Inicialmente, foi implantado em três cidades: Campinas (SP), João Pessoa (PB) e Porto Alegre (RS). Esses municípios foram escolhidos segundo critérios de população, participação no PIB nacional e número de agências bancárias que existem nessas localidades.

Nos primeiros seis meses, foram coletadas 12 toneladas de pilhas e baterias. A partir de julho de 2007, o programa começou a ser expandido para todas as capitais brasileiras e municípios do Estado de São Paulo. O PAPA-PILHAS recolhe todo tipo de pilhas e baterias usadas em lanternas, rádios, controles, relógios, celulares, telefones sem fio, laptops, câmeras digitais e outros aparelhos portáteis. Os coletores estão presentes nas agências do Banco Real (BANCO REAL, 2007).

Todas as pilhas e baterias recolhidas pelo PAPA-PILHAS são enviadas para a recicladora Suzaquim Indústrias Químicas Ltda, localizada em Suzano (São Paulo). As pilhas e baterias são desencapadas e seus metais queimados em fornos industriais de alta temperatura, dotados de filtros que impedem a emissão de gases poluentes. Nesse processo são obtidos sais e óxidos metálicos, que são utilizados na indústria de refratários, vidros, tintas, cerâmica e química em geral, sem riscos às pessoas e ao ambiente.

## **Estados Unidos**

Nos EUA, a Environmental Protection Agency (EPA) é a organização responsável pela política ambiental no país, e considera que as pilhas e baterias usadas, ao serem descartadas no lixo doméstico, representam um risco ao meio ambiente e à saúde humana, caracterizando-as como resíduos potencialmente perigosos (EPA, 2001).

Com o objetivo de reduzir a quantidade de resíduos perigosos que compunham o lixo urbano municipal, a EPA promulgou, em maio de 1995, a Regra Universal de Resíduos (Universal Waste Rule), encorajando a reciclagem e disposição correta de certos resíduos perigosos.

Os fabricantes e revendedores de baterias nos EUA são representados pela Portable Rechargeable Battery Association (PRBA). Esta associação fundou a Rechargeable Battery Recycling Corporation (RBRC), que criou um programa de coleta, transporte e reciclagem de baterias de Ni-Cd, e ainda criou um selo de reciclagem próprio que foi aprovado pela EPA. Só efetuam a reciclagem dos fabricantes associados cujas baterias tenham o selo.

## **Dinamarca**

O sistema de coleta de pilhas usadas teve início em 2002, segundo a Agência de Proteção Ambiental da Dinamarca (*Danish Environmental Protection Agency*). Esse sistema contou com a colaboração da população, que realizou a separação das pilhas por tipo.

Este procedimento nem sempre é fácil para a população em geral, pois não há uma padronização de tipos, cada fabricante rotula como deseja. Assim, um dos desafios deste sistema foi como realizar a coleta de pelo menos 75% das pilhas consumidas no país, por tipo, e processá-las de modo a assegurar a inexistência de risco ambiental (OLIVEIRA, 2002).

### **Inglaterra**

A Inglaterra não recebeu um convite oficial para seguir as normas da Comunidade Européia. Não há reciclagem de pilhas, elas são dispostas em aterros e algumas estão sendo enviadas para pesquisa, no *Warren Spring Laboratory*. Este laboratório é patrocinado pelo Departamento da Indústria e Comércio.

Alguns fabricantes têm encontrado maneiras de incentivar a devolução das pilhas usadas. A empresa Bosch, por exemplo, concede desconto de 20% na aquisição de pilhas novas em troca das usadas (UNIVERSITY, 2007).

### **Taiwan**

Existe um programa de reciclagem proposto pela Agência de Proteção Ambiental de Taiwan (*Taiwan Environmental Protection Agency*), que engloba todos os tipos de baterias, além das Ni-Cd. Esse programa estabelece várias taxas de reciclagem, dependendo do teor de metais tóxicos presentes.

O objetivo é fazer com que os fabricantes reduzam o teor de metais tóxicos nas pilhas e assim paguem menos pelo descarte. A identificação no rótulo indicando presença de metais tóxicos também faz parte da proposta. As pilhas podem ser devolvidas em um dos cinco mil postos de coleta (supermercados e lojas em geral) existentes no país (OLIVEIRA, 2002).

### **Áustria**

A legislação austríaca é mais rígida em relação à da Comunidade Européia, pois requer a coleta de todos os tipos de baterias, inclusive, níquel-cádmio, lítio, secas, mercúrio óxido e prata óxido. Fabricantes e comerciantes são obrigados a receber de volta todas as pilhas que vedem, do mesmo tipo e tamanho. Em 1995, organizou-se um sistema de coleta, capaz de receber 60% do total de pilhas vendidas (UNIVERSITY, 2007).

### **Itália**

Neste país, o sistema de coleta é normalmente organizado por meio da instalação de contêineres para depositar as pilhas, que são depois estocadas. Entretanto, devido a falta de aterros especiais e usinas de tratamento e separação, muitos municípios simplesmente estocam-nas para eventualmente transportá-las para outros países que possuam aterros próprios para este tipo de resíduo (PANERO, 1995).

### **Noruega**

Em Julho de 2000, ficou determinado que os fabricantes e importadores são responsáveis pela coleta e disposição das pilhas e baterias usadas. Embora o foco seja nas baterias de níquel e cádmio, as normas se referem a todas as pilhas e baterias recarregáveis. Algumas pilhas são tratadas na Noruega, e outras são enviadas para a França (OLIVEIRA, 2002).

### **Japão**

O país estipulou uma meta para taxa de recolhimento de pilhas e baterias recarregáveis de níquel-cádmio (Ni-Cd): Até o ano 2000, deveriam ser recolhidos 40% destas baterias. O programa é coordenado pela Associação de Baterias do Japão, entidade que congrega os produtores (RECICLOTECA, 1999).

### **Suécia**

Em maio de 1998, visando metas para o desenvolvimento sustentável, esse país resolveu abolir o uso de mercúrio, no ano 2000, e impor aos agricultores novos critérios para obtenção do rótulo biológico. A partir de 2012, só os produtos biológicos sustentáveis em toda a cadeia de produção serão certificados. Será o primeiro país da Europa a impor aos agricultores normas mais rígidas (RECICLOTECA, 1999).

## **Alemanha**

Desde outubro de 1998, a população não pode mais descartar as pilhas e baterias no lixo comum, ficando obrigatória a devolução aos comerciantes, independentemente do tipo de marca. Nesse país, os fabricantes assumem total responsabilidade pelos seus produtos, sendo inclusive responsáveis pelo sistema de coleta, sem custo para o consumidor.

A legislação também restringe o uso de metais tóxicos em pilhas e determina que as pilhas contendo esses metais sejam devidamente rotuladas. Determina ainda o incentivo à fabricação e ao uso de pilhas recarregáveis.

Há apenas algumas empresas que reciclam pilhas domésticas no país, como a Accurec Deutschland em Muhlheim, subsidiada pelo Ministério Federal do Meio Ambiente (*Federal Ministry for the Environment*) (RECICLOTECA, 1999).

A necessidade de leis mais rígidas, do incentivo a coleta e reciclagem de pilhas e baterias, principalmente nos estabelecimentos de ensino, nas empresas e nos órgãos públicos é imediata.

Porém, para que estas iniciativas obtenham êxito, é preciso que as mesmas deixem de ser ações isoladas e passem a agir em conjunto, com a participação de diversas instituições e desenvolvimento de adequados programas de divulgação e incentivo, possibilitando maior participação dos cidadãos na defesa de meio ambiente equilibrado.

### 3.5 A necessidade de reciclagem

A disposição final dos resíduos sólidos urbanos consiste em uma das preocupações dos administradores municipais, pois, mesmo com o tratamento e/ou aproveitamento dos resíduos, ainda restam rejeitos. Os sistemas de disposição de resíduos atualmente disponíveis são: descarga a céu aberto ou lixão, aterro controlado e sanitário.

A descarga a céu aberto ou lixão consiste em uma forma de disposição final de resíduos sólidos, onde estes são jogados sobre o solo, sem medidas de proteção ao meio ambiente ou à saúde pública, e, infelizmente, é a forma mais utilizada nos municípios brasileiros.

No aterro controlado os resíduos sólidos são cobertos com terra, de forma arbitrária, onde se reduz os problemas de poluição visual, mas não a poluição do solo, das águas e atmosférica. Já no aterro sanitário, os impactos ambientais são minimizados, pois o solo possui impermeabilização através de manta de polietileno de alta densidade. As camadas de terra são intercaladas junto com o lixo.

O consumo irresponsável leva a população a produzir mais lixo do que o necessário, lixo este sem destino certo. Calcula-se que, no Brasil, 30% do lixo consumido fica espalhado pelas ruas das grandes cidades (AMPUDIA, 2008), comprometendo cada vez mais a já combalida saúde da população. É necessária mais atenção por parte do poder público quanto à gestão dos resíduos sólidos.

Os resíduos de origem industrial classe I, classificados como perigosos, constituem um problema quanto à sua disposição. A destinação final ou tratamento dos mesmos não é de responsabilidade do poder público, mas das empresas produtoras. Não é permitido a essas empresas dispor esses resíduos em aterros sanitários da municipalidade. Os resíduos domésticos não são classificados como classe I, mas podem conter resíduos perigosos, como é o caso das pilhas e baterias.

A reciclagem de resíduos pode ser uma forma alternativa para solução dos problemas de tratamento e disposição final, pois diminui a quantidade de resíduos a ser dispostos em aterros. Métodos de tratamento de resíduos visando a utilização dos resíduos e/ou reciclagem poderiam contribuir para melhorar a “qualidade” de um determinado resíduo, por exemplo, pela eliminação de determinadas impurezas. Assim como remover da massa de resíduos um ou mais componentes de valor econômico.

A reciclagem de pilhas pode não possuir como principal objetivo refazer o ciclo para produção de novas pilhas, mas poderá, sim, objetivar a recuperação de metais para utilização em outros fins. O problema causado pela disposição inadequada das pilhas pode ser resolvido por meio da redução das substâncias tóxicas presentes nas células, ou seja, redução de poluição na fonte; os principais produtores de pilhas mundiais já se comprometeram com a minimização de alguns metais e afirmam estarem produzindo pilhas com fórmula livre de mercúrio (DURACELL, 2007; PANASONIC, 2007).

A valorização dos resíduos deve fazer parte integrante de qualquer sistema de gestão de resíduos (urbanos, industriais, especiais, perigosos ou não perigosos). O principal objetivo de qualquer sistema de valorização de resíduos é o de promover a sua correta eliminação final, recuperar o seu valor potencial sob a forma de matérias-primas secundárias e/ou energia e diminuir o volume de resíduos a enviar para aterros sanitários.

No caso das pilhas e baterias, a reciclagem é, reconhecidamente, a forma de gestão mais apropriada, devido não só à potencial periculosidade destes produtos, mas também às vantagens econômicas decorrentes da recuperação dos metais contidos e valorização nos respectivos mercados. É importante salientar que no caso destes resíduos os critérios ambientais devem ser priorizados face aos econômicos, pelo fato de conterem substâncias tóxicas que podem causar danos graves ao meio ambiente e ao homem.

### 3.6 Métodos de reciclagem

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 a sua composição. Outros fatores ainda restringem ou desfavorecem a prática da reciclagem destes produtos: difícil separação, por serem um material heterogêneo, de diferentes tamanhos e formas; poucas quantidades coletadas através de programas operacionais, falta de comprometimento por parte da indústria e consciência ambiental da grande maioria dos consumidores.

O presente trabalho aborda o tema de reciclagem especificamente aplicada às baterias de Ni-Cd, buscando soluções para o correto aproveitamento e disposição ambiental dos metais contidos nestes materiais. Apesar das dificuldades acima mencionadas, trabalhos como este estimulam as pesquisas na área do processamento e do aproveitamento de pilhas e baterias usadas, visto que o descarte em aterros, mesmo os apropriados para a classe I (perigosos), nada mais é do que adiar o problema ambiental que representam para o futuro.

O uso de técnicas de recuperação de pilhas tem ocorrido principalmente nos países da Europa e no Japão, devido às restrições e leis ambientais com relação aos metais pesados, ditadas pelos governos destes países. Técnicas de recuperação de pilhas surgiram na metade da década de 1950, devido principalmente ao problema do mercúrio presente nas do tipo botão de óxido de mercúrio; para o caso de pilhas domésticas, as técnicas de recuperação surgiram a partir da década de 1980 (HURD, 1993).

Dados recentes sobre este assunto são quase inexistentes. Mas, de modo geral, as técnicas já desenvolvidas indicam que os processos de reciclagem de pilhas e baterias podem seguir três linhas distintas: a baseada em operações de tratamento de minérios (minerometalúrgico), a hidrometalúrgica e pirometalúrgica. Geralmente, os processos envolvem três fases: a triagem, o tratamento físico e o tratamento metalúrgico.



O tratamento físico consiste na moagem e posterior separação de constituintes. O tratamento metalúrgico consiste de um dos processos, consoante a tecnologia adaptada pela unidade de reciclagem. Algumas vezes estes processos são específicos para reciclagem de pilhas, outras vezes as pilhas são recicladas juntamente com outros tipos de materiais (HURD, 1993).

A rota minerometalúrgica utiliza operações unitárias de tratamento de minérios, como moagem, secagem, separação granulométrica, separação magnética. Spiller (1992) mencionou que as tecnologias de tratamento de minérios poderiam ter aplicação na área ambiental: por exemplo, em processos como a “liberação” de constituintes, seguida da “separação granulométrica”, retirando-se desta forma a fração indesejada.

A rota pirometalúrgica é baseado em tratamento com elevadas temperaturas (a partir de 600 °C) e recuperação dos materiais por destilação. É um tratamento de custo bastante elevado; o processo hidrometalúrgico envolve a lixiviação e recuperação dos metais por extração por solvente, apresentando, em princípio, vantagens como menor custo e menor poluição atmosférica, comparativamente à rota pirometalúrgica (FRENAY *et al.*, 1994).

Essas rotas podem ser complementares. O tratamento minerometalúrgica pode ser utilizado como pré-tratamento para as outras rotas, pois o desmonte das pilhas permite a liberação e a separação dos constituintes. O tratamento pirometalúrgico pode também ser utilizado como uma das primeiras etapas, pois pode ser usado para a eliminação de elementos tóxicos, como mercúrio e cádmio, possivelmente presentes nas pilhas. A necessidade de energia nesta etapa encarece o processo.

Segundo as normas da Comunidade Européia (*European Community Battery Directive*), proposta em 1991, a respeito da recuperação e do controle da disposição de pilhas e baterias contendo substâncias perigosas, e também devido às pressões políticas e a preocupação global cada vez mais intensa com a proteção do meio ambiente, alguns países desenvolveram métodos de reciclagem de pilhas/baterias.

A Tabela 3.5 contém algumas informações sobre os principais métodos de reciclagem já desenvolvidos.

Tabela 3.5: Principais métodos de reciclagem de pilhas/baterias desenvolvidos no mundo.

Método	Originário	Tipo de Processamento	Dispositivos que podem ser tratados
SUMITOMO	Japão	Pirometalúrgico	Todos, exceto as de Ni-Cd
INMETCO	E.U.A	Pirometalúrgico	Todos
RECYTEC	Suíça	Minerometalúrgico, Pirometalúrgico e Hidrometalúrgico	Todos, exceto as de Ni-Cd
VARS	Japão	Pirometalúrgico	Alcalinas
ACCUREC	Alemanha	Pirometalúrgico	Todos
SNAM-SAVAM	França	Pirometalúrgico	Ni-Cd
SAB-NIFE	Suécia	Pirometalúrgico	Ni-Cd
WAEZL	-	Pirometalúrgico	Todos

Fonte:AMMANN, 1995.

A maioria dos métodos engloba uma fase de seleção para eliminação das baterias de Ni-Cd, que devem ser recuperadas separadamente, devido a dois fatores importantes: um é a presença do cádmio, que dificulta a recuperação do mercúrio e do zinco por destilação; o outro é a dificuldade de se separar o ferro e o níquel. Especificamente para o tratamento das baterias de Ni-Cd, o processo adotado em escala industrial refere-se à rota pirometalúrgica (FRENAY *et al.*, 1994; LYMAN; PALMER, 1995; YOSHIDA, 1995).

### 3.7 Processamento de baterias de níquel-cádmio

Estas baterias são motivos de preocupações ambientais devido a dois fatores essenciais: o volume crescente de dispositivos eletroeletrônicos portáteis comercializados, que fazem uso das mesmas, ocorrendo que a grande maioria vai para o lixo domiciliar após o final da vida útil; os impactos gerados pelos materiais usados na manufatura dessas baterias, principalmente por causa da persistência ambiental, bioacumulação do cádmio e do níquel em animais e vegetais (FURTADO, 2003; BARANDAS *et al.* 2007).

Na Europa, em 1999, cerca de 76% das baterias de Ni-Cd de uso doméstico ainda eram colocadas em aterros ou incineradas. Este panorama era semelhante nos EUA. A agência ambiental dos EUA – EPA estima que, em 1999, as baterias de Ni-Cd eram as maiores fontes de cádmio nos incineradores; era estimado que cerca de 75% do cádmio encontrado em incineradores de resíduos urbanos fosse proveniente de baterias de Ni-Cd, apesar delas representarem apenas 0,1% em peso do lixo urbano (COX; FRAY, 1999).

Outros modelos recarregáveis, em especial, as baterias de níquel metal-hidreto (Ni-MH) e de íon-lítio foram desenvolvidos, recentemente, em substituição às baterias níquel-cádmio. Porém, a área industrial considera que há grande dificuldade para a substituição integral da bateria níquel-cádmio nesse segmento, no estágio atual do conhecimento, e o preço de sua produção ainda é elevado quando comparado ao das baterias de Ni-Cd (PUTOIS, 1997; BARANDAS *et al.* 2007).

No Brasil, por meio da Resolução nº. 401/2008 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), as baterias níquel-cádmio devem ser coletadas e remetidas aos fabricantes, para uma destinação final segura. Entretanto, não há uma associação ou empresa responsável pela coleta das baterias de Ni-Cd, 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.

Nos Estados Unidos, o descarte das baterias níquel-cádmio juntamente com o lixo doméstico é estritamente proibido, em virtude da toxicidade dos metais e da corrosividade do eletrólito empregado, sendo consideradas resíduo perigoso. Sendo o descarte regulamentado pelo RCRA ("Resource Conservation and Recovery Act"). Qualquer alternativa para o tratamento dessa bateria passa pela coleta seletiva, pelo incentivo à pesquisa, ao desenvolvimento de técnicas de reciclagem e de descarte seguro desses materiais (BATTERY, 2007).

Existem dois métodos principais para a reciclagem de bateria Ni-Cd: um seguindo a rota pirometalúrgica e outro seguindo a rota hidrometalúrgica. Até o momento, não foi possível o desenvolvimento de um processo economicamente viável em escala comercial, utilizando a rota hidrometalúrgica. Assim, os processos de reciclagem atualmente empregados são baseados na rota pirometalúrgica de destilação do cádmio (ABINEE, 2007).

A rota pirometalúrgica consiste, basicamente, no uso de temperaturas elevadas para a recuperação dos materiais de interesse. Por via pirometalúrgica é possível a eliminação do mercúrio contido nas pilhas secas de Zn-Mn, recuperando o zinco (DE OLIVEIRA *et al.*, 2001). No caso das baterias de Ni-Cd, o cádmio pode ser separado por destilação (MASAMOTO *et al.*, 1993; EVEREDAY, 1995).

Existem atualmente dois processos pirometalúrgicos principais para a reciclagem de baterias de Ni-Cd. Um processo que faz a destilação do cádmio ao ar; neste caso o cádmio é recuperado na forma de óxido de cádmio em pó. Já no outro, o processo de destilação do Cd é feito em forno fechado com atmosfera controlada; obtém-se cádmio metálico em pó e uma liga com alto teor de níquel (SAB NIFE *et al.*, 1983; NEDERLANDS, 1992; EVEREDAY, 1995).

Os processos adotados em escala comercial são baseados na rota pirometalúrgica de destilação do cádmio, realizada em circuito fechado, para não haver a liberação de fumos de cádmio ou de seu óxido para o ambiente. Estes processos foram basicamente desenvolvidos por empresas, havendo pouco estudo em termos de aspectos fundamentais (ESPINOSA; TENÓRIO, 2006).

Há ainda um outro processo desenvolvido por Cox e Fray (1999), que é a cloração da bateria. Neste processo cloro, gasoso é posto em contato com a bateria; há então a formação do cloreto de cádmio; o níquel e o cobalto não reagem com o gás cloro. O conjunto é então aquecido a 1233 K para a destilação do cloreto de cádmio.

Incipiente no país, a reciclagem das pilhas e baterias é mínima, tendo apenas uma fábrica, Suzaquim, que recicla cerca de seis milhões de pilhas e baterias por ano, menos de 1% do comercializado. Entretanto, a empresa não disponibiliza informações claras sobre o processo. A grande maioria das empresas de baterias de celulares no Brasil colhe o material e envia para recicladoras fora do país.

No Brasil, ainda se estudam alternativas economicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis para a reciclagem de baterias de Ni-Cd, em escala comercial. Mas, já existem na Europa, Japão, EUA e Holanda empresas que reciclam esse tipo de bateria (FRENAY, *et al.*, 1994; NEDERLANDS, 1992; HURD, *et al.*, 1993). Na Tabela 3.6 listam-se algumas dessas empresas.

Tabela 3.6: Algumas empresas que fazem a reciclagem de baterias de Ni-Cd.

País	Empresa
França	SNAM
Suécia	Saft – Oskarshamm
E.U.A.	INMETCO
Alemanha	AccAccurec Mühlheim
Japão	Japan Recycle Centers

Fonte: EPA, 2001.

Na França, utiliza-se o processo SNAM - SAVAM e na Suécia o processo SAB - NIFE para a reciclagem de baterias de Ni-Cd. Ambos os processos fazem uso de um forno totalmente fechado, no qual o cádmio é destilado a uma temperatura entre 850 e 900 °C. Ao passo que o níquel é recuperado em fornos elétricos (DAVID, 1995).

Nos EUA, a empresa INMETCO (International Metal Reclamation Company), que é uma subsidiária da INCO (The International Nickel Company), é a única empresa que tem a permissão de reciclar baterias de Ni-Cd utilizando processo a alta temperatura. Este processo está em operação desde dezembro de 1995.

O processo utilizado pela INMETCO, assim como o SNAM-SAVAM e o SAB-NIFE, é baseado na destilação do cádmio. Nesse processo, o níquel recuperado é utilizado pela indústria de aço inoxidável. O cádmio fica nos fumos misturado com zinco e chumbo; segue para outra empresa para posterior separação (DAVID, 1995).

Devido aos inconvenientes dos processos pirometalúrgicos, como o alto custo energético e a elevada insalubridade, o estudo de alternativas ambientalmente saudáveis e economicamente viáveis, vem sendo impulsionado para o tratamento de pilhas e baterias usadas. Nesta ótica, destacam-se os estudos de processos através de rotas hidrometalúrgicas, conforme relatado na literatura (PONS *et al.*, 1997; ZHANG *et al.*, 1998; PIETRELLI *et al.*, 2005; RUDNIK, 2007; FRENAY *et al.*, 1994; AMMANN, 1995; ESPINOSA; TENÓRIO, 2006; BARANDAS *et al.*, 2007).

A abertura ácida ou lixiviação é o meio universal de tratamento por essa via (TAIT, 1993; PRESTON *et al.*, 1994; RICKELTON *et al.*, 1998; OWUSU, 1998; ROZÁRIO *et al.*, 2006; ZHU, *et al.* 2003; FREITAS; ROSALEM, 2005; MATUANO *et al.*, 2006). Com relação a esta técnica, os métodos que apresentam maior amplitude de aplicação são os processos de extração por solventes ou troca iônica.

A troca iônica é recomendada 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 solvente 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).

A extração por solvente é uma técnica de separação baseada na distribuição de um soluto entre duas fases imiscíveis (MARCUS, 1992). É possível aplicar o processo de extração por solventes para a retirada quantitativa de uma espécie, ou então a separação de maior quantidade de um constituinte interferente numa mistura. A extração por solvente foi demonstrada como sendo um dos métodos de recuperação de metais mais econômicos (LO *et al.*, 1983; ROSENQVIST, 1974).

Na extração por solvente, também chamada de extração líquido-líquido, usa-se um solvente orgânico que se liga com o íon metálico separando-o da solução (GALÁN *et al.*, 1998; RITCEY; ASHBROOK, 2005, REDDY *et al.*, 2006). Posteriormente, o metal constituinte da pilha/bateria pode ser recuperado por eletrólise ou por precipitação, variando-se o pH da solução (XUE, *et al.*, 1992; LYMAN; PALMER, 1994; CONTESTABILE, *et al.*, 1999; LUPI, *et al.*, 2000).

Geralmente, o cádmio pode ser separado com solventes organofosforados puros ou diluído em solvente inerte (querosene). Os rendimentos em recuperação são muito elevados (acima de 99% m/m) (PRESTON *et al.*, 1994; RICKELTON *et al.*, 1998; GALÁN *et al.*, 1998; OWUSU, 1998). A extração seletiva do cobalto foi demonstrada por TAIT (1993) com o uso de solventes organofosforados.

Não é recomendável tratar as baterias níquel-cádmio e níquel metal-hídreto juntas (teores diferentes de níquel, cádmio e outros elementos caso a caso) para não comprometer a eficiência do processo aplicado à recuperação dos mesmos (MATUANO, *et al.*, 2006). Outra rota proposta prevê a recuperação do níquel (ROZÁRIO *et al.*, 2006) e do cádmio (BARTOLOZZI *et al.*, 1995; YANG, 2003) por via eletrolítica similar ao processo de galvanoplastia.

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

Estão disponíveis na literatura vários estudos em que é possível a lixiviação de 99% (BARTOLOZZI *et al.*, 1995) até 99.95% do Cd (XUE *et al.*, 1992). Pietrelli (1999) descreveu os parâmetros da lixiviação que foram otimizados na Itália pela ENEA. Foi usado ácido sulfúrico 2M a 110 °C e durante 6 horas. Obteve-se como resultado 60% de lixiviação para o cátodo e 97% para o ânodo.

Diversos processos já foram patenteados como o processo proposto por Nguyen (1990), para recuperação simultânea de dióxido de manganês e zinco; Hydrometal (1994) apresentou o processo para recuperação dos metais constituintes das baterias de chumbo-ácido. Diaz; Andrews (1996) desenvolveram o processo PLACID, para tratamento das baterias de chumbo-ácido. Em Bartolozzi (1990) há descrição de outros processos.

Bartolozzi *et al.* (1994) sugeriram um processo em escala laboratorial com etapas de lixiviação ácida, seguida de eletrólise do material resultante. Por outro lado, o processo desenvolvido por Fröhlich; Sewing (1995) empregaram etapas de separação como lixiviação ácida, filtração, lavagem, extração por solvente, eletrólise, troca iônica, precipitação e osmose reversa para tratamento da mistura de pilhas de vários tipos.

Rabah *et al.* (1999) realizaram o tratamento do pó de pilhas usadas empregando o processo hidrometalúrgico. A lixiviação foi realizada com ácido clorídrico e/ou ácido sulfúrico através de atmosfera inerte; o zinco foi precipitado com ácido oxálico e recuperado por filtração; o manganês foi precipitado na forma de carbonato de sódio. Em outro trabalho, Rabah *et al.* (1995) recuperaram zinco para extração dos sais metálicos, mostrando uma eficiência de extração de 99%.

Ainda merece menção a proposta de um processo bio-hidrometalúrgico com bactérias do gênero *Thiobacillus ferrooxidans*, proposto por Cerriuti *et al.* (1998). Os autores chegaram à conclusão que a 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. Resultado semelhante foi obtido por ZHU *et al.* (2003).



Gonçalves *et al.* (2002) estudaram a lixiviação sulfúrica de baterias de Ni-Cd e concluíram que temperaturas na ordem de 90 °C e concentração de ácido sulfúrico de até 3 mol/L eram necessárias para dissolução dos eletrodos. A cinética de dissolução do níquel metálico observada foi particularmente lenta.

Reddy *et al.* (2006) verificaram ser possível a extração seqüencial de níquel, cádmio e cobalto com os solventes TOPS 99, Cyanex 923, Cyanex 272, Cyanex 302 e Cyanex 301 em meio sulfúrico, sob condições otimizadas (pH, número de estágios, razão fase aquosa/fase orgânica, concentração do solvente em querosene).

Barandas *et al.* (2007) estudaram a recuperação de cádmio de baterias níquel-cádmio via extração seletiva com tributílfato (TBP). Obtiveram cádmio com elevado rendimento (99,9% m/m), alto grau de pureza (99,5% m/m) e livre de níquel, por meio de extração com TBP puro ou diluído em querosene.

Em termos gerais, as rotas pirometalúrgicas têm elevado consumo energético, geram poeira e gases, além da inocuidade ambiental destes processos ser também muito duvidosa. As rotas hidrometalúrgicas, por outro lado, consomem menos energia, possuem alta seletividade para os metais e não emitem gases poluentes (MATUANO *et al.*, 2006).

A opção pela via de tratamento hidrometalúrgica, nesta pesquisa, para a reciclagem das baterias de Ni-Cd, pode não se constituir em mais uma forma de transferência de poluição, ser versátil, dado a possibilidade de se poder recuperar os metais separados de diversas formas, a depender da aplicação a qual se destinam. Proporcionando, desta forma, uma reciclagem com atratividade econômica, o que não seria possível pela rota pirometalúrgica.

Esta possibilidade pode tornar-se crucial na perspectiva de viabilização econômica do processo, além, é claro, de evitar a disposição dos metais constituintes altamente deletérios para o meio ambiente. Contudo, o uso desta rota implica em um maior número de operações unitárias, com o conseqüente aumento da complexidade do processo, devendo ser estudado com acuidade.

# MATERIAL E MÉTODOS

---

---

## Capítulo 4 – MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os principais materiais e métodos experimentais empregados na análise dos problemas ambientais decorrentes do uso de pilhas e baterias e para o desenvolvimento de um processo de reciclagem, especificamente para baterias do tipo de Ni-Cd, de elevado impacto ambiental.

### **4.1 Análise dos problemas ambientais decorrentes do uso de pilhas e baterias.**

Para a concretização do objetivo proposto, optou-se nesta pesquisa pela análise da legislação brasileira específica sobre o assunto, buscando conhecer a opinião de especialistas atuantes principalmente no meio acadêmico e ambiental, como forma de inferir a efetividade prática desta legislação à realidade do país; bem como investigar as providências adotadas por revendedores e fabricantes a respeito da logística reversa destes produtos.

Realizou-se, então, a seleção de sete fabricantes (empresas do segmento de telefonia, situadas no Brasil). E ainda de trinta revendedores (lojas de assistência técnica e venda de equipamentos que fazem uso de pilhas/baterias, do município de Fortaleza – Ceará), sendo vinte de aparelhos de telefonia e dez de eletroeletrônicos (Apêndice A).

Procedeu-se a uma pesquisa de campo de caráter descritivo junto aos revendedores, por meio de questionamento direto aos atendentes das lojas de venda ou assistência técnica sobre qual deveria ser o destino das baterias utilizadas em aparelhos de telefonia e eletroeletrônico pós – consumo (Apêndice B).

A investigação com relação aos fabricantes foi realizada por meio do estudo de casos, pois, de acordo com YIN (2005), o estudo de caso representa uma investigação empírica e compreende um método abrangente, com a lógica do planejamento, da coleta e da análise de dados. Pode incluir tanto estudos de caso único quanto de múltiplos, assim como abordagens quantitativas e qualitativas de pesquisa.

Por meio de visitas às *home-pages* das empresas fabricantes de celulares, (Gradiente, Sony-Ericsson, LG, Nokia, Samsung, Motorola e Siemens), investigou-se como os fabricantes de celulares tratam da questão ambiental na gestão de resíduos sólidos, no tocante a disponibilização e fornecimento de informações claras aos consumidores a respeito da logística de coleta e disposição final destes resíduos.

Após o levantamento do parecer de diversos especialistas em registros de arquivos a respeito da legislação, de pesquisa estruturada com auxílio de questionários respondidos por revendedores e de acesso às informações fornecidas por fabricantes em suas *home-pages*, os dados foram coletados e analisados, com base no referencial teórico e nos objetivos da presente pesquisa.

Ressalta-se que o tratamento utilizado para a análise dos dados foi qualitativo descritivo, objetivando caracterizar o problema sem pretensão imediata de solucioná-lo (BABBIE, 2005).

#### **4.2 Processo de reciclagem para baterias do tipo de Ni-Cd.**

No intuito de executar uma pesquisa que cubra a diversidade de aspectos que podem influenciar no desenvolvimento de uma rota processual para a reciclagem de baterias, é necessária a realização de várias operações unitárias para atingir a consolidação do objetivo desejado.

Na Figura 4.1 apresenta-se um esquema simplificado das operações desenvolvidas durante o estudo da rota de tratamento das baterias de Ni-Cd realizadas no âmbito desta pesquisa.

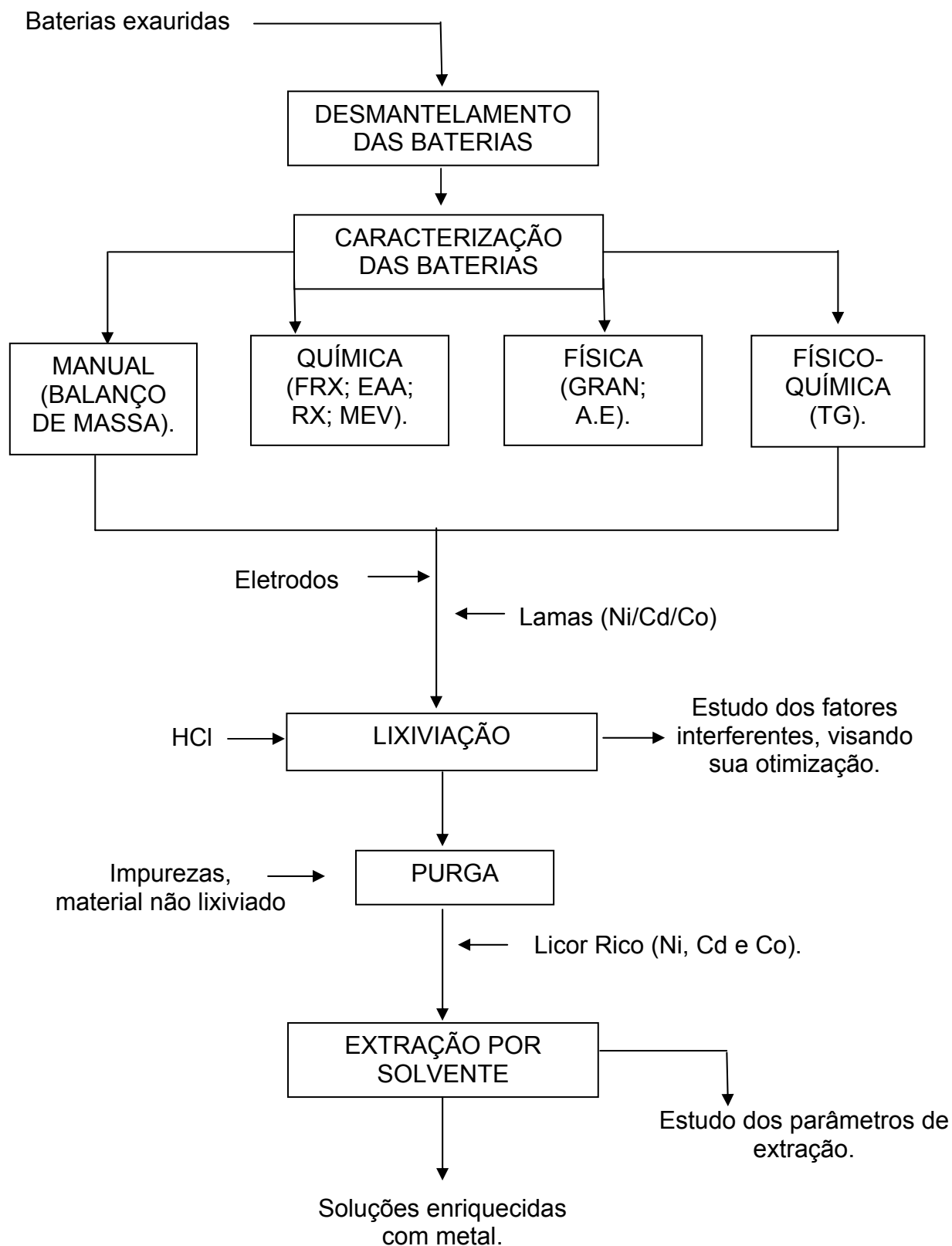


Figura 4.1: Fluxograma das atividades e dos ensaios adotados no desenvolvimento do processo proposto para a reciclagem de baterias Ni-Cd.

O estudo do processo proposto nesta pesquisa incide sobre as operações de natureza físico-química: caracterização, lixiviação e extração por solventes. O estudo das operações de processamento físico, mecânico ou manual, não foi o foco principal desta pesquisa.

O processo apresentado baseia-se na caracterização, na solubilização dos metais contidos nos eletrodos das baterias de Ni-Cd, numa operação de lixiviação com ácido clorídrico, e ao estudo da separação dos mesmos por extração com solventes seletivos, de forma a propor uma forma de separação destes metais, com base na determinação dos parâmetros de extração.

Procedeu-se ainda à purga de impurezas (algum material não lixiviado, eventualmente) e ao cálculo do balanço de massa dos componentes da bateria. O processo proposto também estará apto a tratar outros tipos de resíduos similares, como por exemplo, lamas contendo níquel, cádmio e cobalto, tal como também é ilustrado no fluxograma (Figura 4.1).

O foco do estudo do processo proposto concentrou-se nas operações de lixiviação e de extração com solventes, dada a sua relevância para o processo proposto. A lixiviação é a operação nuclear de todo o processo, da qual depende o rendimento global atingido; da extração com solventes depende a eficiência de separação dos metais, sendo assim a operação que condiciona a pureza e logo o valor económico final dos produtos.

A alternativa inovadora apresentada nesta pesquisa mostra-se mais adequada do ponto de vista económico e ambiental, em relação ao processo pirometalúrgico em uso em escala comercial para o tratamento das baterias de Ni-Cd. Visto que esta rota requer alto consumo energético, gerar poeira e gases, a inocuidade ambiental desta rota é muito duvidosa. Portanto, é esta a contribuição proposta por esta pesquisa no sentido de contribuir com formas de tratamento destes resíduos potencialmente perigosos ao meio ambiente e ao homem.

#### 4.2.1 Material

##### ✓ Baterias

As baterias exauridas de níquel-cádmio utilizadas nesta pesquisa foram basicamente, recolhidas em lojas que trabalham com venda e manutenção de equipamentos que fazem uso destas baterias.

Entre as baterias recolhidas, apesar da grande diversidade de modelos e marcas, quatro marcas (A, B, C e D) de dois modelos (botão e cilíndrica) foram selecionadas para a utilização nesta pesquisa. Como estes modelos foram encontrados com bastante frequência nas lojas, foi adotado este critério como escolha.

Desta forma, conforme numeração a seguir, foram utilizadas as seguintes baterias:

- 1 - Bateria 1 (Marca A, Cilíndrica)
- 2 - Bateria 2 (Marca B, Cilíndrica)
- 3 - Bateria 3 (Marca C, Cilíndrica)
- 4 - Bateria 4 (Marca D, Botão)

##### ✓ Reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes para realização desta pesquisa:

- Ácido clorídrico (HCL p.a., 37% puro, marca Synth).
- Soda cáustica (NaOH p.a., 98.5% puro, marca Dinâmica).
- Carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  p.a., 99,5% puro, marca Ecibra).
- Cloreto de Níquel ( $\text{NiCl}_2$ ), de Cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ) e de Cobalto ( $\text{CoCl}_2$ ) (p.a., 99% puro, marca Dinâmica).
- Querosene (fornecedor União).
- Extratores DEPHA e Cyanex, gentilmente cedidos pela UFRJ.

#### 4.2.2 Equipamentos

Os equipamentos usados para realização desta pesquisa foram, basicamente:

- O Difratorômetro de Raios-X/Rigaku (DMAXB) e a Fluorescência de Raios-X/Rigaku (ZSX Mini II) existentes no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.
- O Microscópio Eletrônico de Varredura (XMU) existente no Laboratório de Eletroquímica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.
- O Termogravimétrico/Shimadzu (TGA 50 H) existente no Laboratório de Termoanálise do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.
- O Espectrofotômetro de Absorção Atômica (GBC 906), as Peneiras da Série Tyler de 32 a 400 mesh (BERDEL), o Banho Metabólico/Marconi (MA-095), a Balança Analítica/Marconi (MA-095), a Chapa Aquecedora/Marconi (MA-038), Morsa, Capela e pHmetro/Hanna Instruments (HI706) existentes no Laboratório de Análise de Traços do Departamento de Físico-Química e Analítica da Universidade Federal do Ceará.
- O Analisador de área específica (TPR/TPD) existente no Laboratório de Materiais e Cátalise do Departamento de Físico-Química e Analítica da Universidade Federal do Ceará.



### 4.2.3 Métodos

#### 4.2.3.1 Caracterização das baterias

A caracterização das baterias exauridas é primordial, pois com a identificação e quantificação adequada dos constituintes destes resíduos é possível não só avaliar o impacto ambiental e o proveito econômico como também desenvolver alternativas de tratamento que deverão ser avaliadas e otimizadas posteriormente.

##### ✓ Caracterização Manual

Com o objetivo de quantificar os vários materiais presentes nas baterias de Ni-Cd, foram selecionadas quatro baterias, de diferentes marcas e modelos. Estas foram abertas manualmente e seus diferentes componentes separados, pesados e classificados por tipos de material para realização da caracterização manual.

Por razões econômicas e principalmente ambientais, dentre os constituintes das baterias foi dado maior ênfase aos materiais (pasta) dos eletrodos, por serem potencialmente perigosos.

Para a caracterização manual as baterias foram desmontadas manualmente com auxílio de ferramentas como alicates, serras e de morsa para a sua fixação. Desta forma foi possível uma separação individualizada e eficiente dos seus componentes, sem riscos de contaminação.

Inicialmente, para abertura manual da bateria, suas extremidades foram serradas e foi feito um corte longitudinal, sendo abertas, então, com o auxílio de um alicate, possibilitando que o material interno fosse retirado (o cátodo, o ânodo e o separador).

Na Figura 4.2 apresenta-se o processo de desmontelamento da bateria para a caracterização manual do tipo cilíndrica. Este tipo foi utilizada em todos os ensaios experimentais desta pesquisa. Pode-se observar, que as placas suporte dos eletrodos estão enroladas em espiral juntamente com o separador.

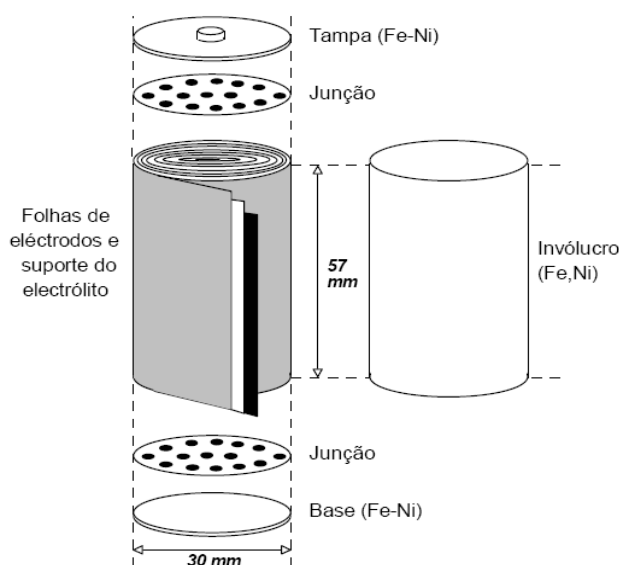


Figura 4.2: Processo de desmontagem das baterias.

As placas que contêm os eletrodos foram desenroladas e separadas cuidadosamente, a fim de evitar perda de material ou provocar contaminações e por simples torção das mesmas obteve-se as pastas constituintes dos eletrodos (cátodo e ânodo) das respectivas placas suporte. Este material é constituído de pequenos grânulos e foi assim utilizada na pesquisa sem tratamento adicional.

Assim, se procedeu à abertura de cerca de 100 baterias a fim de obter material suficiente não apenas para caracterização manual e físico e/ou química como também para realização dos ensaios de lixiviação, ressaltando-se que nesta etapa foram utilizados especificamente os materiais constituintes dos eletrodos das baterias de Ni-Cd.

✓ Caracterização Físico e/ou Química.

A análise química qualitativa dos diversos componentes obtidos da desmontagem das baterias foi realizada usando um equipamento de fluorescência de raios-X. A determinação quantitativa dos metais constituintes dos eletrodos das baterias foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica.

Os materiais dos eletrodos das baterias de níquel-cádmio tiveram suas fases identificadas por análise de difração de raios-X registrada no intervalo de  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , conforme procedimento do anexo A. A análise morfológica e química deste material foi feita por microscopia eletrônica de varredura com dispersão de energia.

Para obtenção de informações adicionais para uma caracterização mais completa e precisa deste material, determinou-se a distribuição granulométrica com o uso de peneiras da série de Tyler (abertura de 2,00 – 0,045 mm), de área específica pela técnica de adsorção de gás, segundo o método de BET (Brunauer, Emmett e Teller).

E ainda, foi analisado o comportamento termogravimétrico em fluxo de nitrogênio, no intervalo de temperatura de 0 a 1000°C, com razão de aquecimento de  $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  dos materiais constituintes dos eletrodos destas baterias.

Convém salientar que todo o estudo experimental desenvolvido nesta pesquisa foi conduzido utilizando-se equipamentos de proteção individual como luvas, óculos, máscaras e jalecos. Os testes foram desenvolvidos no interior de capela.

Os resultados obtidos na caracterização das amostras de baterias de níquel-cádmio exauridas, por meio das várias técnicas mencionadas, são relevantes para o estudo da rota processual das baterias sob investigação nesta pesquisa.

#### 4.2.3.2 Etapa de lixiviação

A lixiviação é uma operação crucial no processo de reciclagem em desenvolvimento neste estudo, pois é onde os metais que se pretende recuperar são solubilizados em meio ácido para posteriormente serem separados por extração por solventes.

##### ✓ Soluções de lixiviação

As soluções de lixiviação utilizadas na realização dos experimentos foram preparadas por dissolução da quantidade necessária de ácido clorídrico (HCl 37% puro - exemplar PA - peso molecular: 36,46 g/mol, densidade: 1,19 g/mL; marca Synth) em água destilada.

A padronização destas soluções foi feita por titulação com solução padrão de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  99,5% puro – exemplar PA – da marca Ecibra) utilizando o vermelho de metila como indicador.

Após a preparação e padronização, as soluções de lixiviação foram mantidas em recipientes hermeticamente fechados e sob abrigo da luz.

##### ✓ Ensaio da etapa de lixiviação

Os ensaios de lixiviação foram executados em escala laboratorial, em reatores de vidro borosilicatado com capacidade máxima de 250 mL, com sistema de aquecimento em banho termostaticado e agitação magnética.

O material dos eletrodos das baterias de níquel-cádmio (pasta cinza e preta) obtido por desmantelamento manual, foi submetido aos ensaios de lixiviação, nos quais foi estudada a influência dos fatores interferentes no rendimento de lixiviação destes eletrodos, visando otimizá-los.

A adição deste material à solução lixiviante contida no reator marca o início do processo de lixiviação. Completado o tempo estipulado numa determinada condição de estudo (relação entre o volume da solução lixiviante e a massa da pasta do eletrodo (L/S), temperatura (T) e concentração da solução lixiviante (C)), a porcentagem de lixiviado foi determinada, conforme PIETRELLI L., 2005.

O estudo é bastante amplo e de caráter exploratório, uma vez que não existem processos estabelecidos pela rota em desenvolvimento nesta pesquisa para o tratamento das baterias de níquel-cádmio em escala comercial no Brasil.

Há apenas uma empresa no país, Suzaquim, localizada em SP que realiza o tratamento de baterias em geral, por processo pirometalúrgico, que tem o inconveniente do alto consumo energético e da insalubridade ambiental. A modelagem da etapa de lixiviação foi realizada com o uso de um programa computacional por meio da análise estatística de experimento fatorial.

Trata-se de um método científico eficiente em que é possível não apenas avaliar a influência que cada fator exerce individualmente na resposta do processo em estudo, como também a possível interação entre eles e assim obter toda a informação relevante com um número necessário e suficiente de ensaios experimentais. A seguir, são fornecidos maiores detalhes desta metodologia.

#### 4.2.3.3 Planejamento fatorial

##### MATRIZ

O planejamento fatorial é um método de pesquisa proposto por diversos autores que estudam as técnicas de planejamento e análise de experimentos (MURPHY, 1977; STEINBERG; HUNTER, 1984; WERKEMA; AGUIAR, 1996; OLIVEIRA, 1999; BARROS NETO, 2003; RODRIGUES; IEMMA, 2005).

Este método visa à construção de um modelo empírico, que relacione as variáveis independentes  $x_i$  (denominadas fatores) com a variável dependente ou variável de resposta,  $Y$ . Esta, por sua vez, pode ser expressa por uma função matemática desconhecida, que se pode representar por,

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k) + \varepsilon \quad (4.1)$$

Onde  $\varepsilon$  representa o erro da função e  $k$  o número de fatores envolvidos. Os valores que cada fator ou variável assume denominam-se níveis. Os valores que a função  $Y$  assume para cada conjunto de condições experimentais denominam-se respostas.

Por razões de simplificação dos cálculos, é conveniente trabalhar na forma de fatores codificados, definidos de tal forma que assumem os valores unitários +1 ou -1, respectivamente, nos níveis alto e baixo das variáveis. Estes fatores  $x_i$  definem-se a partir das variáveis  $V_i$  pela expressão,

$$x_i = \frac{V_i - \frac{V_i^+ + V_i^-}{2}}{\frac{V_i^+ - V_i^-}{2}} \quad (4.2)$$

O planejamento fatorial  $2^3$  é representado geometricamente por um cubo (Figura 4.3), no qual é possível que três efeitos principais (A, B e C) sejam estimados, juntamente com as interações de segunda ordem (AB, AC e BC) e de terceira ordem (ABC) (MONTGOMERY; RUNGER, 2004).

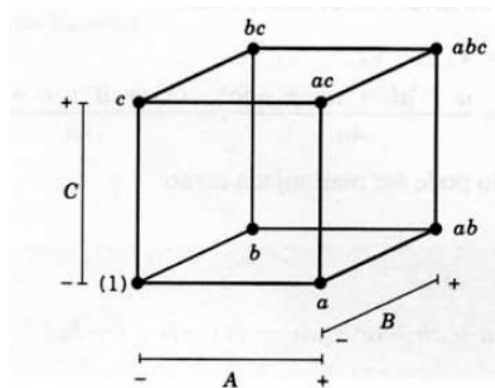


Figura 4.3: Representação geométrica do planejamento fatorial  $2^3$

Para obter o efeito de A, por exemplo, faz-se a média das quatro combinações do plano do lado direito do cubo, menos a média das quatro combinações do lado esquerdo. O exemplo é apresentado na equação 4.3.

$$A = \bar{x}_{A+} - \bar{x}_{A-} = \frac{a + ab + ac + abc}{4n} - \frac{b + (1) + c + bc}{4n}$$

$$= \frac{1}{4n} [a + ab + ac + abc - b - (1) - c - bc] \quad (4.3)$$

Da mesma forma, o cálculo dos demais efeitos é desenvolvido. A grandeza entre colchetes representa o contraste de cada combinação (respostas obtidas para diferentes arranjos entre os níveis dos fatores). Pode-se desenvolver uma tabela contendo sinais mais e menos representando os coeficientes de cada combinação e assim obter os contrastes de cada efeito para o planejamento (Tabela 4.1).

Começa-se a Tabela 4.1 fazendo as colunas dos efeitos principais A, B e C, associando o sinal mais ao nível alto e o sinal menos ao nível baixo. Feito isto, obtêm-se as colunas dos efeitos de segunda e terceira ordem pela multiplicação das colunas precedentes apropriadas, linha por linha. Por exemplo, a coluna AB é o produto da coluna A pela coluna B. O contraste para qualquer efeito pode ser facilmente obtido por meio da Tabela 4.1 (MONTGOMERY; RUNGER, 2004).

Tabela 4.1: Sinais para os efeitos no planejamento  $2^3$ .

Combinação	Efeito Fatorial							
	I	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
(1)	+	-	-	-	+	+	+	-
a	+	+	-	-	-	-	+	+
b	+	-	+	-	-	+	-	+
ab	+	+	+	-	+	-	-	-
c	+	-	-	+	+	-	-	+
ac	+	+	-	+	-	+	-	-
bc	+	-	+	+	-	-	+	-
abc	+	+	+	+	+	+	+	+

Utilizando-se a Tabela 4.1, o cálculo de qualquer efeito é determinado pela multiplicação das respostas das combinações na primeira coluna da Tabela 4.1 pelos sinais na coluna do efeito correspondente, pela adição do resultado de modo a produzir um contraste e, então, pela divisão do contraste pela metade do número total de corridas no experimento.

A coluna I representa a coluna identidade. Exceto para a coluna identidade I, cada coluna contém um número igual de sinais mais e menos. Qualquer coluna multiplicada por ela mesma resulta na coluna I e o produto de quaisquer duas colunas representa outra coluna na Tabela 4.1, por exemplo,  $A \times B = AB$ . Na prática, o contraste da coluna I é a soma geral de todas as respostas. Não é possível calcular o efeito para a coluna I, o que se obtém, na verdade, é a média aritmética das respostas.

O procedimento que pode ser utilizado para construir a matriz genérica do experimento fatorial  $2^k$  é descrito por DEVOR *et al.* (1992). Segundo esses autores para cada  $x_k$  da coluna, o sinal da coluna alterna em grupos de  $2^{(k-1)}$ , ou seja,  $2^{(k-1)}$  vezes (-1), seguido de  $2^{(k-1)}$  vezes (+1). Os autores definem esta forma de organização como ordem padrão (*standard order*). É importante ressaltar que outros métodos (ex. o algoritmo de Yates para o planejamento  $2^k$ ) podem ser utilizados para calcular os efeitos, conforme apresentados por OLIVEIRA (1999); DEVOR *et al.* (1992).

Nesta etapa dos experimentos alguns autores comentam que embora seja simples estimar esses efeitos, muitas vezes é difícil definir qual é realmente o fator de controle que produz uma diferença significativa nas respostas e na maioria das vezes necessita-se usar os gráficos lineares, de probabilidade normal e de Pareto e que para se concluir sobre os efeitos principais e de interação dos fatores é necessário aplicar técnicas de análise de variância (ANOVA) (DEVOR *et al.*, 1992; MONTGOMERY; RUNGER 2004).



## ANOVA

A técnica estatística de Análise de Variância, também conhecida como ANOVA (Analysis of variance) é utilizada para aceitar ou rejeitar, estatisticamente, as hipóteses investigadas durante a realização de experimentos.

O objetivo dessa técnica é analisar a variação média dos resultados dos testes e demonstrar quais são os fatores que realmente produzem efeitos (principais e de interação) significativos nas respostas de um sistema (DEVOR *et al.* (1992); MONTGOMERY (1997); BUTTON (2001); CARPINETTI (2000) e CRUZ *et al.* (1997)).

As hipóteses  $H_0$  e  $H_1$  para a análise dos efeitos das variáveis em questão e de suas interações, utilizando-se a análise de variância, estão mostradas abaixo:

$$H_0: \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_a = 0 \text{ (nenhum efeito principal do fator A)} \quad (4.4)$$

$$H_1: \text{no mínimo um } \tau_j \neq 0$$

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_b = 0 \text{ (nenhum efeito principal do fator B)} \quad (4.5)$$

$$H_1: \text{no mínimo um } \beta_j \neq 0$$

$$H_0: (\tau\beta)_{11} = (\tau\gamma)_{11} = (\beta\gamma)_{11} = \dots = (\tau\beta)_{ab} = (\tau\gamma)_{ac} = (\beta\gamma)_{bc} = 0 \text{ (nenhuma interação)} \quad (4.6)$$

$$H_1: \text{no mínimo um efeito de interação de segunda ordem}$$

Os resultados da ANOVA são geralmente apresentados conforme a Tabela 4.2. Tais resultados representam a análise do experimento fatorial com dois fatores, cada um deles com dois níveis.

As colunas na Tabela 4.2 incluem as fontes de variação (Efeito 1 (E1); Efeito 2 (E2); Interação do Efeito 1 e 2 (E12); Erro, Total), a soma dos quadrados (SSE1, SSE2, ..., SSD), os graus de liberdade (*g.l.*), os quadrados médios (MS), ou a variância dos parâmetros, e a estatística do teste  $F_0$  (MONTGOMERY, 1997).

Tabela 4.2: ANOVA de um experimento fatorial.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	<i>g.l.</i>	Quadrado Médio	F <sub>0</sub>
E <sub>1</sub>	SS <sub>E1</sub>	a-1	MS <sub>E1</sub> = SS <sub>E1</sub> /a-1	MS <sub>E1</sub> / MS <sub>R</sub>
E <sub>2</sub>	SS <sub>E2</sub>	b-1	MS <sub>E2</sub> = SS <sub>E2</sub> /b-1	MS <sub>E2</sub> / MS <sub>R</sub>
Interação E <sub>12</sub>	SS <sub>E12</sub>	(a-1)(b-1)	MS <sub>E12</sub> = SS <sub>E12</sub> /(a-1)(b-1)	MS <sub>E12</sub> / MS <sub>R</sub>
Erro	SS <sub>R</sub>	abn(n - 1)	MS <sub>R</sub> = SS <sub>R</sub> /ab(n-1)	
Total	SS <sub>D</sub>	abn - 1		

As fórmulas de cálculo para as somas quadráticas em uma análise de variância são dadas a seguir. Sendo facilmente resolvidas com uso de programas computacionais estatísticos que já trazem incluso estas equações.

$$SS_D = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}^2 - \frac{y_{...}^2}{abn} \quad (4.7)$$

$$SS_{E1} = \sum_{i=1}^a \frac{y_{i..}^2}{bn} - \frac{y_{...}^2}{abn} \quad (4.8)$$

$$SS_{E2} = \sum_{j=1}^b \frac{y_{.j.}^2}{an} - \frac{y_{...}^2}{abn} \quad (4.9)$$

$$SS_D = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{y_{ij.}^2}{n} - \frac{y_{...}^2}{abn} - SS_{E1} - SS_{E2} \quad (4.10)$$

$$SS_R = SS_D - SS_{E12} - SS_{E1} - SS_{E2} \quad (4.11)$$

Para testar as hipóteses H descritas, usa-se a distribuição F. Esta distribuição é largamente utilizada na estatística para testes de hipóteses, sendo definida como a razão entre duas variáveis aleatórias independentes, cada uma dividida pelo seu número de graus de liberdade. Assim, rejeita-se a hipótese H<sub>0</sub>, ao nível de significância, α, se F<sub>0</sub> (valor calculado) > F<sub>α</sub> (valor tabelado).

## MODELO

Os resultados obtidos num plano fatorial de ensaios permitem o ajustamento numérico de um modelo polinomial, que tem a forma,

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \dots \\ \dots + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 + \dots + \varepsilon \quad (4.12)$$

Onde Y é a resposta observada para uma dada combinação de níveis,  $\beta$  são os coeficientes do modelo e  $\varepsilon$  é o erro aleatório de Y. Este modelo é vulgarmente designado de linear ou de 1ª ordem. Se o modelo apresenta curvatura, nesta situação, poderá ser aconselhável o ajuste de um modelo quadrático ou de 2ª ordem, que terá a forma,

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \dots + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 + \dots \\ \dots + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \dots + \varepsilon \quad (4.13)$$

A determinação dos coeficientes do modelo pode ser feita utilizando o método dos mínimos quadrados. O procedimento é baseado nos conceitos apresentados pela literatura de projetos experimentais (GUEDES, 1996; MYERS; MONTGOMERY, 1995; HILL; HUNTER, 1996; MONTGOMERY, 1997).

Para avaliar a qualidade do ajuste de qualquer modelo pode-se utilizar o parâmetro  $R^2$ , chamado de coeficiente de determinação do modelo, definido pela razão entre a soma dos quadrados da regressão (SQR), e a soma dos quadrados total (SQT) equação (4.14):

$$R^2 = \frac{SQR}{SQT} \quad (4.14)$$

O valor máximo de  $R^2$  é 1, e só ocorrerá se não houver resíduo algum; se um determinado modelo deixa resíduos consideráveis, não é um modelo adequado. Quanto mais perto de 1 estiver o valor de  $R^2$ , ou seja quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo, o que se pode quantificar por meio da razão, apresentado na equação (4.14)

## ✚ MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO

### ✓ *Direção da Pesquisa*

Raramente o primeiro plano de ensaios permite obter um modelo que conduz, desde logo, ao ótimo da função. Contudo, fornece informação importante sobre a forma como o sistema em estudo reage perante os fatores considerados, permitindo reconhecer a direção a seguir no processo de otimização.

De forma a minimizar o número de ensaios a realizar, a definição desta direção deve, sempre que possível, obedecer a critérios rigorosos. O método de otimização mais comum é o designado por método de “Steepest Ascent” – método do Declive Máximo Ascendente, também denominado de método de Box-Wilson (HIMMELBLAU, 1970; COCHRAN; COX, 1987; MONTGOMERY, 1997).

Neste método, pretende-se deslocar o plano de ensaios para outra região dos em que os fatores  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ , estejam mais próxima do ótimo (Figura 4.5). Para tal, utiliza-se como direção de pesquisa o declive máximo do modelo ajustado no plano de ensaios,

$$Y_e = f(x_1, x_2, x_3) \quad (4.15)$$

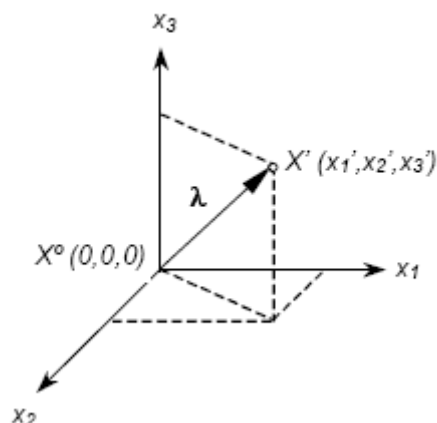


Figura 4.4: Pesquisa do ótimo da função-objetivo.

Este declive, dado em função das derivadas parciais da função em relação a cada uma das variáveis (equação 4.15), define um vetor denominado vetor gradiente,  $\nabla Y_e$  (equação 4.16).

$$\nabla Y_e = \left( \frac{\partial Y_e}{\partial x_1}, \frac{\partial Y_e}{\partial x_2}, \frac{\partial Y_e}{\partial x_3} \right) \quad (4.16)$$

Por questões de normalização, esse vetor é definido como vetor gradiente de norma unitária, ou seja,

$$(\nabla Y_e)_u = \left( \frac{\nabla Y_e}{\|\nabla Y_e\|} \right) \quad (4.17)$$

Onde a norma é definida pela equação,

$$\|\nabla Y_e\| = \sqrt{\sum_i \left( \frac{\partial Y_e}{\partial x_i} \right)^2} \quad (4.18)$$

Este vetor define a direção de pesquisa do processo de otimização. Na prática, testam-se experimentalmente pontos segundo essa direção, em incrementos  $\lambda$ , definindo sucessivamente os pontos dos ensaios, a partir do ponto central do plano anterior. Cada ponto da pesquisa é, pois definido por,

$$(x_1', x_2', x_3') = (x_1^0, x_2^0, x_3^0) + \lambda (\nabla Y_e)_u \quad (4.19)$$

Uma vez ajustado o modelo a superfície de resposta (*ANOVA para superfície resposta*), o ponto de estacionaridade (ponto ótimo) é definido pela equação,

$$\mathbf{x}_0 = -\frac{1}{2} \mathbf{B}^{-1} \mathbf{b} \quad (4.20)$$

Sendo que  $\mathbf{b}$  é um vetor linear e  $\mathbf{B}$  é uma matriz simétrica dos termos do modelo ajustado à superfície de resposta, cuja resolução pode ser obtida com o auxílio de programas computacionais estatísticos (STATISTICA, EXCEL, STATGRAPHICS, etc).

## ✓ ANOVA para superfície resposta

Quando é realizado um experimento fatorial  $2^k$ , dificilmente o experimentador sabe se a resposta de interesse varia de forma linear ou não linear em função dos fatores, pois apenas existem dois níveis para cada parâmetro. ANOVA é a ferramenta estatística que pode ser utilizada para testar se existe ou não curvatura na região central.

Segundo Montgomery (1997), a linearidade do modelo matemático pode ser verificada ao estimar a diferença entre a média das respostas para os pontos fatoriais do experimento ( $\bar{y}_f$ ), e a média dos resultados obtidos em  $n_c$  rodadas no ponto central ( $\bar{y}_c$ )

Se a diferença entre ( $\bar{y}_f - \bar{y}_c$ ) for pequena, então assume-se que o ponto central está próximo ao plano que contém as respostas do experimento fatorial (a superfície de resposta plana) e, portanto não há curvatura no sistema.

No entanto, se essa diferença for grande, assume-se que a superfície de resposta na região é não plana (MONTGOMERY, 1997; BOX; DRAPER, 1987). Para testar estatisticamente se existe ou não curvatura na região central, calcula-se a soma quadrática nesse ponto (SS curvatura), dada pela eq. (4.21).

$$SS_{\text{Curvatura}} = \frac{n_f n_c (\bar{y}_f - \bar{y}_c)^2}{n_f + n_c} \quad (4.21)$$

Sendo que  $n_f$  é o número de resultados na parte fatorial do experimento e  $n_c$  é o número de resultados no ponto central.

Em seguida, a estatística F é determinada, conforme a eq. (4.22). Sendo que  $\sigma^2$  é uma estimativa do erro experimental (SSE) calculada a partir dos resultados no ponto central dado pela eq. (4.23). Sendo que  $y_c$  é a média dos resultados no ponto central e  $y_f$  são as respostas do experimento fatorial.

$$F_0 = \frac{SS_{\text{Curvatura}}}{\sigma^2} \quad (4.22)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n_c - 1} \quad (4.23)$$

Para aceitar ou rejeitar a hipótese de curvatura ou verificar se o modelo matemático é ajustado à superfície de resposta, será realizado o teste com a estatística F. Geralmente, se o valor de  $F_0$  for menor que a estatística crítica  $F_\alpha$ , para um dado nível de significância  $\alpha$ , significa que não existe uma curvatura acentuada no plano e, portanto o polinômio linear pode ser adotado como boa aproximação da superfície de resposta (KHURI; CORNELL, 1987).

Ao mesmo tempo, o teste aponta quais são os fatores mais importantes na modelagem. Geralmente, a análise de variância pode ser resumida na Tabela 4.3. É importante ressaltar que esses resultados podem ser obtidos por meio de programas computacionais estatísticos (STATISTICA, STATGRAPHICS, etc). Além dessa vantagem, na maioria dos programas computacionais está incluído o valor p; se este for menor que  $\alpha$ , a hipótese nula é rejeitada.

Tabela 4.3: Análise de variância de superfície de resposta.

Fonte de Variação	Soma Quadrado	g.l.	Quadrado Médio	F
Regressão ( $\beta_1, \beta_2, \dots \beta_i$ )	$SS_\beta$	K	$MS_\beta = SS_\beta/k$	$MS_\beta / MS_E$
Interação	$SS_{INTERAÇÃO}$	1	$MS_I = SS_{INTERAÇÃO}$	$MS_I / MS_E$
Curvatura do plano	$SS_{CURVATURA}$	k-1	$MS_C = SS_{CURVATURA}/k-1$	$MS_C / MS_E$
Erro	$SS_E$	$n_c-1$	$MS_E = SS_E/n_c-1$	
Total	$SS_T$	n-1		

Se, ao realizar a análise de variância (ANOVA), verifica-se que o modelo de primeira ordem não pode ser utilizado para ajustar a superfície de resposta, deve-se partir para a construção de um modelo de segunda ordem. No entanto, segundo Montgomery (1997), um planejamento experimental para o modelo de segunda ordem deve conter pelo menos três (3) níveis para cada fator. Portanto, a aplicação de um modelo de 2ª ordem envolveria a realização de outro plano fatorial com um número maior de observações.

No entanto, existe uma solução bastante eficiente e mais prática para solucionar esta aparente desvantagem, que permite complementar o plano existente com um número adicional de ensaios, em níveis devidamente escolhidos. No caso do plano fatorial  $2^3$ , os ensaios adicionais serão seis, situando-se na direção central das faces de um cubo, ao longo dos eixos, como se ilustra na Figura 4.5.

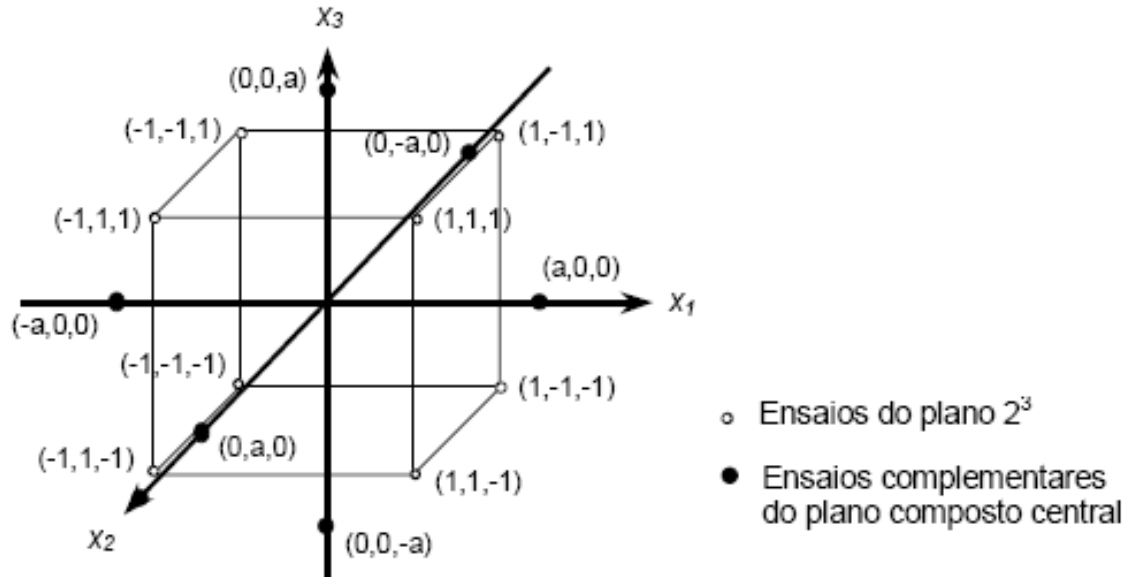


Figura 4.5: Representação gráfica do planejamento composto central.

Os pontos correspondentes a estes ensaios denominam-se pontos axiais. Um plano com estas características designa-se de plano composto central (PCC) MONTGOMERY (1997). O número total de observações para PCC é definido pela equação 4.24, onde  $n$  representa o número de réplicas no ponto central  $(0,0,0)$ .

$$2^k + 2k + n \quad (4.24)$$

A escolha da posição dos ensaios adicionais é importante, pois condiciona o valor do ajuste. O critério normalmente utilizado é o da ortogonalidade do plano. Nestas condições, o “desenho” dos ensaios diz-se rotatório ou giratório, o que significa que a variância da resposta prevista num determinado ponto é função unicamente da distância desse ponto à origem dos eixos e não da direção do mesmo no espaço. Esta característica é importante quando se pretende que o plano proporcione estimativas da resposta igualmente precisas em todas as direções. Esses resultados podem ser obtidos por meio de programas computacionais estatísticos.



#### 4.2.3.3 Etapa de extração

Desta etapa depende a eficiência de separação dos metais contidos no licor de lixiviação obtido em condições previamente otimizadas pela modelagem fatorial.

##### ✓ Soluções aquosas

A solução aquosa de alimentação foi preparada por solubilização dos cloretos dos metais em água desionizada. Os reagentes utilizados são de pureza analítica (p.a., 99% de pureza mínima, fabricante Dinâmica), nomeadamente o cloreto de níquel, de cádmio e de cobalto.

Para o ajuste do pH, utilizaram-se soluções de soda cáustica (NaOH 2M e 4M) e soluções acidificadas (HCL 2M e 4M). As soluções de soda foram preparadas por dissolução da quantidade necessária de hidróxido de sódio (NaOH p.a., 98.5% de pureza mínima, fabricante Dinâmica) em água destilada.

Solução aquosa de ácido clorídrico 5M foi utilizada como solução reextratora e soluções aquosas contendo o metal, com maior afinidade com o dado extrator foram utilizadas como soluções de lavagens.

As concentrações dos metais na solução de lavagem bem como na solução aquosa de alimentação foi definida com base na solução de lixiviação otimizada (3,0g/L de Ni, 2,5g/L de Cd e 0,05g/L de Co).

Nas fases aquosas a determinação da concentração dos metais foi realizada diretamente após diluição adequada por espectrometria de absorção atômica.

Os padrões necessários à construção das curvas de calibração para a determinação dos metais por espectrometria de absorção atômica foram preparados por diluição a partir da respectiva solução padrão de 1000 ppm do metal (Cd, Ni ou Co), as condições de análise e os dados referentes a etapa de extração do processo estão descritos no Apêndice C.

## ✓ Soluções orgânicas

A solução orgânica foi preparada dissolvendo em querosene (fornecedor União) os extratores, a saber: DEPHA e o Cyanex, gentilmente cedidos por uma instituição de pesquisa (UFRJ).

Utilizou-se uma razão de extrator e querosene de 30%v/v (MATUANO et al., 2006). A determinação da concentração dos metais na fase orgânica foi determinada por balanço de massa.

## ✓ Ensaios da etapa de extração

No estudo em escala de bancada os ensaios de etapa de extração foram realizados pondo em contato as soluções orgânicas e aquosas, na relação de 1:1, por 20 minutos, em reatores de vidro borosilicato com capacidade 100 mL, sob agitação constante e monitoramento do pH.

O pH foi ajustado por meio da adição de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH 2 e 4M) ou ácido clorídrico (HCL 2 e 4M) com auxílio de pipetas, de acordo com a necessidade. Após o tempo de contato estabelecido, a agitação foi desligada e a mistura deixada em repouso, até a separação das fases (vide Figura 4.6). Em seguida foi determinada a concentração dos metais na fase aquosa por espectrometria de absorção atômica.

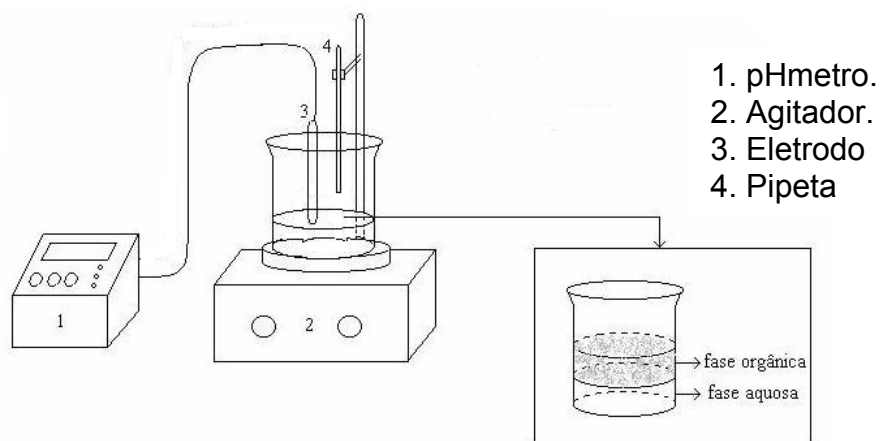


Figura 4.6: Esquema da montagem utilizada nos ensaios desta etapa.

# RESULTADOS e DISCUSSÕES

---

---

## Capítulo 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, é apresentado e discutido o conjunto de resultados experimentais obtidos nesta pesquisa.

### **5.1 Análise dos problemas ambientais decorrentes do uso de pilhas e baterias.**

#### *5.1.1 Considerações sobre a legislação brasileira sobre o assunto.*

Considerando os impactos negativos causados ao meio ambiente pelo descarte inadequado das pilhas e baterias usadas e a necessidade de disciplinar o descarte e o gerenciamento ambientalmente adequado (coleta, reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final) destes dispositivos, entrou em vigor, em 22 de julho de 2000, a Resolução n° 257/99 do CONAMA.

Esta resolução passou a responsabilizar fabricantes, importadores e comerciantes de pilhas e baterias pela coleta desses produtos no fim de sua vida útil, devendo aceitar dos usuários a devolução das unidades utilizadas (art. 1º).

Além de estabelecer o limite da quantidade de mercúrio, chumbo e cádmio que as pilhas e baterias fabricadas, importadas e comercializadas devem possuir (art. 6º), permitindo desta forma a aqueles que atenderem a estes limites serem dispostas junto com os resíduos domiciliares, em aterros sanitários (art. 13º).

De acordo com uma norma do direito ambiental, o princípio do poluidor-pagador, aquele quem gera o problema é, também, responsável por sua solução. Entretanto, a Resolução n°. 257 do CONAMA é pouco restritiva, por permitir que alguns tipos de pilhas e baterias, sejam jogados juntamente com resíduo sólido comum em aterros. Deve-se alertar também para questão de outros tipos de pilhas e bateria que mesmo não contendo os referidos metais, o volume e a velocidade de geração, atualmente, representam problema ambientais, assim como os resíduos regulamentados.

Admitir que pilhas com determinados limites de metais pesados possam ir para o lixo comum em um país onde grande parte do lixo coletado não tem uma destinação correta é preocupante. De acordo com PNSB, realizada pelo IBGE, cerca de 63% dos municípios brasileiros declararam que jogam o lixo urbano recolhido em lixões. Só 36% do lixo coletado ia para aterros sanitários, muitos deles não licenciados (IBGE, 2007).

Está-se na contramão da disposição ambientalmente saudável. Pois ao final as pilhas estão juntas com os resíduos domiciliares, sendo encaminhadas para lixões, estas entram em deterioração e contaminam o meio ambiente com metais pesados. Desta forma, o consumidor, ao jogar as pilhas no lixo comum, pode estar dentro da legalidade, mas provocando riscos à própria saúde e ao meio ambiente.

De acordo com a ATSDR (Agency for Toxic Substances & Disease Registry) - agência norte-americana que reúne registros de substâncias tóxicas e doenças - o mercúrio, o chumbo e o cádmio são metais altamente tóxicos, afetam o sistema nervoso central, os rins, o fígado, os pulmões; o cádmio é carcinogênico e o mercúrio também provoca mutações genéticas. O fator agravante é que estes elementos químicos são bioacumulativos.

A Resolução CONAMA no 263, de 12/11/99, determina a inclusão das pilhas do tipo miniaturas e botão no art. 6º da Resolução CONAMA no 257. Um dos problemas mais críticos, relacionados com esse tipo de bateria, é a sua difícil segregação, quando da utilização do resíduo urbano para a produção de composto orgânico que pode ser utilizado na agricultura.

Ao fazer parte do composto, essas baterias passam a ser vetores da introdução de mercúrio na cadeia alimentar. Segundo a Agência de Controle de Poluição Ambiental do Estado de Minnesota, basta a presença de duas unidades de baterias de mercúrio do tipo botão, em um quilo do composto, para limitar o uso do mesmo na nutrição do solo e de plantas (GOMES, 2000).

Considerando os possíveis danos dos metais, o prudente seria que as empresas reciclassem todos os tipos produzidos. Porém, com a facilidade oferecida pela resolução fica mais barato jogar no lixo comum, já que resolução atesta às empresas que determinados tipos de pilhas e baterias são considerados lixo comum.

Para reciclar este tipo de material, uma empresa de Suzano (São Paulo), portadora de licença da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb), cobra, em média, R\$ 1 mil por tonelada de pilha reciclada. No exterior, a reciclagem custa, em média, cerca de R\$ 7 mil por tonelada, fora o transporte.

As resoluções do CONAMA não fazem previsão do mercado paralelo de pilhas irregulares e falsificadas. Tais produtos, além de utilizarem falsas marcas de grande penetração no mercado, muitas vezes contêm altos teores de mercúrio e, assim, não representam somente um problema tributário, mas um sério problema de saúde pública e um risco para o meio ambiente (AFONSO *et al.*, 2003).

De acordo com o relatório do INMETRO, divulgado pelo IDEC (2007), para que elas sejam retiradas do mercado, além da fiscalização do governo, os consumidores precisam fiscalizar e exigir informações claras sobre a origem do produto. O relatório informa que as pilhas asiáticas, comercializadas de forma ilícita no Brasil, a preços muito inferiores aos das nacionais, são um embuste ao consumidor e um grande risco à saúde e ao meio ambiente.

Segundo a ABINEE (2007), 40% das pilhas vendidas no Brasil são ilegais, fabricadas com teores de metais pesados até sete vezes superiores aos permitidos pelo CONAMA. Além disso, duram 10 a 30 vezes menos que as legais. O que aparentemente é vantagem torna-se um prejuízo para o bolso do consumidor, que joga dinheiro fora e ainda polui o meio ambiente. E ainda, não trazem na embalagem a indicação do fabricante e do importador e nem orientações para o descarte do produto. As poucas informações vêm em idioma estrangeiro.

Até a década de 1990, no Brasil, não se cogitava sobre a questão da contaminação ambiental por pilhas e baterias usadas. No entanto, desde 1999, o país passou a ser o único país da América do Sul a ter uma legislação específica que dispõe sobre gerenciamento de pilhas e baterias exauridas.

Porém, essa medida legal, embora necessária, mostra-se insuficiente para solucionar, na prática, o problema do descarte inadequado desses resíduos. Desde sua publicação, tem sido gerada muita informação desencontrada.

O professor Lélío Massai, da PUC-Campinas, e os representantes da ABINEE concordam que as pilhas e baterias de celulares piratas – pelo menos 50% desse mercado – representam uma ameaça não só ao meio ambiente, mas à saúde humana. Discordam, porém, no que tange a lei que regula o recolhimento ou não do material usado (FÁVARO, 2005).

Segundo a ABINEE, as pilhas comuns e alcalinas, podem ser jogadas no lixo doméstico. Para o professor Lélío Massai, porém, dizer que as “pilhas comuns” podem ser jogadas no lixo doméstico significa fechar os olhos para um risco grande. “A ABINEE representa as indústrias, para as quais esta resolução é confortável, pois permite que os fabricantes joguem essas pilhas no lixo comum”, diz.

Em março de 2004, a Associação Brasileira da Indústria Eletroeletrônica (ABINEE) preparou um documento de ratificação dos comentários feitos por professores e consultores convidados para a segunda reunião do grupo de trabalho sobre a revisão da resolução 257/99 (FÁVARO, 2005).

A afirmação do professor Julio Carlos Afonso (da Universidade Federal do Rio de Janeiro), de que não existem baterias ou pilhas seguras para o meio ambiente, de que o lixo comum não é lugar de pilha velha e de que esse tipo de material deve receber tratamento especial foi contestada pela ABINEE.

Segundo a associação, estudos realizados pelo Waterloo Risk Assessment Study, no Canadá; Fukuoka University Landfill Study, no Japão; e University of Liege, na Bélgica, “a disposição de pilhas e baterias alcalina-manganês e zinco-manganês nos níveis atuais da tecnologia não causa nenhum risco significativo à saúde e ao meio ambiente”.

O pesquisador Massai, da PUC, contesta a contrargumentação. “Esses estudos foram realizados por pesquisadores diretamente ligados à indústria eletro-eletrônica. Na literatura científica há inúmeros artigos sobre os efeitos nocivos dos metais pesados na fauna e na flora.”

De acordo com o gestor ambiental Titan de Lima, a resolução entra em choque com a Lei de Crimes Ambientais, número 9.605 de 1998, que torna crime o lançamento de qualquer elemento degradante ao meio ambiente, pois as pilhas e baterias, apesar de estarem sendo fabricadas dentro dos limites permitidos, ainda contêm metais altamente contaminantes ao meio ambiente e ao homem, (ECOVIAGEM, 2008).

Segundo ABES (2000), apesar do CONAMA ter inovado no gerenciamento de resíduos perigosos, ao instituir a Resolução 257/99, está atrapalhando o processo de conscientização ambiental, ao não levar em consideração o consumo crescente de pilhas e baterias que, mesmo estando dentro dos limites impostos por lei, sendo permitido o seu descarte, ainda contêm metais pesados e, ao serem lançadas no solo, ocasionam grave contaminação do ambiente.

A gravidade do problema pode ser avaliada ao considerar-se que a pilha pode durar entre 100 a 500 anos para ser degradada, depois de descartada e que, no Brasil, cada indivíduo descarta uma média de 5 pilhas/ano, totalizando a preocupante cifra de 85 milhões de pilhas descartadas ao ano em nosso país. Portanto, os riscos existem e a preocupação quanto ao gerenciamento destes dispositivos procede.



O ex-deputado Emerson Kapaz incorporou as idéias do CONAMA e propôs uma política geral para tratamento de resíduos sólidos. O projeto tramitou por muito tempo no Congresso Nacional e nesse caminho incorporou tantas sugestões que no final das contas já era um amontoado com 374 artigos. “Em 2001, acabou sendo arquivado, nem chegou a ser colocado em votação”, conta Paulo Sergio Muçouçah, diretor de programas da S.Q.A.M.M.A (MEIO AMBIENTE, 2007).

Apesar de o gerador ser o responsável pelo destino de seus resíduos, a escassez de informação e de alternativas disponíveis para esse fim, aliada à carência de pessoal especializado, fazem com que algumas indústrias dispensem pouca ou nenhuma atenção a essa responsabilidade. Esse descaso, muitas vezes, é motivado pela deficiência na fiscalização e na crença de que o tratamento ou destino adequado dos resíduos acarretará altos custos para as empresas (SISINNO; MOREIRA, 1996).

Segundo Cleusa Gomes, Ministério do Meio Ambiente. “O grande problema da resolução sobre pilhas e baterias é o artigo 13, que cita que as pilhas regulamentadas podem ser encaminhadas junto com os resíduos domiciliares a aterros sanitários licenciados. Isso veio causar um ônus muito grande, pois toda a responsabilidade fica com o governo, pois esses aterros são obrigação do governo, mas nós sabemos que a realidade brasileira é bem diferente” (GOMES, 2000).

Em meio à discussão gerada pela Resolução 257/99 do CONAMA, foi publicada, em 4 de novembro de 2008, a Resolução CONAMA nº 401, impondo regras mais restritivas em relação à composição das pilhas e baterias, e também no que concerne ao seu descarte final após uso.

Esta resolução determinou nova redução nos limites de mercúrio, cádmio e chumbo na composição das pilhas e baterias portáteis, das chumbo-ácido, automotivas e industriais, das níquel-cádmio e óxido de mercúrio comercializadas em território nacional (art. 1<sup>o</sup>). O mercúrio teve redução de 95%, o cádmio de 87% e o chumbo de 50% dos valores definidos em 1999, bem como foram propostos critérios e padrões para o gerenciamento ambiental adequado.

A nova resolução obriga às redes autorizadas de assistência técnica, supermercados, farmácias e outros estabelecimentos comerciais, a manterem "postos de recolhimento adequados" de pilhas e baterias usadas, como previsto na resolução. Esses estabelecimentos têm 24 meses para disponibilizar aos consumidores locais adequados para a devolução das pilhas e baterias usadas, a partir da publicação desta resolução.

Para o Conselho de Logística Reversa do Brasil a Resolução 401/2008 não considera todos os elos da cadeia de consumo das pilhas e baterias, desde o consumidor até as entidades e empresas que eventualmente vão receber este material. "O consumidor precisa ter um estímulo para devolver as pilhas, o que não está previsto na lei", considerou Paulo Roberto Leite, presidente do Conselho.

Leite explicou que a implementação de um sistema de logística reversa para pilhas é complexo, porque, apesar do fato das pilhas serem pequenas e fáceis de serem transportadas, a dispersão geográfica é grande. Além disso, o sistema de coleta é potencialmente caro, porque nos pontos de coleta pode ocorrer mistura com outros produtos, requerendo uma separação seletiva do material (COSTA, 2009).

E ainda, os postos de coleta que deveriam existir, de acordo com resolução, em todos os estabelecimentos comerciais de pilhas e baterias, rigorosamente na prática isto não é cumprido. Embora não seja difícil convencer o comerciante a recolher as pilhas e baterias usadas, será difícil fiscalizar o que o comerciante vai fazer com elas, por isso é fundamental que se promova uma conscientização ambiental.

De acordo com a resolução referida, os estabelecimentos que comercializam os produtos mencionados no Art. 1º, bem como a rede de assistência técnica autorizada pelos fabricantes e importadores desses produtos deverão receber dos usuários as pilhas e baterias usadas para repasse aos respectivos fabricantes ou importadores, porém é facultado aos estabelecimentos receberem apenas as que comercializam, tornando a devolução no mínimo complexa para o consumidor.

A Resolução CONAMA nº 401/08 considera os fabricantes e importadores como responsáveis finais pelo dano ambiental que o descarte irregular de pilhas e baterias pode causar e assim os onera com a obrigação de promover o descarte regular desses produtos após consumo.

Porém, menos de 10% dos municípios brasileiros possuem aterros sanitários licenciados para receber este tipo de resíduo, por isso, muitos fabricantes não tomam como prioridade os programas de recolhimento das baterias usadas. Foge a alçada do CONAMA, o licenciamento dos aterros. Como licenciar os lixões é de competência dos Estados, o IBAMA não pode adotar medidas contra os fabricantes (MOURÃO, 2004).

Quanto ao sistema de coleta de baterias no Brasil, este ainda é embrionário e ineficiente. Grande parte dos fabricantes de baterias envia o material coletado para recicladoras fora do país. Há apenas uma empresa, Suzaquim, localizada em São Paulo, que procede a reciclagem deste tipo de resíduo, porém reciclar menos de 1% do que é comercializado no país.

De acordo com a Resolução 401/08 do CONAMA os fabricantes de pilhas e baterias que contenham chumbo, cádmio e mercúrio, deverão, estar inscritos no CTF de atividades potencialmente poluidoras ou utilizadoras dos recursos ambientais, apresentar, anualmente, ao IBAMA, laudo físico-químico de composição, emitido por laboratório acreditado junto ao INMETRO; e apresentar ao órgão ambiental competente plano de gerenciamento de pilhas e baterias, no prazo de 12 meses.

O IBAMA poderá requisitar amostras de lotes de pilhas e baterias produzidos ou importados para comercialização no país, para fins de comprovação do atendimento às exigências da Resolução. A constatação do descumprimento das exigências resultará na obrigação para o fabricante ou importador de recolhimento de todos os lotes em desacordo com a norma.

Desta forma, a Resolução CONAMA 401/08 pretendeu dar mais efetividade à responsabilidade pós-consumo dos fabricantes e importadores de pilhas e baterias. A responsabilidade pós-consumo tem seu fundamento na responsabilidade objetiva, pela qual responde pelo dano ou impacto ambiental todo aquele que possa ser havido como seu causador direto ou indireto.

A norma prevê, ainda, que nos materiais publicitários e nas embalagens de pilhas e baterias, deverão constar, de forma clara, visível e em língua portuguesa, a simbologia indicativa da destinação adequada, as advertências sobre os riscos à saúde humana e ao meio ambiente, bem como a necessidade de, após seu uso, serem encaminhadas aos revendedores ou à rede de assistência técnica autorizada.

Vale também ressaltar que grande parte das informações na embalagem (quando estas existem) não segue as normas especificadas e, muitas vezes, o produto é comercializado nas lojas em sua embalagem original, em idioma estrangeiro, sem tradução e de forma incompatível com a realidade local.

Mesmo em idioma local, sabe-se que no Brasil não há uma cultura das pessoas lerem embalagens de produtos, manuais e bulas de remédio, o que seria mais um motivo para um outro tipo de campanha, que atingisse, inclusive, a grande porcentagem de analfabetos existentes, cerca de 47 milhões (IBGE, 2007).

Embora a Resolução CONAMA 257/99 tenha sido revogada pela Resolução CONAMA 401/08 ainda existem as contradições e falhas apontadas. No entanto, não se pode deixar de reconhecer o mérito do CONAMA por esta iniciativa, pioneira na América Latina.

Mais recentemente, a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que dispõe sobre a Política Nacional de Resíduos Sólidos, tornando obrigatórios para os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de pilhas e baterias a estruturação e implementação de sistemas de logística reversa (art.33), é mais um degrau afirmativo da responsabilidade pós-consumo em matéria ambiental.

### 5.1.2 Orientações dadas por revendedores.

Para atendimento da legislação vigente, os estabelecimentos comerciais devem receber as baterias usadas devolvidas pelos consumidores e repassá-las aos fabricantes, para que estes dêem um tratamento adequado. Com o objetivo de verificar o atendimento à legislação, realizou-se uma pesquisa junto aos comerciantes do município de Fortaleza - Ceará, identificando quais as orientações dadas aos clientes quanto ao descarte das baterias utilizadas em aparelhos de telefonia e eletroeletrônicos, artigos indispensáveis em nossa sociedade consumista.

Foram envolvidas vinte revendedoras de aparelhos celulares e dez de aparelhos eletroeletrônicos. Como forma de investigar se há uma preocupação com a questão ambiental desses resíduos, no que se refere ao fornecimento de orientações ao consumidor sobre o que fazer com baterias usadas, foi realizado uma enquete junto aos atendentes das lojas de venda ou assistência técnica de aparelhos que fazem uso de pilhas ou baterias.

No que se refere às lojas de aparelhos eletroeletrônicos, foi constatado que não há uma estrutura de coleta; o nível de indiferença com relação ao assunto da pesquisa é elevado; em todas as lojas os atendentes desconhecem a lei; portanto, não orientam o consumidor como proceder em relação ao descarte das baterias, fato preocupante, pois a grande maioria dos equipamentos faz uso de baterias de níquel-cádmio, consideradas de grande impacto ambiental e cujo descarte é regulamentado pela legislação brasileira.

Com relação aos atendentes das lojas de telefonia, ao serem questionados sobre qual deveria ser o destino das baterias pós-consumo, 20% informaram que “você deve entregar as baterias velhas na loja própria das referidas operadoras”; 20% deram a orientação que “você decide, guarda em casa ou traz para loja que a gente descartar”; 30% disseram “ah! não tem problema, pode jogar no lixo, lá no lixo eles separam”; 30% orientaram que “traz pra cá que a gente recolhe depois, um carro da loja vem buscar”.

Quanto à responsabilidade legal dos comerciantes em informar ou fornecer uma destinação adequada para as baterias, verificou-se que não há um interesse real em fazer a logística reversa das baterias comercializadas, e tampouco informar ao consumidor sobre esta questão, bem como sobre o ciclo de vida do produto que o consumidor está adquirindo.

Para fugir da burocracia de tramitação do material a ser enviado aos fornecedores, algumas revendedoras orientam os usuários a entregarem as baterias exauridas na operadora ou fabricante da respectiva bateria. Embora a maioria das revendedoras possua urnas coletoras, ficam em locais de difícil visualização.

Percebe-se que não há uma preocupação por parte das lojas em divulgar aos usuários a respeito do ciclo de vida do produto que está adquirindo, provavelmente por receio de que assim procedam tenham possivelmente teria elevações significativas no retorno de baterias às lojas.

Embora haja, ainda que deficiente, uma estrutura de coleta direcionada às baterias de telefones celulares. A responsabilidade pelo conhecimento da lei, pelo retorno da bateria, recai sobre o consumidor, porém, este, desinformado, não cumpre sua função na cadeia de reciclagem das baterias, jogando-as no lixo doméstico.

Mesmo que tente proceder ao descarte de forma correta, o consumidor ainda tem que vencer a resistência oferecida por comerciantes, que somente informam receber quando as baterias são do tipo das que comercializam e o lamentável é que esta resistência tem o amparo legal, o que desencoraja o consumidor a insistir.

Dada à periculosidade destes dispositivos, é nítido que apenas a existência de leis, independente de seu conteúdo, não é suficiente para que a mesma seja conhecida e, muito menos, atenuar ou sanar os problemas ambientais decorrentes.

### 5.1.3 Providências adotadas pelos fabricantes.

A responsabilidade social, além de ser um exercício de cidadania empresarial, deve ser capaz de proporcionar qualidade de vida à população através da conservação do meio ambiente, de outras atividades profissionalizantes e educativas, tornando-se uma alavanca mercadológica indispensável quando se trata de reputação da empresa, da utilização do marketing social e, conseqüentemente, valoração de suas ações no mercado de capital (LUCA, 1998).

Com relação à questão ambiental, as empresas estão procurando adaptar-se aos novos tempos, modificando suas posturas referentes à conservação e ao uso racional dos recursos naturais e ao tratamento e disposição de resíduos. Para que possam estar em sintonia com os novos anseios ambientais e como conseqüência disto obter maior sucesso mercadológico, colaborando para a obtenção do almejado desenvolvimento sustentável.

Por lei, as empresas fabricantes de telefones são responsáveis pelo descarte das baterias de celular. Além de se preocupar em entregar o produto ao consumidor final, os fabricantes precisam possuir um canal para fazer a logística reversa da bateria ao final da vida útil, e para que o descarte possa ser feito de maneira correta sem danos ao meio ambiente. Este canal reverso opera e controla o fluxo e as informações logísticas do retorno dos bens de pós-consumo ao ciclo de negócios (LACERDA, 2002).

Por meio do método de estudo de casos múltiplos junto aos fabricantes de celulares – Gradiente, Sony-Ericsson, LG, Nokia, Samsung, Motorola e Siemens – investigou-se, a partir de visitas às suas *home-pages*, se os mesmos informam claramente aos consumidores sobre os seus mecanismos para a devolução das baterias ao final de seu ciclo de vida, bem como sobre os seus programas de coleta e reciclagem das baterias pós-consumo. A seguir, são apresentados os resultados da investigação.

#### A. Gradiente

O sistema de gerenciamento ambiental, implantado pela empresa, um dos dez primeiros certificados com a ISO 14001 em Manaus, tem como fundamento o uso racional dos recursos naturais, a produção minimizada de resíduos e da reciclagem. Além disso, estimula a coleta seletiva dos resíduos, contribuindo, assim, para a preservação do meio ambiente.

A legislação ambiental é um dos requisitos analisados e disseminados por toda empresa, onde os aspectos e os impactos ambientais causados pelas atividades da Gradiente são controlados, atendendo à legislação pertinente. Dentre os objetivos e metas da organização estão: monitoramento do consumo de energia elétrica; monitoramento do consumo de água; redução do resíduo destinado ao aterro sanitário; conscientização dos colaboradores em relação à preservação do meio ambiente.

A rede de assistência técnica e os pontos de venda da Gradiente possuem coletores para o depósito de baterias usadas. O consumidor também pode enviar, sem custo, as baterias usadas em qualquer agência dos correios para a Gradiente de Manaus, por meio de envelopes especiais com porte pago e proteção interna, postos a disposição em seus pontos de venda e assistência técnica.

#### B. Siemens

O ponto de coleta de baterias e pilhas recarregáveis utilizadas nos produtos Siemens compreende toda a rede de assistências técnicas de celulares e telefones fixos. As baterias dos aparelhos Siemens podem ser entregues em envelopes pago pela empresa ou qualquer assistência técnica, de onde serão encaminhadas para a Siemens para disposição final. A disposição final compreende o armazenamento temporário e posterior entrega de lotes para o re-beneficiamento por uma empresa especializada.



### C. Sony Ericsson

O trabalho ambiental da Sony Ericsson está baseado na abordagem de ciclo de vida do produto, que leva em conta o projeto, cadeia de suprimentos, fabricação, uso (funcionamento) e tratamento pós - consumo de todos os seus produtos. O objetivo da Sony é desenvolver e oferecer soluções que ajudem a reduzir o consumo dos recursos naturais e as emissões para o ar, terra e água.

A Sony Ericsson recolhe telefones celulares em grandes lojas ou assistências técnicas autorizadas. Quando o volume de baterias em qualquer um dos centros de serviços autorizados atinge 30 kg de baterias, este centro aciona a empresa GM&C para a coleta e o transporte das baterias. A GM&C agenda o envio do material a ser reprocessado a Suzaquim Indústria Química Ltda.

### D. Motorola

Criado em 1999, o programa de reciclagem da Motorola faz parte de uma ação global de preservação do meio ambiente, implantada no Campus Industrial e Tecnológico da empresa em Jaguariúna, atendendo às recomendações da ISO 14001.

Os usuários podem encaminhar as baterias esgotadas aos postos de serviço autorizados da empresa em todo o Brasil, onde existem urnas especiais para o depósito do material, ou envia-las diretamente à Motorola através de Sedex, com taxa a cobrar da empresa. Depois de coletadas, são enviadas para a empresa francesa SNAM, responsável pela reciclagem.

A empresa francesa SNAM já recebeu mais de 170 toneladas de baterias para serem submetidas ao processo de reaproveitamento, no qual a bateria é destruída e apenas os metais e produtos componentes são recuperados. O cádmio é recuperado com 99,99% de pureza; o aço e o níquel são enviados às siderúrgicas para serem transformados em aço inoxidável. Os plásticos e os circuitos impressos são incinerados para a geração de energia elétrica (ALEGRIA, 2007).

#### E. LG Eletronics

Em 2004, a LG firmou convênio com o CNPq para o desenvolvimento de uma tecnologia para reciclagem de baterias de celular. Ao final da vida útil da bateria, o consumidor deve entregá-la em qualquer um dos Centros de Serviços Autorizados da LG Eletronics, em qualquer lugar do Brasil. A empresa Julix, sediada em São José dos Campos, efetua a coleta das baterias de uma forma segura e a envia para a Suzaquim.

A Suzaquim, instalada em Suzano, na Grande São Paulo, é a única empresa brasileira a reciclar pilhas e baterias. Ao chegar na empresa, esses materiais são desmontados, moídos, e depois de passarem por um processo químico em um reator, são processados e novamente convertidos em óxidos metálicos, que vão constituir corantes para pisos cerâmicos, vidros e tintas.

#### F. Nokia

Os consumidores da Nokia podem encaminhar as baterias velhas aos postos de serviço autorizados em mais de 600 pontos do país. A Nokia encaminha os produtos para uma empresa na França, a SNAM (Société Nouvelle D’Affinage Des Métaux), que atua internacionalmente na área de processamento de baterias. Substâncias como cádmio, aço e níquel são reaproveitadas e o plástico e circuitos internos incinerados para a geração de energia elétrica.

#### G. Samsung

A coleta das baterias usadas da Samsung é feita nos seus postos de assistência técnica espalhados pelo Brasil. Nos quais estão disponíveis coletores, onde o usuário pode depositar sua bateria. A relação de assistência técnica é encontrada no site do fabricante.

## 5.2 Processo de reciclagem para baterias do tipo de Ni-Cd.

Na etapa prévia de caracterização, é feita a identificação das baterias utilizadas nesta pesquisa. Todas foram baterias de níquel-cádmio esgotadas, de diferentes marcas e modelos, usadas em aplicações diversas. Buscou-se realizar uma amostragem mais fidedigna da realidade comercial desses produtos.

As baterias de níquel-cádmio esgotadas são do tipo botão e cilíndrica, utilizadas em equipamentos de sinalização (bateria 1), telefonia fixa e móvel (baterias 2 e 3) e de informática (bateria 4). A caracterização de diferentes marcas (A, B, C e D) e modelos (botão e cilíndrica) dessas baterias visou quantificar os diversos materiais presentes, verificando uma possível variabilidade destes nas amostras analisadas.

Os ensaios de lixiviação foram realizados com os materiais constituintes dos eletrodos das baterias de níquel-cádmio esgotadas utilizadas em fotosensores (bateria 1). A escolha deste tipo de bateria não esteve associada a nenhum critério de seleção específico, apenas devida ao fato de ser possível dispor de uma amostra significativa deste material, permitindo assim a realização de todo o estudo experimental com o mesmo tipo de amostra.

As baterias utilizadas nos ensaios experimentais foram gentilmente cedidas por diversas lojas que trabalham, basicamente, com venda ou manutenção de equipamentos que fazem uso das mesmas, localizadas no município de Fortaleza - Ceará. Na Figura 5.1 são mostrados as baterias de Ni-Cd utilizadas na pesquisa.



Figura 5.1: Baterias de Ni-Cd utilizadas na pesquisa.

## 5.2.1 Caracterização das baterias

### 5.2.1.1 Caracterização Manual

Na Tabela 5.1 e na Figura 5.2 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização das baterias, onde os seus componentes foram manualmente separados, e classificados como materiais poliméricos (invólucro plástico), materiais metálicos (circuitos eletrônicos e contatos) e pilhas.

Tabela 5.1: Componentes das baterias caracterizadas.

Componentes (g)	Materiais poliméricos	Bateria			
		1	2	3	4
		9,0506	1,1220	1,0011	0,9822
Materiais metálicos	1,0012	1,0686	1,0041	1,7831	
Pilhas	580,6288	29,3571	28,6860	30,9135	
Total (massa da bateria)	590,6786	31,5477	30,6912	33,6788	

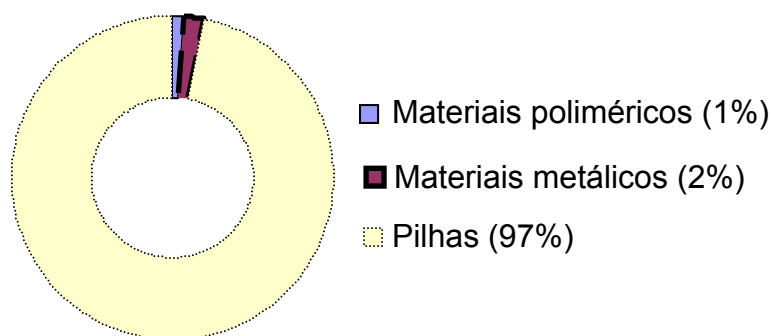


Figura 5.2: Principais componentes das baterias analisadas.

Com base nos dados obtidos, pode-se observar que as pilhas representam a maior fração mássica (97%) entre os materiais presentes nas baterias. Dentre os quatro tipos de baterias que foram selecionadas, três apresentavam pilhas cilíndricas, denominadas baterias 1, 2 e 3 e uma apresentava pilhas no formato botão, denominada bateria 4

Pode-se observar, ainda, que o número de pilhas variou, sendo em número de três para as baterias 2, 3 e 4 e de treze para a bateria 1, fato que está provavelmente relacionado à aplicação a que se destina a bateria.

Na Tabela 5.2 e na Figura 5.3 mostram-se os resultados médios obtidos na caracterização das pilhas (constituintes das respectivas baterias), nas quais os seus componentes foram manualmente separados e classificados como: invólucro metálico, eletrodos (pasta preta e sua placa suporte; pasta cinza e sua placa suporte) e papel (separador).

Tabela 5.2: Componentes das pilhas.

Componentes (g)	Invólucro Metálico	<i>Pilha da Bateria</i>			
		1	2	3	4
		14,7724	3,7902	3,3810	3,2128
Eletrodos	26,1998	5,7227	5,2810	7,0272	
Papel	3,6929	0,2728	0,2428	0,0645	
Total (massa da Pilha)	44,6636	9,7857	8,9048	10,3045	

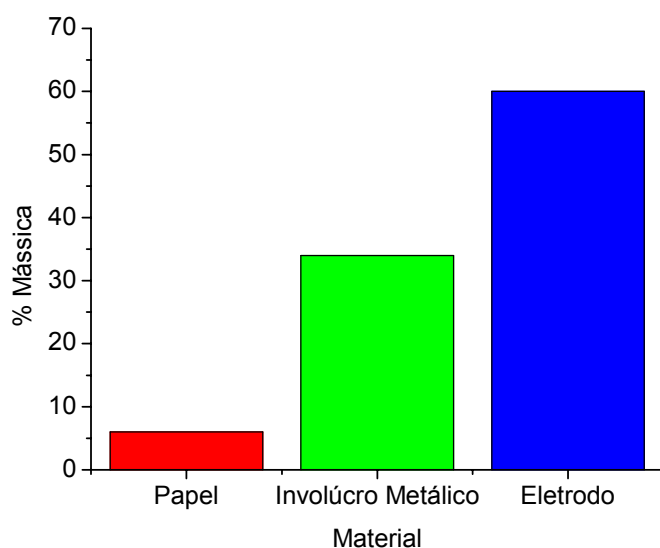


Figura 5.3: Principais componentes das pilhas.

Com base nos resultados obtidos, é possível observar que os eletrodos representam a maior fração mássica (60%) entre os materiais constituintes das pilhas destas baterias.

Especificamente em relação à bateria 1, que foram utilizadas nos ensaios posteriores de lixiviação, a partir do balanço mássico efetuado com base nos dados das Tabelas 5.1 e 5.2, é possível observar, conforme ilustrado na Figura 5.4, que:

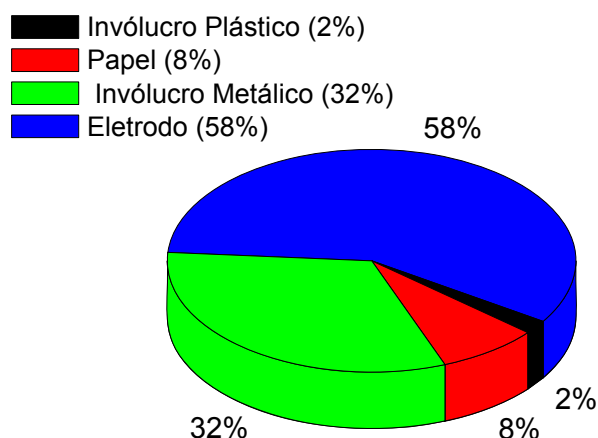


Figura 5.4: Componentes da bateria 1.

Cerca de 58% da massa total da bateria 1 é constituída de eletrodos, material que foi tratado na rota processual proposta nesta pesquisa. Os invólucros plásticos (2%) e metálicos (32%) podem ser encaminhados para reciclagem por terceiros. Estes resultados concordam com estudos prévios encontrados na literatura (BARANDAS *et al.*, 2007).

O resíduo de papel, que constitui no máximo 8% da bateria, encontra-se contaminado com os metais constituintes dos eletrodos e com a solução de hidróxido de potássio, sendo indicado, então, o co-processamento ou mesmo a incineração.

A caracterização manual das baterias visou não apenas a separação e classificação de seus componentes de forma a concentrar os materiais de interesse, mas também possibilitar a recuperação de outros materiais, assim como um melhor entendimento da sua construção.

Nas Figuras 5.5 e 5.6 mostram-se, respectivamente, os resultados do desmantelamento das pilhas de formato botão e cilíndrica.

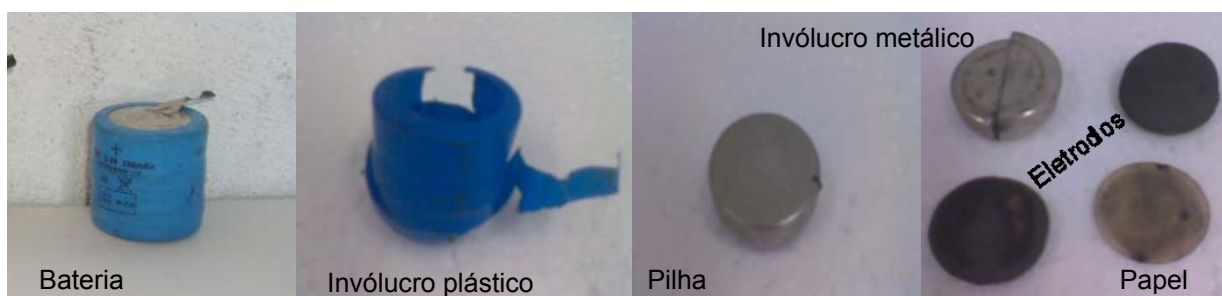


Figura 5.5: Desmantelamento das pilhas de formato botão.

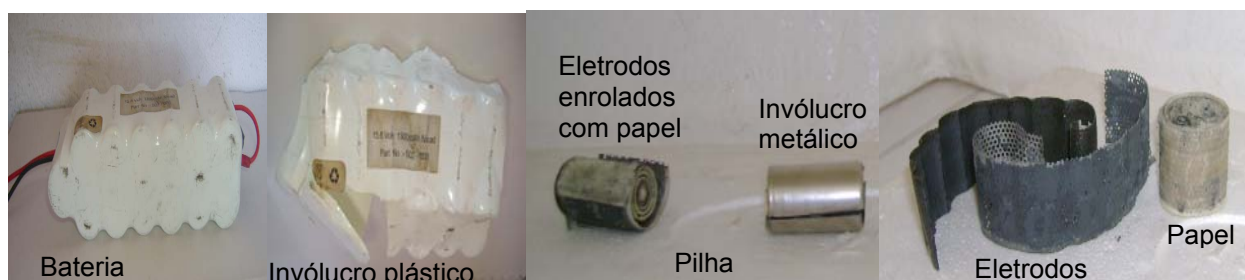


Figura 5.6: Desmantelamento das pilhas de formato cilíndrico.

As pilhas botão (baterias 4) consistem em um invólucro externo em que no seu interior estão contidos os eletrodos e o separador. Estes eletrodos consistem em uma tela metálica muito fina na qual está contida uma pasta preta e entre eles está o separador de papel impregnado pelo eletrólito.

As pilhas cilíndricas (baterias 1, 2 e 3) também estão contidas em um invólucro externo e são constituídas por três camadas enroladas na forma de uma bobina. A primeira camada consiste de uma placa simetricamente perfurada recoberta por uma pasta cinza. A segunda camada é constituída pelo separador e a terceira camada consiste de uma pasta preta sobre uma tela.

Na Figura 5.7 explica-se de forma mais detalhada a maneira com estão dispostas as camadas na pilha cilíndrica que foi utilizada em todos os ensaios experimentais desta pesquisa.

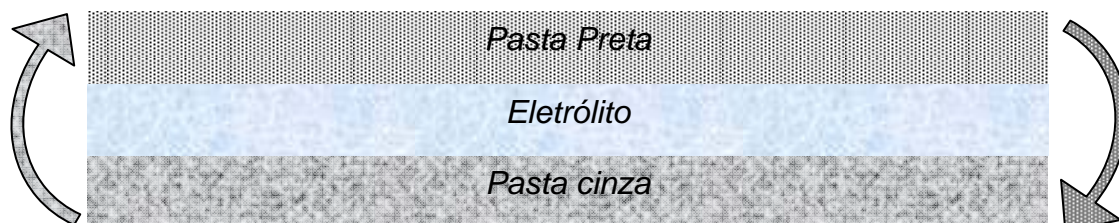


Figura 5.7: Esquema das camadas constituintes das pilhas cilíndricas.

A camada de fora, que fica em contato com o invólucro metálico da pilha, é composta por uma pasta cinza; esta pasta fica sobre uma grade metálica. Em contato com a pasta cinza se encontra um papel (separador), impregnado com a solução do eletrólito.

Logo após o eletrólito, encontra-se uma pasta de coloração preta, também sobre uma placa suporte. Essas camadas são sobrepostas, como explicado, e enroladas no sentido indicado pela seta da Figura 5.7, de modo que a pasta cinza fique por fora em contato com o invólucro metálico da pilha.



### 5.2.1.2 Análise por Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise química dos principais elementos presentes no invólucro metálico, nos eletrodos (pasta preta e sua placa suporte; pasta cinza e sua placa suporte), constituintes das pilhas das respectivas baterias, foram realizadas por FRX. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 5.8, 5.9, 5.10 e Tabela 5.3.

Na Figura 5.8 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização dos invólucros metálicos. Pode-se observar que estes são constituídos basicamente de níquel e ferro, evidenciando que sua constituição é uma liga de FeNi. A análise química, além de Ni e Fe, demonstrou a presença de outros elementos encontrados, principalmente, nos invólucros das baterias 2 e 3.

Estes foram denominados de outros, e possivelmente estão relacionados à presença de substâncias do eletrólito, colas e outros contaminantes, que ficaram aderidos sobre a superfície, visto que os invólucros não sofreram tratamento prévio.

Desta forma, pode-se ter idéia tanto da composição química dos invólucros quanto do volume de contaminantes, conhecimento este que é importante para a definição de um processo eficiente de reciclagem.

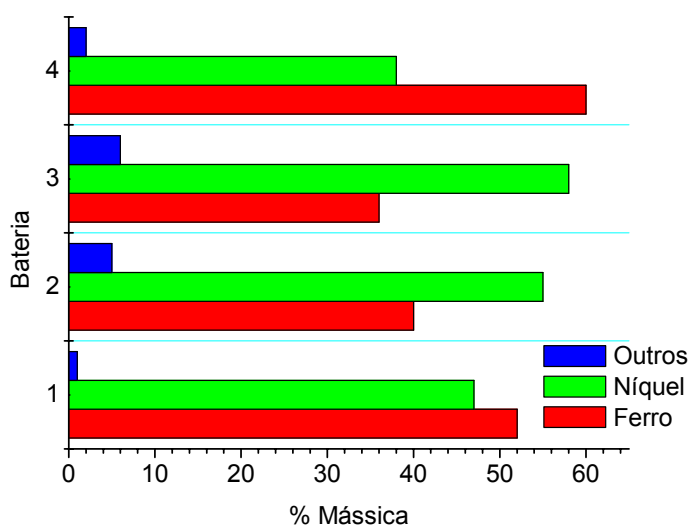


Figura 5.8: Principais constituintes dos invólucros metálicos.

Nas Figuras 5.9 e 5.10 apresentam-se, respectivamente, os resultados obtidos na caracterização das placas suporte das pastas preta e cinza, constituintes das pilhas das respectivas baterias.

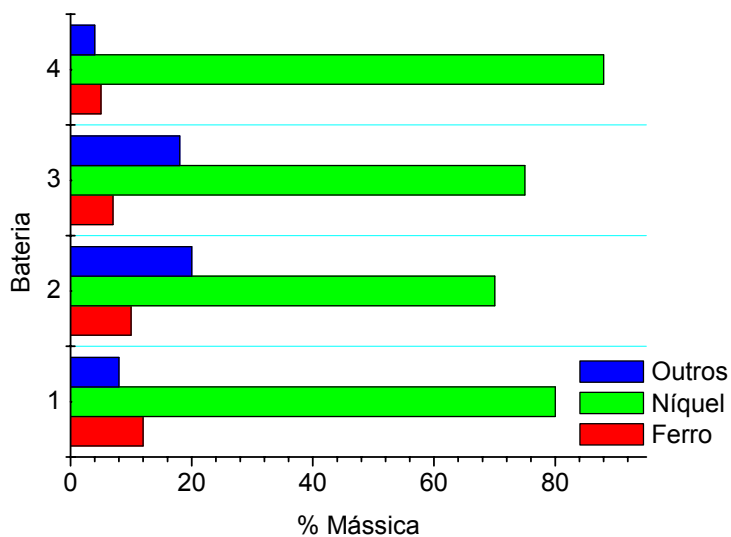


Figura 5.9: Principais constituintes da placa suporte da pasta preta.

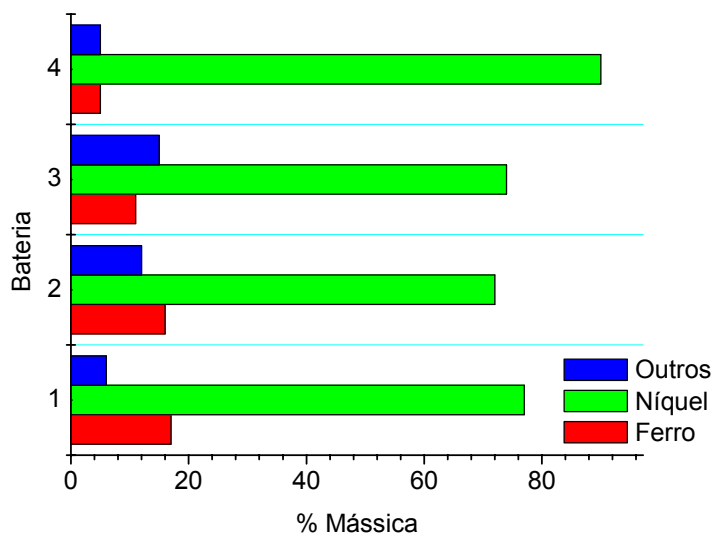


Figura 5.10: Principais constituintes da placa suporte da pasta cinza.

Pode-se observar que estas placas também são basicamente constituídas de Ni e Fe. Foi observada a presença de diferentes elementos como K, Cd, Co, etc, denominados de outros. Estes elementos estão relacionados com a contaminação das placas pelo eletrólito e pela pasta que recobria estas placas, visto que as mesmas também não sofreram tratamento prévio.

Os resultados da caracterização das pastas cinza e preta dos eletrodos por Fluorescência de Raios-X são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Análise química realizada por Fluorescência de Raios-X da pasta dos eletrodos das baterias.

Metais	Pasta Cinza (%m/m)				Pasta Preta (%m/m)			
	Baterias				Baterias			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Ni	0,20	0,45	0,40	0,35	86,1	84,8	81,5	80,9
Cd	83,8	82,5	80,4	85,7	1,3	1,5	1,4	1,3
Co	-	-	-	-	0,9	1,3	1,2	1,1
K	17,5	16,7	18,8	12,6	11,5	12,3	15,5	16,7
Fe	0,23	0,27	0,28	0,25	0,17	0,15	0,23	0,21
Outros	0,07	0,09	0,12	0,10	0,03	0,05	0,03	0,02

Verifica-se que não houve diferenças significativas para a quantidade dos tipos de metais presentes nas diversas baterias de Ni-Cd estudadas, mostrados na Tabela 5.3. Isto é importante do ponto de vista de desenvolvimento de uma rota processual, já que torna desnecessária a classificação das baterias quanto à marca e modelo. Portanto, as análises a seguir foram focadas apenas nas pilhas constituintes da bateria 1 (pilha - bateria 1).

Os resultados desta análise, bem como do balanço mássico anteriormente efetuado, permitem completar a caracterização qualitativa dos materiais constituintes da bateria 1.

A pasta preta corresponde a 81% do material do eletrodo e este corresponde a 30% da massa total da bateria; tem-se que, desta forma, a pasta correspondendo a 24% da massa total da bateria e se trata do eletrodo positivo (cátodo), pois contém níquel, cádmio e cobalto, sendo o níquel o elemento principal, enquanto que o cobalto e o cádmio estão presentes em quantidades inferiores (PIETRELLI, *et al.*, 2005).

A existência de cádmio no cátodo pode estar associada não só a fenômenos de migração durante o funcionamento da bateria, mas também à utilização de um aditivo de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Já o cobalto, é utilizado, normalmente, como aditivo visando melhorar as características deste eletrodo (PIETRELLI, *et al.*, 2005).

A pasta cinza corresponde a 70% do material do eletrodo e este corresponde a 28% da massa total da bateria; tem-se que esta pasta corresponde a 19% da massa total da bateria e se trata do eletrodo negativo (ânodo), pois contém principalmente cádmio. A presença de níquel deve-se, provavelmente, à contaminação com a placa suporte deste eletrodo (PIETRELLI, *et al.*, 2005).

A presença de ferro e potássio nos dois materiais deve-se, possivelmente, no caso do ferro, à contaminação proveniente das placas suporte, enquanto que a presença marcante de potássio está relacionada com a contaminação com eletrólito, uma vez que o material obtido após desmantelamento não sofreu qualquer processo de limpeza.

O processo de reciclagem proposto visou, recuperar os metais cádmio, níquel e cobalto, que representam a maior parte dos eletrodos, sendo estes os únicos componentes das baterias que apresentam, conforme constatado em análise de FRX, cádmio (metal altamente deletério).

O material correspondente aos invólucros metálicos e às placas suporte dos eletrodos das pilhas das respectivas baterias é constituído basicamente de ferro e níquel, podendo ser encaminhado para reciclagem por terceiros.

### 5. 2.1.3 Análise por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)

A técnica de Espectrometria de Absorção Atômica foi utilizada para identificar quantitativamente os elementos presentes apenas nas pastas constituintes dos eletrodos (pasta cinza e preta) das pilhas referentes à bateria 1, pois, conforme a análise qualitativa por FRX este material contém os metais pesados de interesse para esta pesquisa e sendo, portanto, dada continuidade a sua caracterização, tendo sido submetido, posteriormente, aos ensaios de lixiviação.

A análise quantitativa da composição química da bateria de Ni-Cd em estudo visou identificar se os metais, no caso níquel, cádmio e cobalto estão dentro da faixa indicada na literatura e em especial o cádmio, cujo limite para o caso de baterias portáteis, é regulamentado por lei. Na Tabela 5.4 apresentam-se os resultados obtidos da análise por EAA de ambas as pastas dos eletrodos.

Tabela: 5.4: Teor de níquel, cádmio e cobalto.

Pasta	Metais (mg/Kg)		
	Ni	Cd	Co
Preta	3014	160	50
Cinza	32	2560	-
Total	3046	2720	50

Com base nos dados do balanço mássico efetuado e utilizando a técnica de absorção atômica o teor de metais em relação à massa total da bateria resulta em 14% de cádmio, 15% de níquel e 0,5% de cobalto, compatíveis com os relatado na literatura que é de até 15% - 20% para níquel e cádmio e 0,6% de cobalto (RYDH; SVARD, 2003).

Porém, vale ressaltar que o teor permitido por lei, para uma bateria portátil, é de até 0,002% em peso de cádmio e o valor encontrado foi de cerca 0,3%, portanto esta bateria é de elevado impacto ambiental, exigindo atenção quanto ao seu descarte e providências para tratamento adequado, evidenciando, deste modo, a necessidade urgente do desenvolvimento de formas de tratamento para a remoção deste tipo de resíduo do meio ambiente.

#### 5.2.1.4 Análise Morfológica por MEV- EDS

A análise morfológica das pastas dos eletrodos (pilha - bateria 1) foi efetuada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com dispersão de energia (EDS), visando visualizar a forma das partículas, a distribuição das várias fases presentes e proceder à identificação química dos elementos em cada fase. Nas Figuras 5.11 e 5.12 mostram-se as imagens dos eletrodos obtidas no MEV com ampliação de um a cem vezes (1X e 100X).

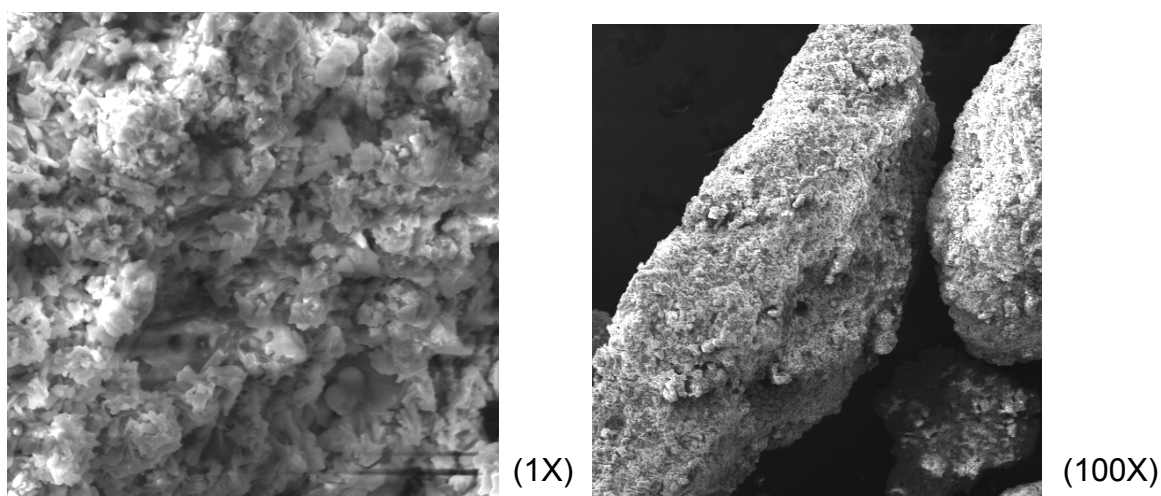


Figura 5.11: Imagem da pasta do eletrodo positivo obtida através do MEV.

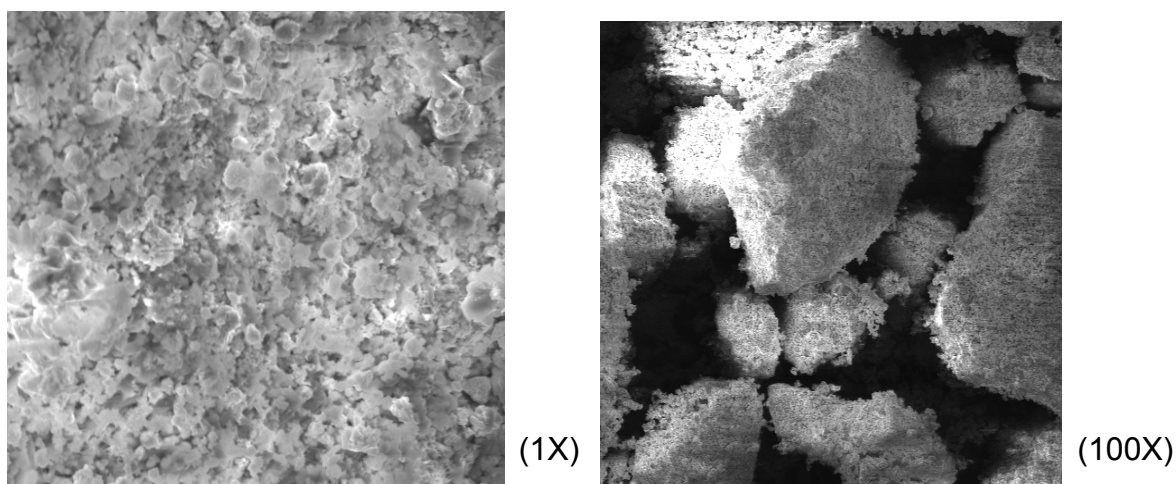


Figura 5.12: Imagem da pasta do eletrodo negativo obtida através do MEV.

Pode-se observar que as partículas dos eletrodos são tridimensionais, apresentam formas diversas e que, pela textura de sua superfície, mostram certa porosidade.

Para identificação dos elementos presentes na pasta dos eletrodos (negativo e positivo) utilizou-se o MEV com EDS. Foram realizadas análises de várias regiões da amostra e todos os espectros foram semelhantes. Os resultados são apresentados nas Figuras 5.13 e 5.14.

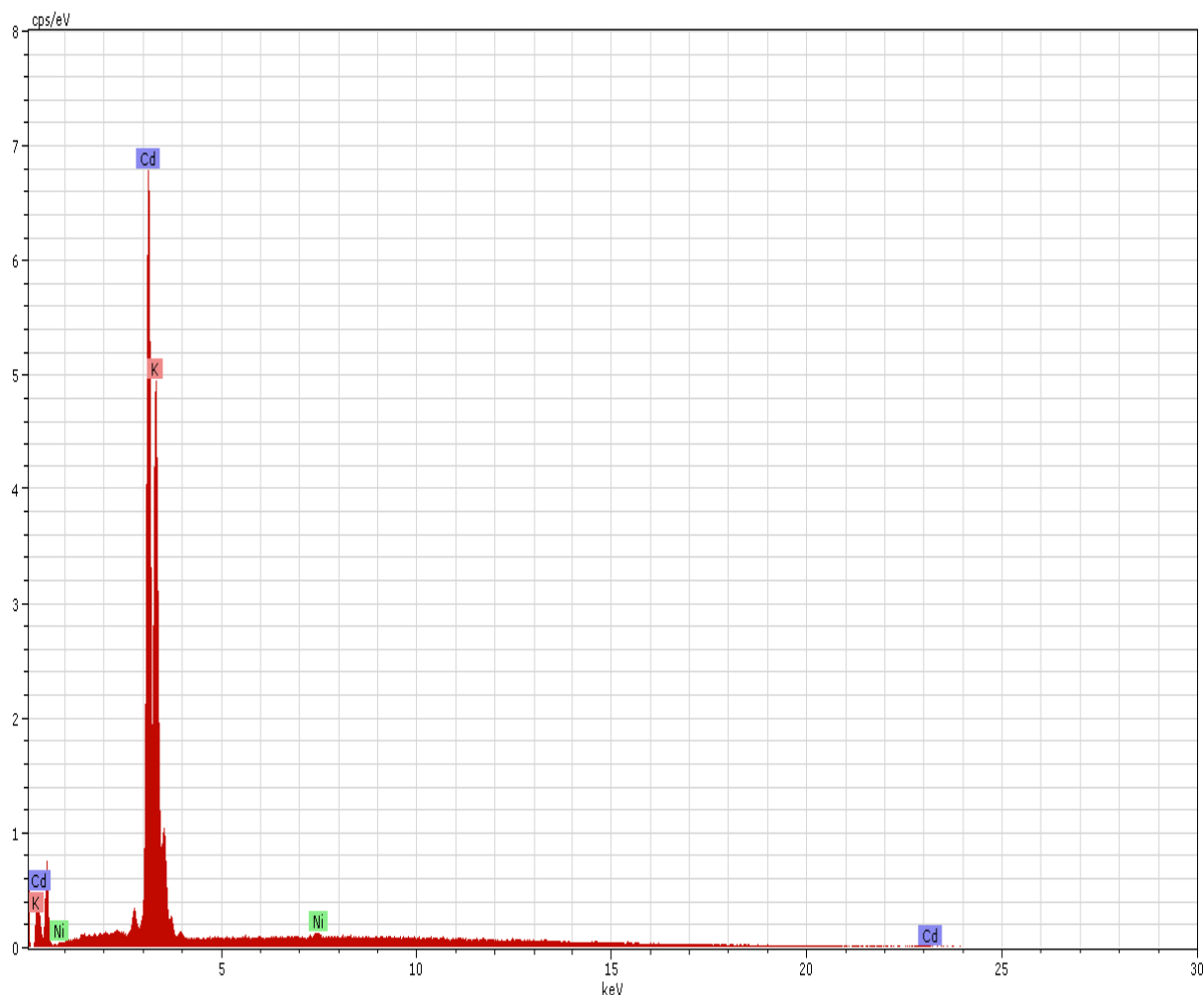


Figura 5.13: EDS da pasta do eletrodo negativo.

Nota-se que o eletrodo negativo tem como elemento predominante em sua composição o cádmio, resultado que está de acordo com a análise realizada por FRX e indicada na literatura (RECHARGE, 2004).

A presença de potássio deve-se à contaminação com eletrólito. Outros elementos presentes em quantidades mínimas tratam-se de contaminantes.

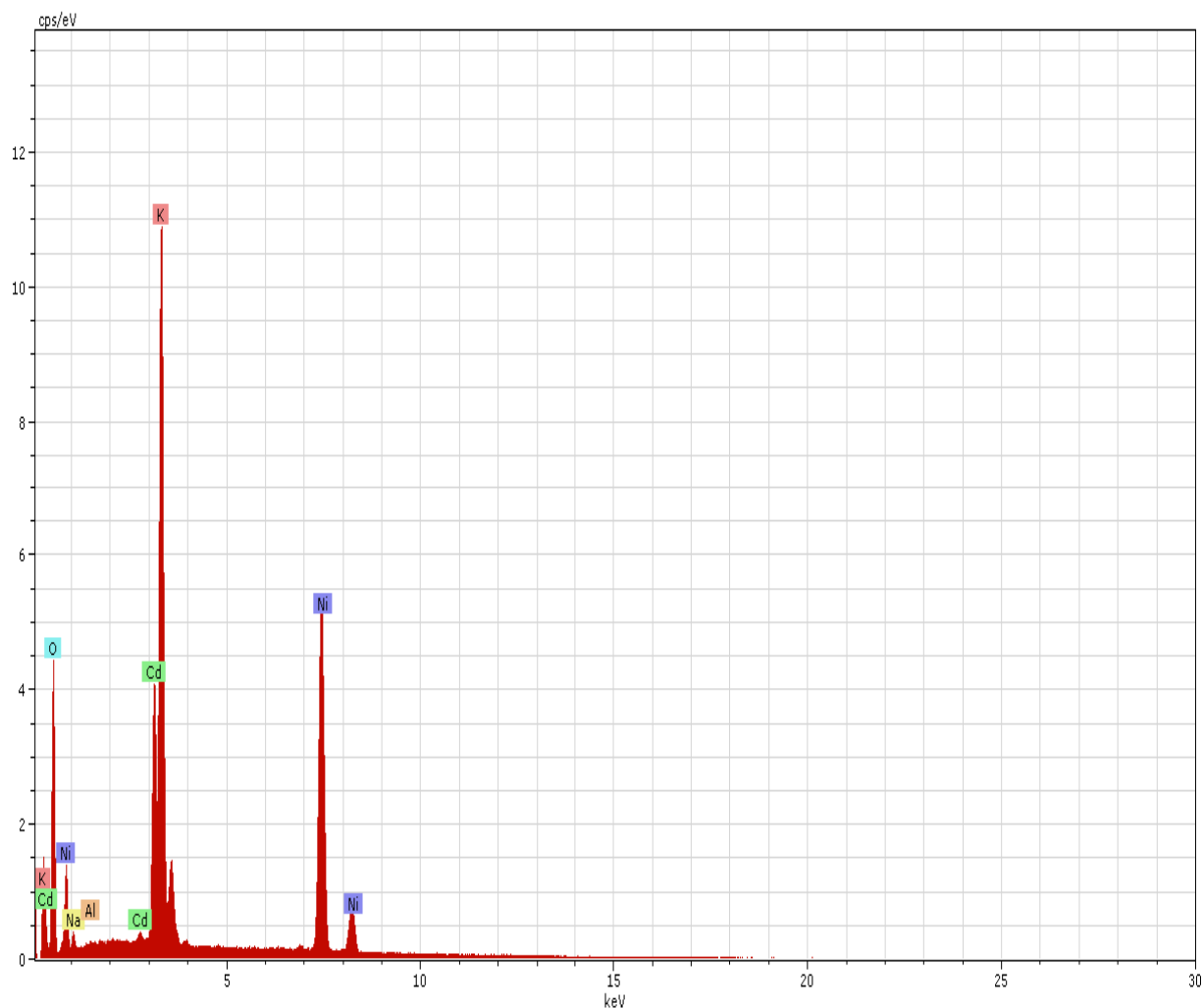


Figura 5.14: EDS da pasta do eletrodo positivo.

Observa-se que o eletrodo positivo tem como elemento principal o níquel, resultado que está de acordo com o mostrado na literatura (RECHARGE, 2004).

A presença dos picos de potássio é decorrente da contaminação com eletrólito (KOH), que fica embebido em papel, em contato com os eletrodos. Sua presença é marcante em ambas as amostras, pois estas não foram tratadas previamente. Estes resultados foram concordantes com os da análise por FRX.



### 2.1.5) Estudo Estrutural por Difração de Raios X (DRX)

A identificação das fases presentes na pasta dos eletrodos (ânodo e cátodo) constituintes das pilhas da bateria 1 foi realizada por difração de raios-X (DRX). Os registros DRX obtidos foram analisados com o uso do *Programa computacional X'Pert HighScore*, utilizando o procedimento descrito no Anexo A e com base nos difratogramas catalogadas nos ficheiros publicados pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Na Figura 5.15 mostra-se o espectro de difração de raios-X da pasta do eletrodo negativo.

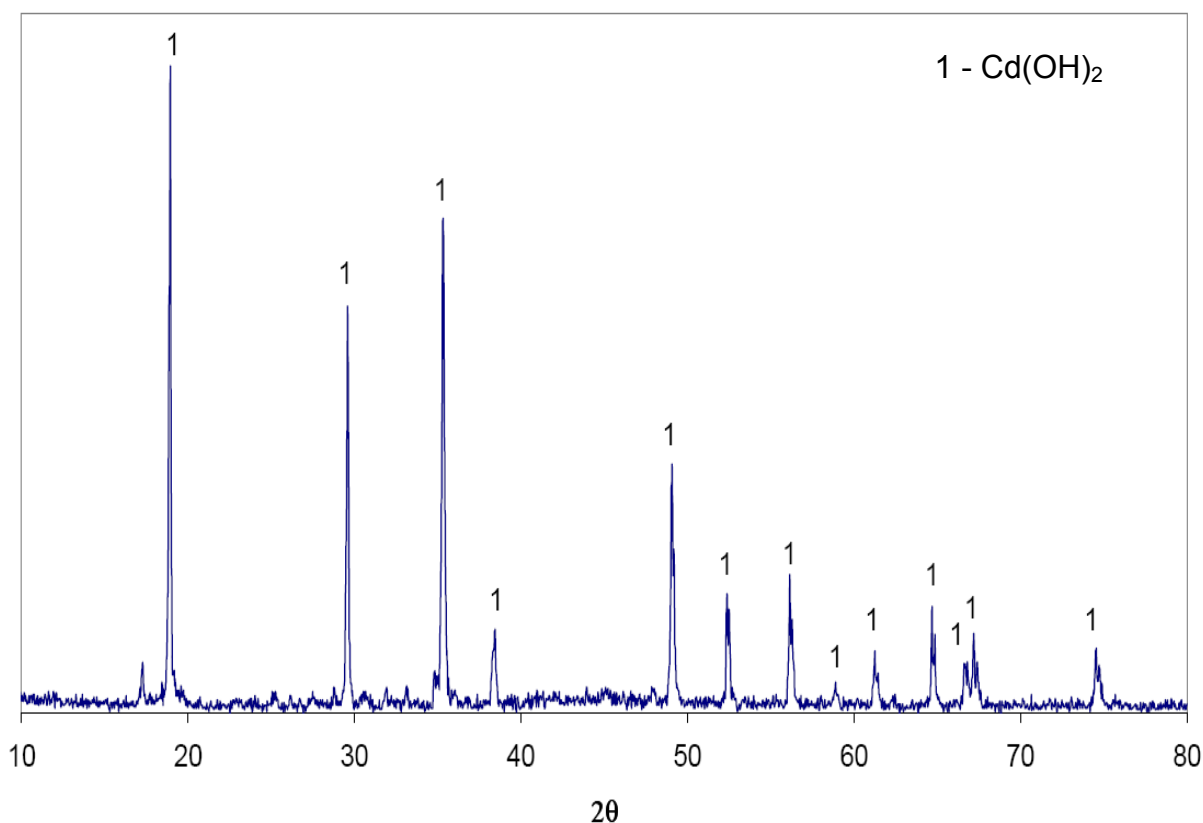


Figura 5.15: Espectro de difração de raios-X do eletrodo negativo.

Foi identificado apenas hidróxido de cádmio como principal fase componente do eletrodo negativo; as riscas correspondentes a este composto apresentam-se bem definidas e pouco alargadas, indicando uma estrutura cristalina ordenada.

Na Figura 5.16 mostra-se o espectro de difração de raios-X da pasta do eletrodo positivo (cátodo).

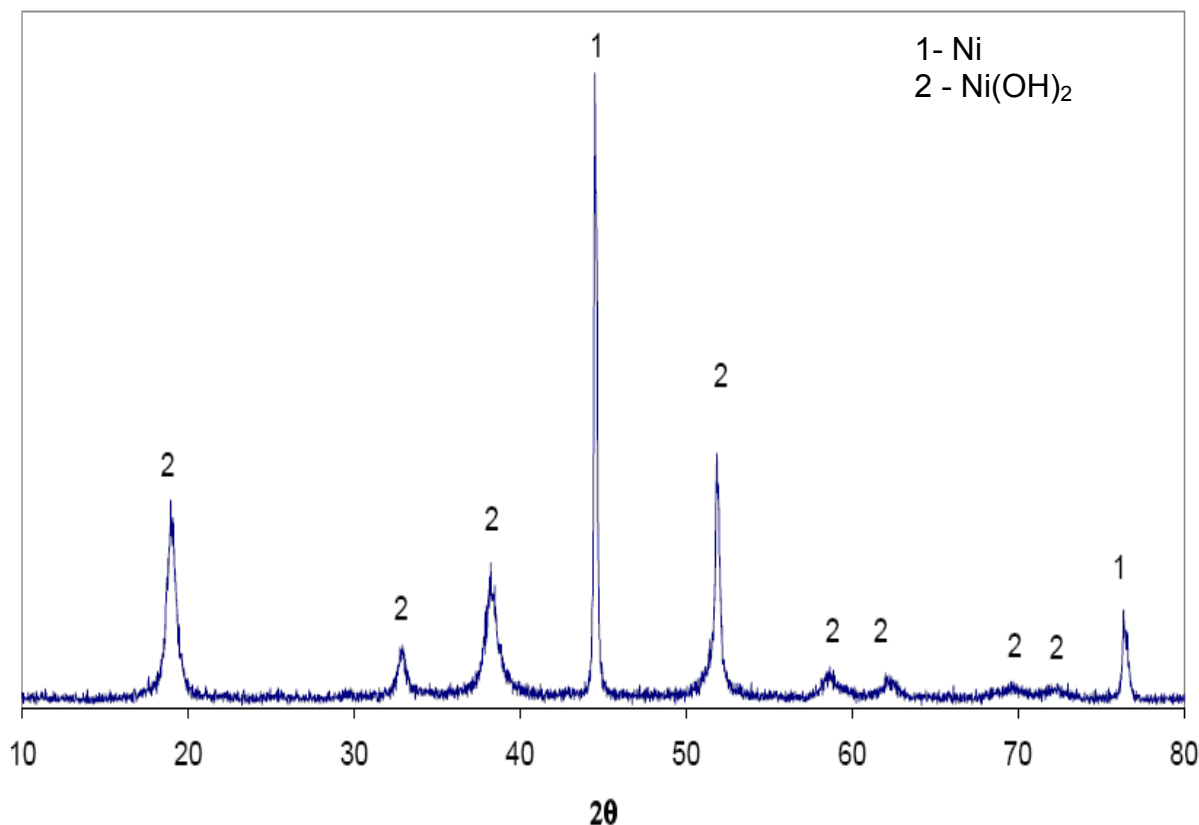


Figura 5.16: Espectro de difração de raios-X do eletrodo positivo.

As principais fases identificadas foram níquel metálico (Ni) e hidróxido de níquel ( $\text{Ni(OH)}_2$ ). Fases contendo cobalto ou cádmio no material catódico, não foram identificadas, devido, possivelmente, à baixa concentração destes metais neste material. Em relação ao  $\text{Co(OH)}_2$ , a identificação torna-se ainda mais difícil devido à semelhança estrutural com o  $\text{Ni(OH)}_2$ , difratando em posições angulares muito semelhantes.

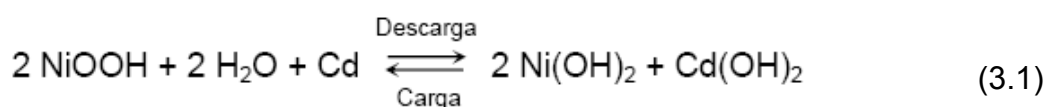
No material eletrodo positivo, os picos correspondentes ao hidróxido de níquel são mais alargados, evidenciando uma estrutura cristalina menos ordenada, com defeitos na rede. Já no caso do níquel metálico, os picos mostram-se bem definidos, demonstrando uma boa cristalinidade desta fase.

Devido à relação existente entre o comportamento eletroquímico do eletrodo e as suas características estruturais, há na literatura vários estudos focados em defeitos de rede do hidróxido de níquel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) (CHEN *et al.*, 1999; MIN *et al.*, 1998, WATANABE *et al.*, 1995; SAC-EPÉE *et al.*, 1998)

Tessier *et al.* (1999) estudaram a estrutura e o comportamento dos hidróxidos de níquel, propondo como causas do alargamento das riscas nos difratogramas a existência de defeitos de empacotamento na rede cristalina, classificados em dois tipos – de crescimento e de deformação. Essas falhas promovem a condutividade eletrônica e a subsequente transferência de carga.

Jayashree *et al.* (2000) estudaram o efeito da cristalinidade na capacidade de descarga do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e concluíram que as fases menos cristalinas apresentam capacidades muito superiores. Estes e outros estudos indicam claramente que os defeitos na rede melhoram as propriedades eletroquímicas do eletrodo.

Os hidróxidos de níquel e de cádmio identificados no material de eletrodo correspondem aos compostos presentes nas baterias em situação de descarga. Não foram identificadas as fases correspondentes aos eletrodos carregados, que são o oxi-hidróxido de níquel (III) e o cádmio metálico, conforme indicado na equação 3.1:



### 5.2.1.6 Distribuição Granulométrica

A partir de amostras das pastas de ambos os eletrodos (pilha - bateria 1), obtidas na etapa de desmantelamento manual, foram feitas análises granulométricas.

Os resultados das análises granulométricas realizadas no eletrodo positivo (cátodo) e no eletrodo negativo (ânodo) estão apresentados na Figura 5.17.

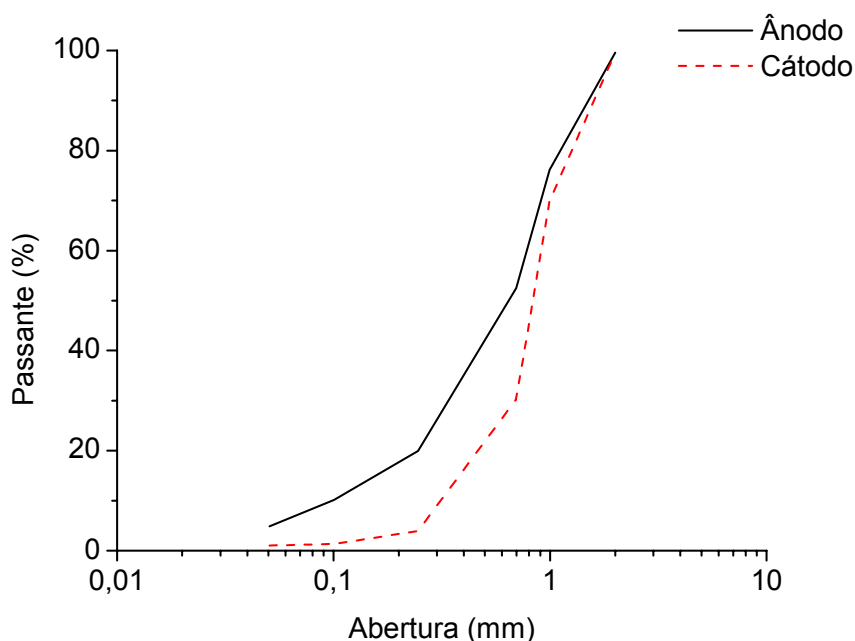


Figura 5.17: Curva granulométrica de amostras dos eletrodos da bateria de Ni-Cd.

Observa-se que o material do eletrodo positivo tem maior concentração de partículas nas granulometrias maiores, comparativamente com o material do eletrodo negativo. A curva granulométrica para o cátodo está sempre abaixo da do ânodo em toda faixa de abertura analisada.

### 5.2.1.7 Determinação da Área Específica

Na Tabela 5.5 são mostrados os resultados das análises de área específica utilizando a técnica de adsorção de gás, segundo o método de BET (Brunauer, Emmett e Teller).

Este método é o mais utilizado para medição da área específica das partículas, e se baseia na determinação do volume de gás necessário para formar uma monocamada adsorvida na superfície do sólido em análise.

Tabela 5.5: Áreas específicas do material dos eletrodos

<b>Área Específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	
<b>Eletrodo Negativo</b>	<b>Eletrodo Positivo</b>
124	99

Nota-se que a área específica da pasta do eletrodo negativo é superior à do eletrodo positivo (pilha - bateria 1). Este fato pode estar associado ao diferente grau de compactação dos dois tipos de material. O material do eletrodo positivo com menor área específica deverá estar mais compactado.

O maior grau de adesão das partículas, agora demonstrado, pode explicar a maior resistência oferecida por este material à desagregação na operação de desmantelamento.

### 5.2.1.8 Ensaios Termogravimétricos

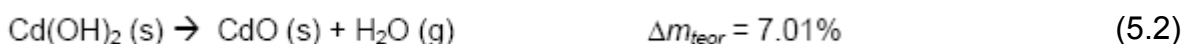
A análise termogravimétrica fornece informações sobre a composição da amostra, com base na variação de massa em função da temperatura.

Os ensaios de termogravimetria foram realizados sobre o material dos eletrodos (pilha - bateria 1) visando avaliar o comportamento térmico dos constituintes destes eletrodos numa larga faixa de temperatura (100-950°C).

O estudo realizado centrou-se essencialmente no comportamento dos hidróxidos metálicos, que se decompõem termicamente nos respectivos óxidos com liberação de água.

De acordo com a pesquisa bibliográfica efetuada (KNACKE et al, 1991; LIDE, 1991; BARIN, 1995), as reações de decomposição dos hidróxidos (Eq. 5.1 e 5.2) ocorrem a temperaturas relativamente moderadas (200-600°C).

Não é possível precisar uma determinada temperatura, dado existirem na literatura divergências quanto a um valor exato de temperatura.



Os resultados dos ensaios de termogravimetria realizados no eletrodo positivo (cátodo) e no eletrodo negativo (ânodo) estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 5.18 e 5.19.

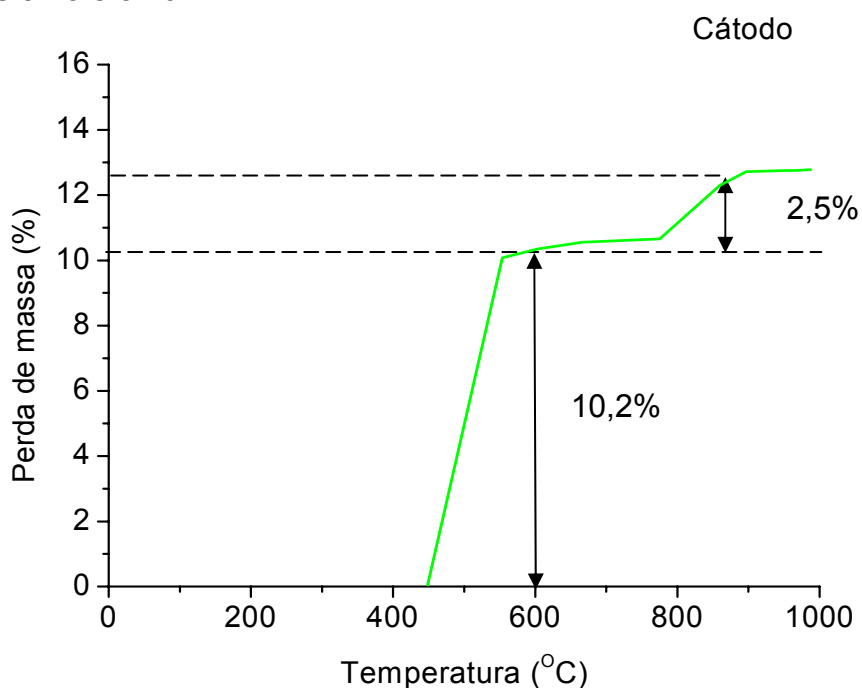


Figura 5.18: TG para Cátodo.

No material catódico observa-se uma transformação entre 450 e os 600°C, com cerca de 10,2% de perda de massa, provavelmente devida à decomposição dos hidróxidos de níquel.

A partir dos 800°C, as perdas de peso podem ser atribuídas possivelmente à decomposição do óxido de níquel (Figura 5.18).

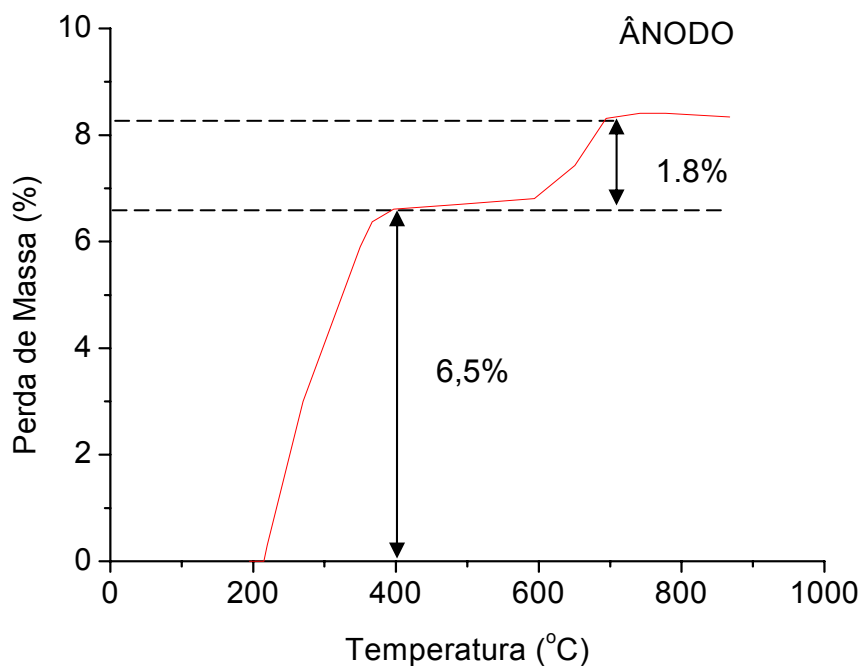


Figura 5.19: TG para Ânodo

No material anódico, verifica-se uma transformação entre os 200°C e os 400°C, a qual pode ser atribuída à decomposição do hidróxido de cádmio (6,5%).

A partir dos 700°C, é visível outra transformação, que se atribui possivelmente à decomposição do óxido de cádmio (Figura 5.19).

Os resultados obtidos confirmam a composição química destes eletrodos indicada nas análises anteriores.

### 5.2.2 Etapa de lixiviação

O crescente uso da estatística vem ao encontro da necessidade de realizar análises e avaliações objetivas, fundamentadas em conhecimentos científicos. O propósito do planejamento estatístico é fornecer uma base objetiva para a análise dos dados observados, os quais estão sujeitos à variação do acaso. O que se procura é a obtenção de dados confiáveis que venham confirmar, ou não, as hipóteses formuladas, relacionadas aos objetivos específicos da pesquisa.

Na pesquisa científica, a estatística é empregada desde a definição do tipo de experimento, na obtenção dos dados de forma eficiente, em testes de hipóteses, estimação de parâmetros e interpretação dos resultados, de forma a tomar decisões acertadas com base em um determinado nível de confiança e margem de erro. Experimentos estatisticamente planejados permitem eficiência, confiabilidade e economia no processo experimental (MONTGOMERY; RUNGER 2004).

Como a maioria dos processos pode ser descrita em termos de muitas variáveis controláveis, onde vários fatores são potencialmente importantes, um dos métodos mais utilizados para esta situação, é análise estatística do experimento fatorial, no qual os fatores são variados e analisados conjuntamente.

Por meio de experimentos planejados, pode-se determinar que subconjunto de fatores tem maior influência no desempenho do processo em estudo. E ainda, estes fatores, uma vez determinados, podem servir de base para propor um modelo polinomial ajustado aos dados experimentais, com os coeficientes determinados usando análise de regressão.

A partir desses resultados, a busca do ponto ótimo pode ser efetivada pela metodologia de superfícies de resposta via gradiente ascendente, visando maximizar, no caso em estudo, o rendimento de lixiviação dos eletrodos das baterias de Ni-Cd, levando em consideração fatores econômicos, técnicos e ambientais.



### 5.2.2.1 Ensaios preliminares

O estudo do comportamento dos eletrodos em relação à eficiência do processo de lixiviação pode ser influenciado por diversos fatores, a saber:

- Temperatura, T
- Tempo de reação, t
- Granulometria do sólido (pasta cinza ou preta), G
- Concentração do ácido clorídrico (solução lixiviante), C
- Velocidade ou potência de agitação,  $\infty$
- Relação L/S (volume da solução lixiviante/massa da pasta do eletrodo).

Visando identificar os fatores mais importantes, ou seja, os que afetam consideravelmente o rendimento de lixiviação para ambos os eletrodos e, desta forma, reduzir o número de testes a ser realizados no planejamento de forma a ter um estudo mais detalhado destes fatores, foram realizados ensaios preliminares.

Nos testes preliminares foram utilizados valores suficientemente afastados entre si para cada fator, visando uma observação nítida da influência dos fatores nesta etapa. Na Tabela 5.6 são apresentados os resultados obtidos nestes ensaios.

Tabela 5.6: Ensaios de lixiviação preliminares dos eletrodos.

Ensaio	T (°C)	L/S (mL/g)	C (M)	$\infty$ (rpm)	G ( $\mu$ m)	t (h)	Rendimento ( $\eta$ )	
							Cátodo	Ânodo
E1	30	50	5	0	diversa	1	68,70	99,30
E2	30	50	5	200	diversa	1	71,20	99,80
E3	30	50	5	0	45	1	70,60	99,50
E4	30	50	1	0	diversa	1	52,70	98,80
E5	30	10	5	0	diversa	1	54,00	99,00
E6	30	50	5	0	diversa	4	80,20	100,0
E7	60	50	5	0	diversa	1	87,80	100,0

A conclusão imediata da análise destes resultados preliminares é que, nas condições investigadas, a lixiviação do eletrodo negativo (ânodo) é independente das condições experimentais utilizadas. O mesmo não ocorre para eletrodo positivo (cátodo), fato este que pode estar relacionado com sua composição química.

Conforme mostrado na etapa de caracterização, as espécies portadores dos metais para o ânodo são os hidróxidos, enquanto o cátodo, além de hidróxido de níquel, também apresenta níquel metálico. Como os hidróxidos são mais facilmente solúveis em meio ácido do que os componentes em forma metálica, a lixiviação do ânodo é facilitada, ocorrendo mais rapidamente (PIETRELLI, *et al.*, 2005).

Em uma análise criteriosa é possível observar que a lixiviação do cátodo é significativamente dependente das condições processuais sob investigação. Por comparação dos ensaios E1 e E2, conclui-se que o efeito da agitação é pouco significativo, o mesmo se observando para o efeito da granulometria (ensaios E1 e E3). Afetam positivamente o rendimento de lixiviação do eletrodo positivo, a concentração (ensaios E1 e E4), a relação L/S (ensaios E1 e E5), o tempo de reação (ensaios E1 e E6) e a temperatura (ensaios E1 e E7).

Logo, com base nestes resultados, os fatores mais relevantes para estudo do processo de lixiviação pelo planejamento de fatorial são concentração, a relação líquido-sólido, o tempo de reação e a temperatura. A granulometria e a agitação são menos significativas, sendo eliminadas dos ensaios de otimização pela metodologia dos planos fatoriais.

Porém, de forma a comparar as respostas obtidas e avaliar os efeitos no estudo do planejamento fatorial desta etapa do processo proposto, é necessário à parametrização do tempo, a escolha de um tempo adequado, no qual há maior diferenciação em relação às condições menos favorável (variação máxima do fator) Para isso foram realizados estudos cinéticos para cada conjunto de condições experimentais para ambos os eletrodos (cátodo e ânodo) (Figuras 5.20 - 5.25).

## ⇒ Cátodo

Os rendimentos obtidos ao longo do tempo para o material cátodo com relação ao estudo do efeito da relação líquido-sólido, da concentração e da temperatura, são apresentados nas Figuras 5.20, 5.21 e 5.22.

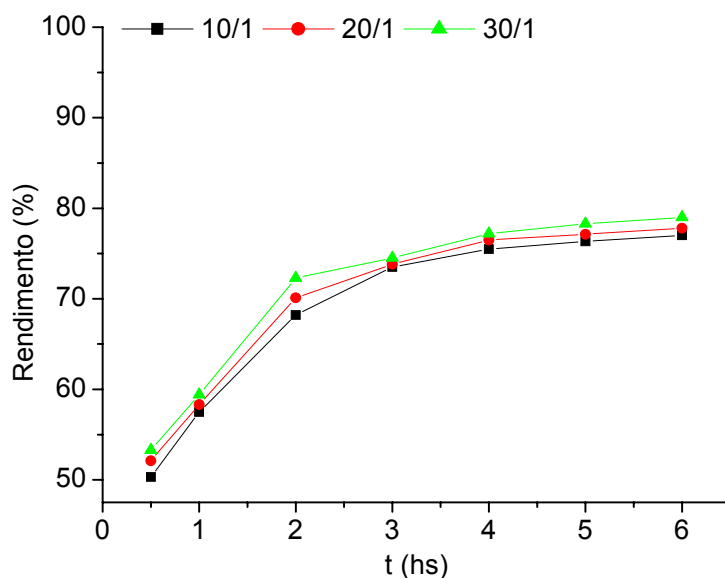


Figura 5.20: Estudo Cinético para o material cátodo (condições de estudo  $T = 30^{\circ}\text{C}$ ;  $C = 3\text{M}$ ;  $L/S = \text{variado}$ ).

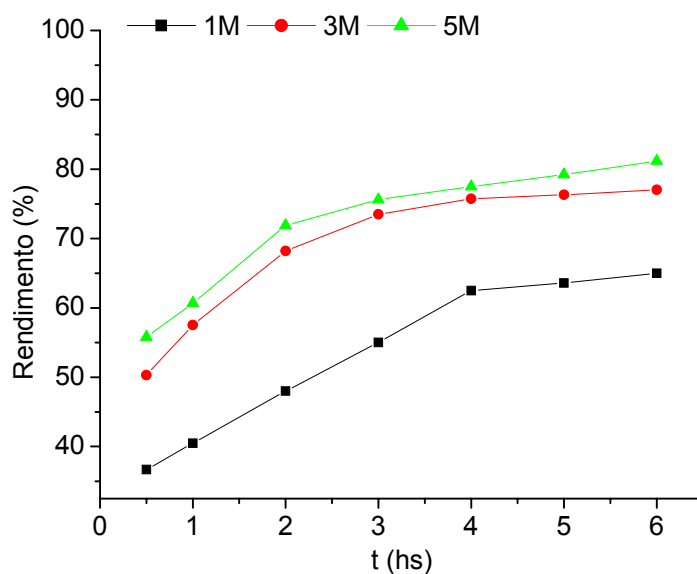


Figura 5.21: Estudo Cinético para o material cátodo (condições de estudo  $T = 30^{\circ}\text{C}$ ;  $C = \text{variado}$   $L/S = 10/1$ ).

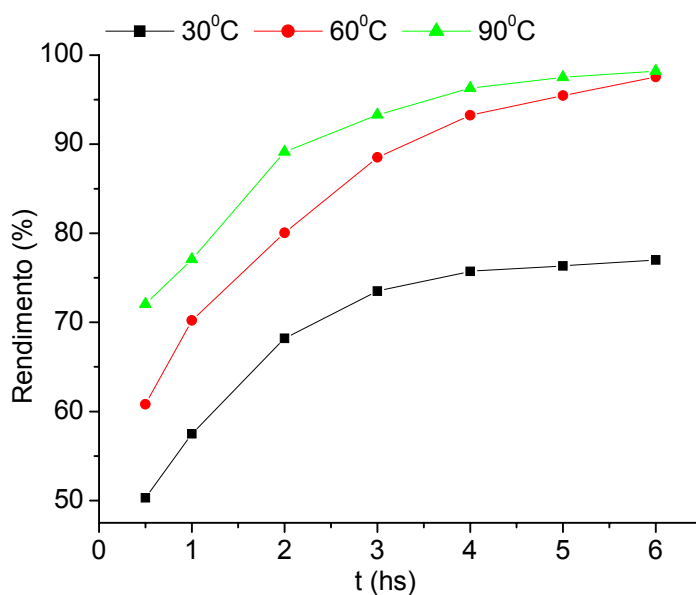


Figura 5.22: Estudo Cinético para o material cátodo (condições de estudo T= variado; C= 5M; L/S= 10/1).

Onde: Temperatura (T); Relação L/S (volume da solução lixiviante/massa da pasta do eletrodo (1,0 g); Concentração de HCl (solução lixiviante) (C).

Observou-se, pela análise dos dados das Figuras 5.20 a 5.22, que a evolução do processo de lixiviação do material catódico depende das condições processuais usadas. Nos instantes iniciais, a reação ocorre mais facilmente, porém, após quatro horas passa a reagir mais lentamente.

Este fato está relacionado à solubilização do níquel metálico, que, diferentemente do hidróxido de níquel, exige condições mais severas para sofrer lixiviação e, conforme caracterização realizada, o níquel metálico é um dos principais constituintes deste material.

## ⇒ Ânodo

O mesmo tipo de ensaio foi realizado para o material ânodo, utilizando as mesmas condições experimentais. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 5.23, 5.24 e 5.25.

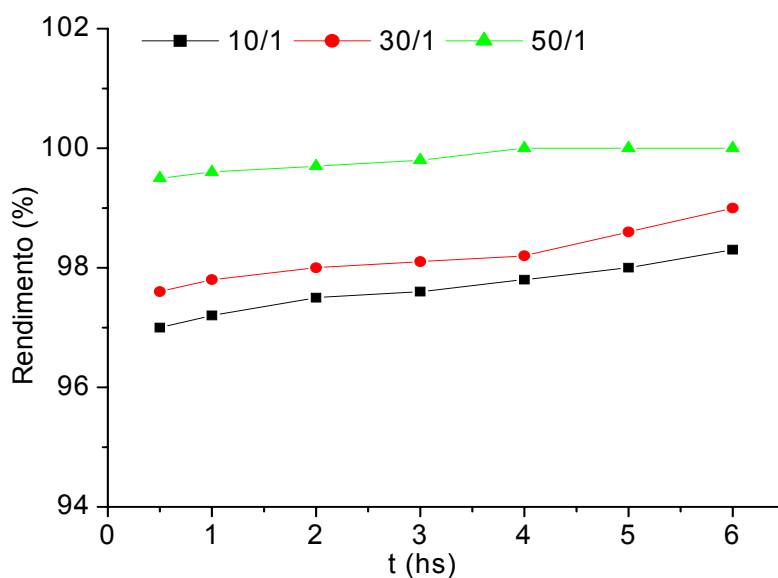


Figura 5.23: Estudo Cinético para o material ânodo (condições de estudo  $T = 30^{\circ}\text{C}$ ;  $C = 3\text{M}$ ;  $L/S = \text{variado}$ ).

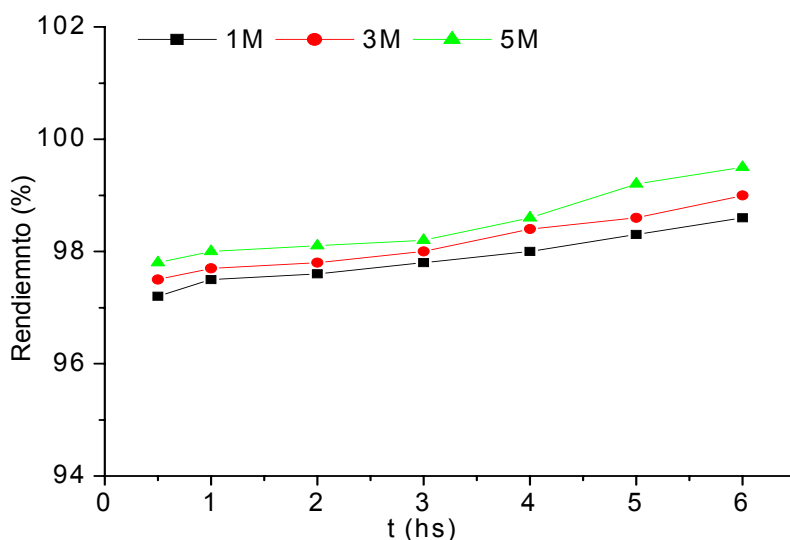


Figura 5.24: Estudo Cinético o material ânodo (condições de estudo  $T = 30^{\circ}\text{C}$ ;  $C = \text{variado}$   $L/S = 10/1$ ).

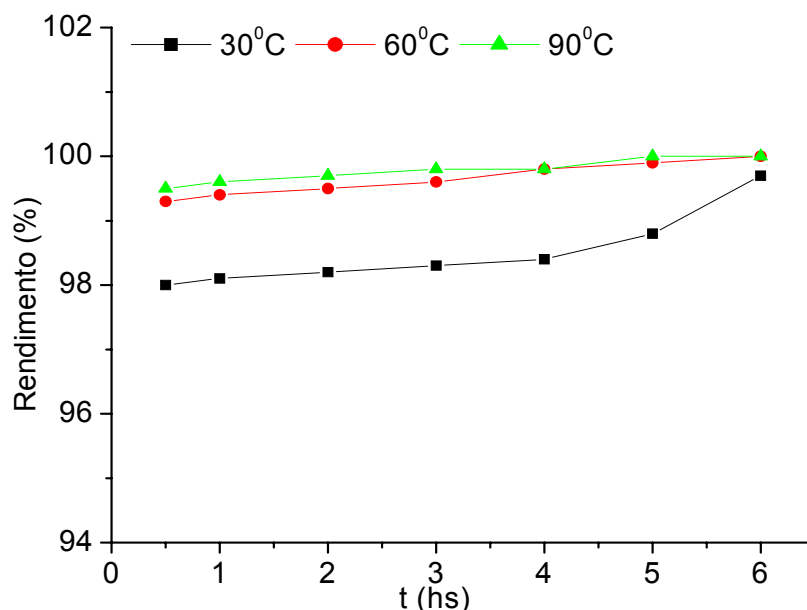


Figura 5.25: Estudo Cinético para o material ânodo (condições de estudo T= variado; C= 5M; L/S= 10/1).

Onde: Temperatura (T); Relação L/S (volume da solução lixiviante/massa da pasta do eletrodo (1,0 g); Concentração de HCl (solução lixiviante) (C).

Os rendimentos de lixiviação deste eletrodo foram praticamente totais desde o início da reação, devido à fácil dissolução do hidróxido de cádmio. Conforme caracterização realizada, este material não apresenta componentes na fase metálica.

Portanto, conforme a realização dos estudos cinéticos reportados nas Figuras 5.23 a 5.25, o tempo de equilíbrio para as várias condições experimentais analisadas, especialmente referentes ao material cátodo, já que no ânodo a lixiviação é praticamente independente das condições experimentais utilizadas, foi de quatro horas (4hs).

Desta forma, nos planos fatoriais realizados foram investigados mais detalhadamente os seguintes fatores: relação líquido-sólido, da concentração e da temperatura.

### 5.2.2.2 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial visou, inicialmente, à avaliação do comportamento de ambos os eletrodos da bateria de Ni-Cd (bateria 1). Porém, para uma melhor compreensão deste comportamento optou-se por estudá-los separadamente.

A análise estatística dos resultados obtidos foi realizada pela metodologia do plano fatorial do tipo  $2^3$ , dois níveis e três fatores, com quatro ensaios no ponto central. O tempo considerado foi de quatro horas, tempo no qual foi verificado ser suficiente para o sistema atingir o equilíbrio, conforme os testes anteriores.

A escolha dos níveis dos fatores (relação líquido-sólido, da concentração e da temperatura) foi feita com base no levantamento bibliográfico realizado e considerando critérios de natureza técnica.

Na Tabela 5.7 são apresentados os níveis escolhidos para os fatores em estudo na etapa de lixiviação para este planejamento fatorial. O ponto central é a média dos níveis alto e baixo, e destina-se ao cálculo do erro experimental.

Tabela 5.7: Níveis dos fatores para planejamento fatorial inicial.

Variável natural	Fator codificado	Nível baixo (-)	Nível alto (+)	Ponto central (0)
Líquido-sólido, L/S (mL/g)	X1	10	30	20
Concentração C (M)	X2	3	5	4
Temperatura ( $^{\circ}$ C)	X3	30	90	60

A análise do rendimento de lixiviação dos eletrodos teve como objetivo avaliar a influência dos diversos fatores interferentes no processo visando sua otimização. Foi esta, portanto, a variável dependente estudada.

⇒ Cátodo

Na Tabela 5.8 constam os resultados obtidos para o planejamento fatorial inicial  $2^3$  do material cátodo, considerando o tempo de equilíbrio determinado. Os ensaios centrais (T9 -T12) destinam-se ao cálculo do erro experimental.

Tabela: 5.8: Planejamento fatorial inicial  $2^3$  para material catódico.

Teste	Variável natural			Rendimento (%)
	L/S (mL/g)	C (M)	T ( $^{\circ}$ C)	CÁTODO
T1	10	3	30	75,48
T2	30	3	30	76,50
T3	10	5	30	77,50
T4	30	5	30	75,22
T5	10	3	90	85,60
T6	30	3	90	93,80
T7	10	5	90	96,30
T8	30	5	90	97,50
T9	20	4	60	84,30
T10	20	4	60	83,10
T11	20	4	60	83,80
T12	20	4	60	83,60

O cálculo das interações é uma grande vantagem dos planos fatoriais de ensaios, quando comparados com outros procedimentos experimentais mais simples. A interação entre dois fatores é positiva quando, por exemplo, a influência de um determinado fator (p.ex X1) na resposta, é mais acentuada no nível mais alto do outro fator (p.ex. X2).

Uma interação é negativa quando é no nível mais baixo de X2 que a influência de X1 na resposta é mais pronunciada. De forma a analisar este fato foram construídos, com base nos dados da Tabela 5.8, os gráficos apresentados na Figura 5.26.



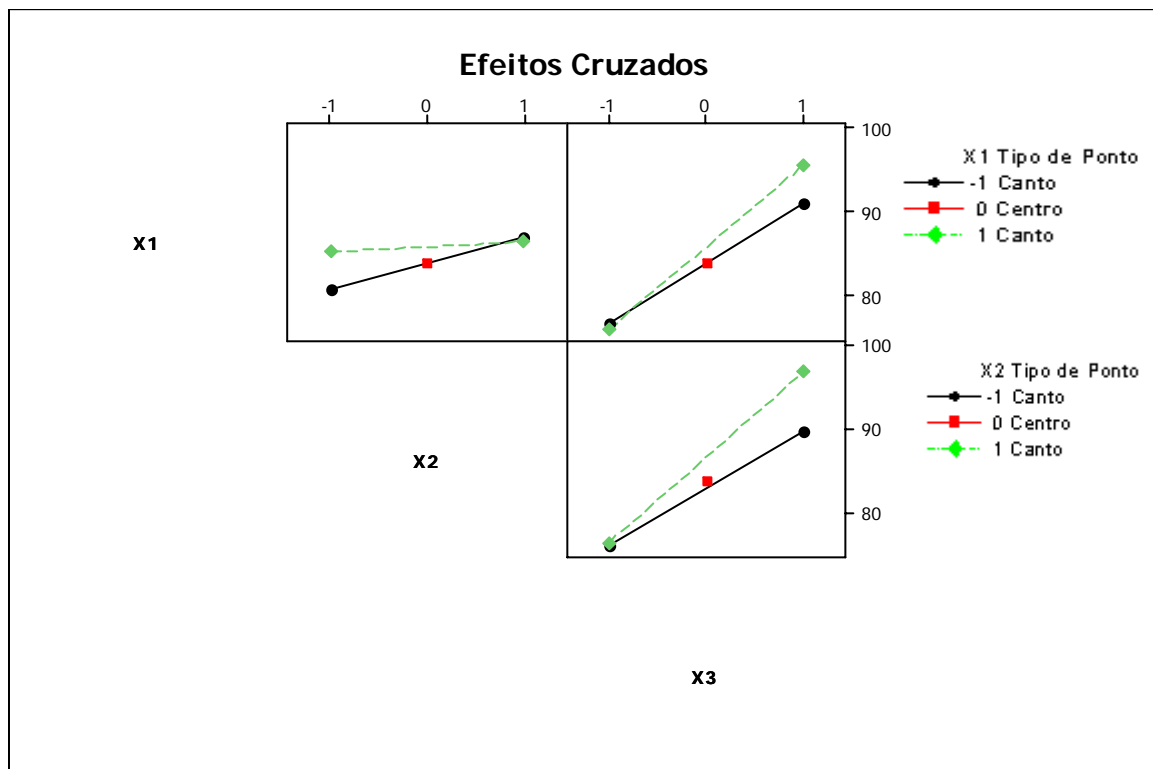
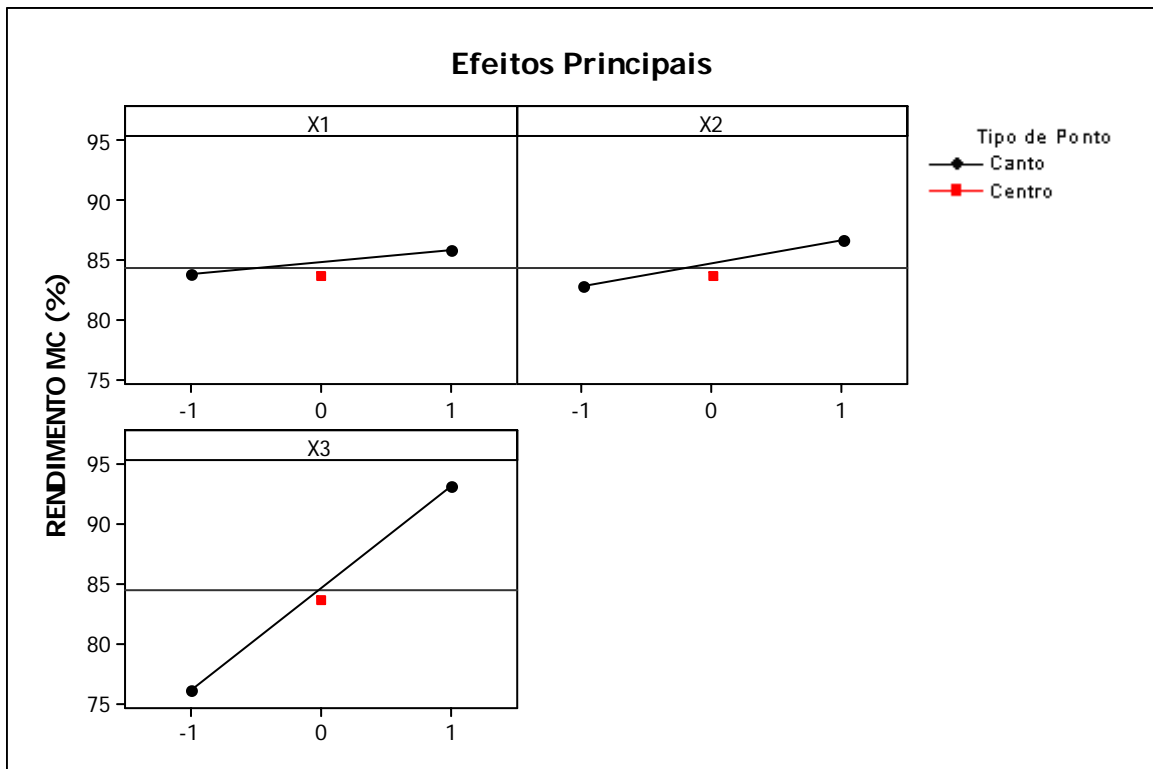


Figura 5.26: Gráficos dos fatores para planejamento fatorial inicial do MC.

Os efeitos principais (temperatura (X3), concentração (X2) e relação líquido sólido (X1)) nos dá a influência direta e individual do efeito de cada fator na variável resposta. Os efeitos serão positivos se, em média, as respostas obtidas no nível mais alto do fator forem superiores às respostas obtidas no nível mais baixo do mesmo.

Conforme observado na Figura 5.26, todos os efeitos principais serão positivos, e desta forma o rendimento de lixiviação deste material é favorecido pelo aumento de todos os fatores em estudo, principalmente no que diz respeito à temperatura.

A análise fatorial permite igualmente a avaliação dos efeitos cruzados dos fatores, denominados vulgarmente de efeitos de interação ou simplesmente interações. Estes efeitos representam a influência dos fatores entre si, podendo prever quando um determinado fator altera significativamente a resposta entre os dois níveis, a diferentes níveis do outro fator.

Os resultados apresentados na Figura 5.26 demonstram uma considerável interação entre a temperatura e cada um dos outros dois fatores, relação L/S e concentração (X1X3 e X2X3) no nível mais alto da temperatura; desta forma, a interação entre a temperatura (X3) e a relação L/S e concentração (X1X3 e X2X3) será positiva. Portanto, o efeito de mudar o nível da concentração ou da relação L/S, em temperaturas baixas, é pequeno. Porém, aumentando concentração ou relação L/S, em temperaturas altas, o rendimento (variável resposta) aumenta consideravelmente.

Com relação à interação entre a concentração (X2) e a relação L/S (X1), o efeito na resposta será negativo, pois a influência da concentração na resposta é mais acentuada no nível mais baixo da relação L/S e, portanto, o efeito de mudar o nível da concentração em relações L/S altas é pequeno. Porém, aumentando a concentração, em relações L/S baixas, o rendimento (variável resposta) aumenta consideravelmente.

Com base nos dados da Tabela 5.8 foi construída a Figura 5.27, que representa graficamente os experimentos realizados no planejamento  $2^3$  para as respostas obtidas. Os vértices do cubo correspondem às oito respostas obtidas para os diferentes tratamentos dos fatores.

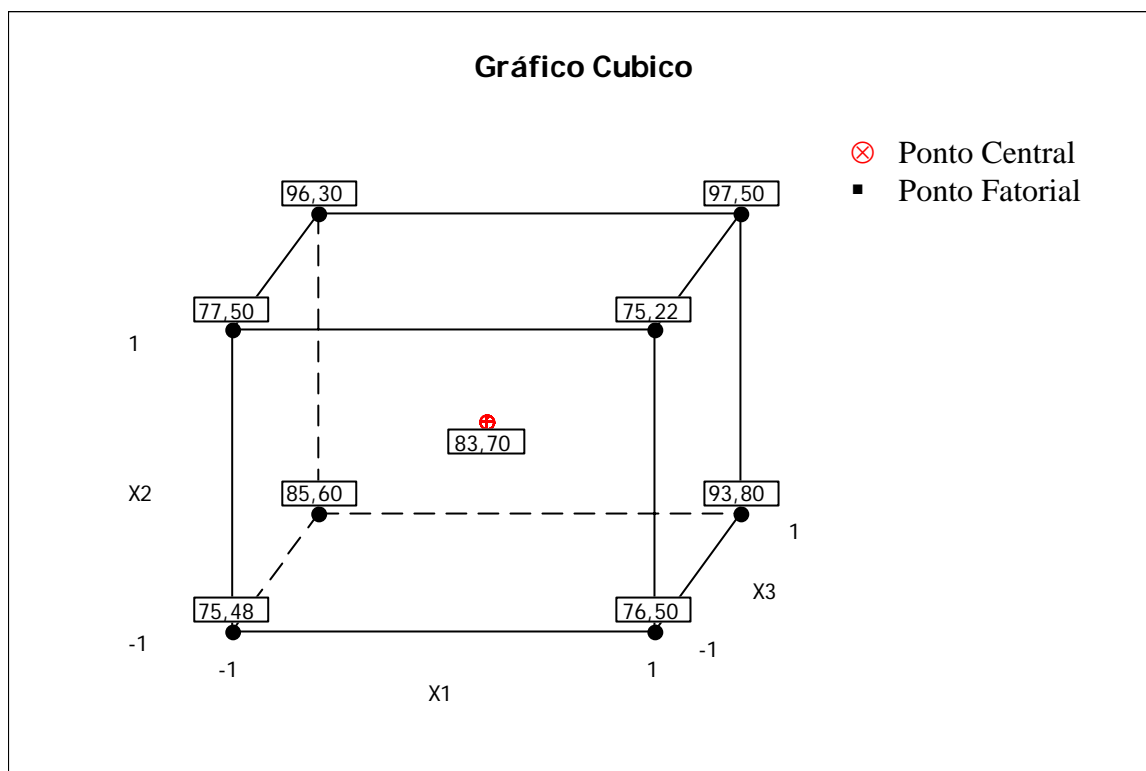


Figura 5.27: Representação gráfica para o planejamento fatorial inicial do MC.

Esse tipo de gráfico faz uma interpretação geométrica dos efeitos do planejamento. Os efeitos principais são contrastes entre as faces opostas, e perpendiculares ao eixo do fator em questão, e os efeitos de interação são contrastes entre planos diagonais.

Com base na Figura 5.27 e usando o método dos sinais, conforme explicado no Capítulo de Material e Métodos, são estimados os efeitos principais e de interação para este planejamento. Os resultados são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Efeitos calculados para o planejamento fatorial inicial  $2^3$  do MC.

	<b>Fatores</b>	<b>Valor estimado</b>
Principais	X1(L/S)	2,035
	X2(C)	3,4785
	X3(T)	17,21
Interações de dois fatores	X1X2	-2,575
	X1X3	2,665
	X2X3	3,415
Interações de três fatores	X1X2X3	-0,925

Conforme prevista na análise dos resultados apresentados na Figura 5.27, os efeitos principais (temperatura, concentração e relação líquido sólido) possuem valor estimado positivo, assim como as interações entre a temperatura (X3) e a relação L/S e concentração (X1X3 e X2X3). Já a interação entre a concentração e a relação L/S possui efeito negativo na resposta. Enquanto a interação entre os três fatores não é possível representar graficamente no plano bidimensional.

As conclusões sobre os efeitos dos fatores em estudo são baseadas na interpretação dos gráficos de probabilidade normal e de Pareto (Figuras 5.28 e 5.29) e na análise de variância (ANOVA) (Tabela 5.9) obtida com o uso de um *programa computacional*.

A Figura 5.28, gerada a partir dos dados da Tabela 5.9, possibilita observar, a partir do gráfico de probabilidade normal, quão significativos são os efeitos principais e/ou suas interações, onde pontos distantes da reta indicada na Figura 5.28 representam efeitos com significado físico relevante.

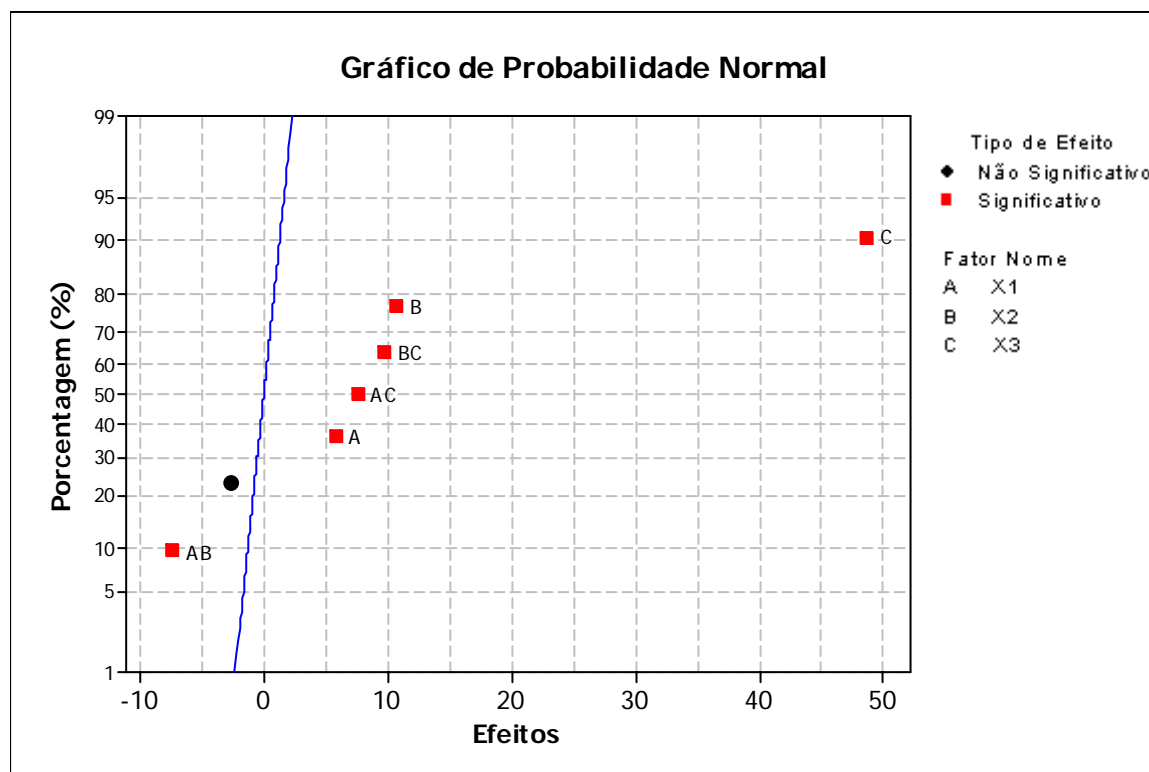


Figura 5.28: Gráfico de probabilidade normal para o planejamento inicial  $2^3$  do MC.

Desta forma, pela análise da Figura 5.28 é possível observar que o efeito da temperatura apresenta a maior relevância para o processo em estudo, comparativamente à influência dos demais fatores, pois é o que está mais distante da reta.

O gráfico de Pareto (Figura 5.29) mostra que todos os efeitos que ultrapassam a linha no valor de 3,18 são significantes; desse modo, pode-se confirmar, mais uma vez, que somente o efeito ABC ( $X_1X_2X_3$ ) não é significativo para o rendimento do processo em estudo e que o efeito da temperatura é o de maior relevância.

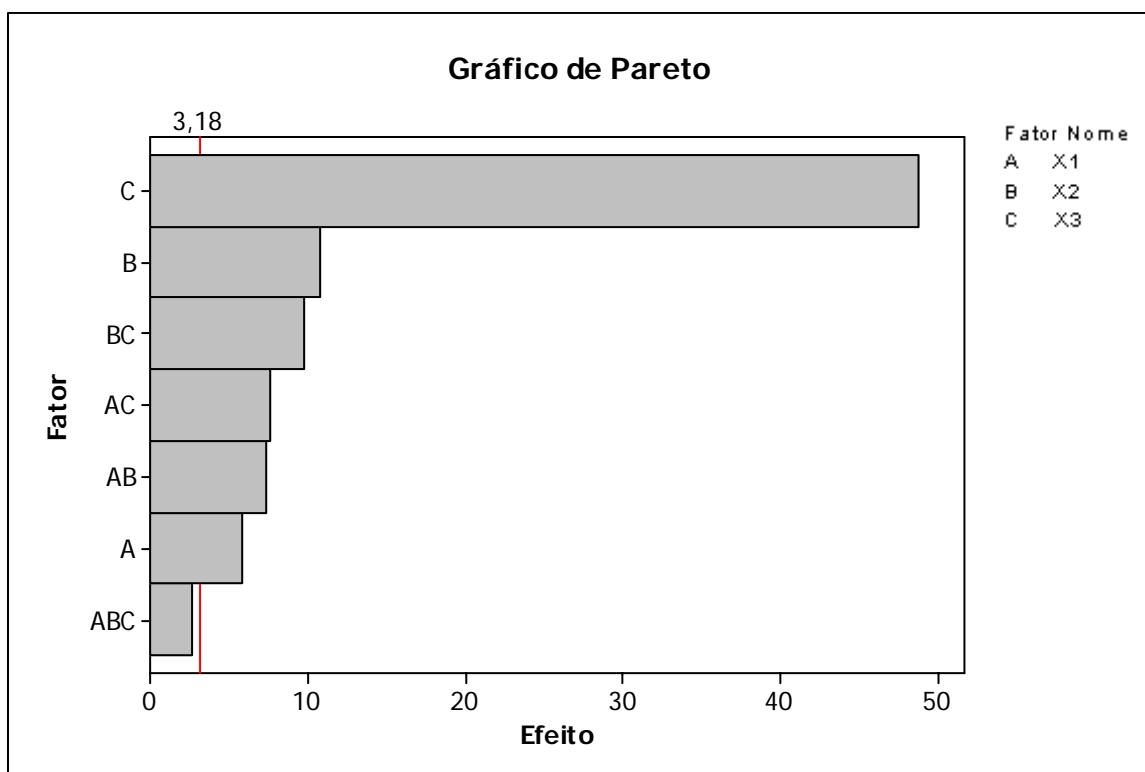


Figura 5.29: Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial inicial  $2^3$  do MC.

Com o objetivo de verificar se estatisticamente a variação dos resultados experimentais é produzida por algum (ns) fator (es), é necessário utilizar a ferramenta de análise de variância (ANOVA). Os testes são realizados com a estatística F.

Os valores críticos de F foram retirados das tabelas apresentadas por MONTGOMERY (1997). Nesse primeiro experimento usou-se um nível de significância de 5% ( $\alpha$ ).

A análise de variância é apresentada na Tabela 5.10. A seguir, são discutidos os detalhes dos resultados quanto à significância dos fatores na resposta (rendimento de lixiviação para material cátodo).

Tabela 5.10: Análise de variância no plano fatorial inicial para material catódico

Fonte de Variação	Soma de Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado médio (QM)	fo	Valor p
X1(L/S)	8,28	1	8,28	33,53	0,010
X2(C)	24,20	1	24,19	97,97	0,002
X3(T)	592,37	1	592,37	2398,25	0,000
X1X2	13,26	1	13,26	53,68	0,005
X1X3	14,20	1	14,20	57,51	0,005
X2X3	23,32	1	23,32	94,43	0,002
X1X2X3	1,711	1	1,711	6,928	0,078
Erro	0,740	3	0,247	-	-
Total	-	10	-	-	-

A análise da variância dos efeitos permite deduzir a significância dos fatores, com base na distribuição de Fisher, conforme explicado no Capítulo 4. Para o caso em estudo, o valor tabelado para esta distribuição é de 10,13, considerando um nível de significância de 0,5%.

Portanto, conclui-se que o efeito principal do fator X3 (temperatura) é o mais significativo dos efeitos principais, enquanto que o efeito da interação dos fatores X2X3 é o que revela maior importância no caso dos efeitos de interação.

Considerando como grau de confiança aceitável o valor de 95%, apenas a interação dos fatores X1X2X3 não é significativa para lixiviação deste material, no campo de experimentação investigado, ou seja, a variabilidade da resposta de nível para nível não se distingue da variabilidade do erro experimental, não sendo, portanto, necessário o uso deste termo no modelo de regressão.

O ajuste de um polinômio de regressão aos dados experimentais, utilizando o método dos mínimos quadrados, conduz ao seguinte modelo, onde se consideram os parâmetros dos fatores com confiança superior a 95%.

$$\text{RMC} = 84,74 + 1,02X_1 + 1,89X_2 + 8,56X_3 - 1,29X_1X_2 + 2,66X_1X_3 + 3,42X_2X_3$$

A análise da variância para a regressão polinomial é apresentada na Tabela 5.11, onde se evidenciam, como componentes residuais, o erro experimental e a soma de quadrados puros (Q.P), de acordo com a equação 4.21. Estes dois componentes permitem testar a adequação deste modelo polinomial à variabilidade observada da resposta.

Tabela 5.11: Análise de variância do modelo para o planejamento inicial do MC.

Fonte de Variação		Soma de Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado médio (QM)	fo	Valor p
Regressão	1º ordem	623,47	3	623,47	2524,2	0,000
	2º ordem	50,79	3	50,79	205,6	0,003
	3º ordem	1,711	1	1,711	6,94	0,078
	Total	675,97				
Residuais	Q.P	2,870	1	2,870	11,64	0,042
	Erro	0,740	3	0,247		
	Total	3,61				
TOTAL		679,58				
R <sup>2</sup>		0,995				

Pode-se observar que há concordância entre a análise da variância dos fatores (Tabela 5.10) e a análise da variância do modelo (Tabela 5.11). As somas dos quadrados dos fatores principais corresponde à soma de quadrados dos termos de 1ª ordem da regressão, o mesmo acontecendo entre as interações. Os termos de primeira ordem são claramente os mais significativos, enquanto os termos de interação são menos relevantes.

A falta de ajuste devida aos termos quadráticos pode ser considerada relativamente pouco significativa ( $f_0 > 10,13$  ou  $p < 0,05$ ). O ajuste obtido pelo modelo através do coeficiente de determinação do modelo, determinado pelo quociente ( $SQ_{regr} / SQT$ ), é de 0,995. O modelo matemático proposto para o material catódico é, pois, adequado.



⇒ Ânodo

Na Tabela 5.12 apresentam-se os resultados obtidos para o planejamento fatorial inicial  $2^3$  do material anódico, considerando o tempo rendimento correspondente a 4 horas de reação, tempo que foi considerado como o adequado para a comparação das respostas e avaliação dos efeitos. Os ensaios centrais (T9 - T12) destinam-se ao cálculo do erro experimental.

Tabela 5.12: Plano fatorial inicial  $2^3$  para material anódico.

Teste	Variável natural			Rendimento (%)
	L/S (mL/g)	C (M)	T ( $^{\circ}$ C)	ÂNODO
T1	10	3	30	97,8
T2	30	3	30	98,2
T3	10	5	30	98,6
T4	30	5	30	99,5
T5	10	3	90	100,0
T6	30	3	90	101,0
T7	10	5	90	99,8
T8	30	5	90	102,0
T9	20	4	60	98,2
T10	20	4	60	99,4
T11	20	4	60	101,0
T12	20	4	60	98,7

Em alguns casos a conversão é total ou quase total, os rendimentos calculados apresentaram valores superiores a 100%. Apesar de não terem significado físico, estes rendimentos foram mantidos com o valor calculado, pois decorrem dos erros naturais associados à experimentação. A análise gráfica e estatística subsequente pretende, exatamente, avaliar a significância dos fatores com base nas variações existentes. Desta forma, não seria correto arredondar estes resultados para 100%. Os efeitos dos fatores são apresentados na Figura 5.30.

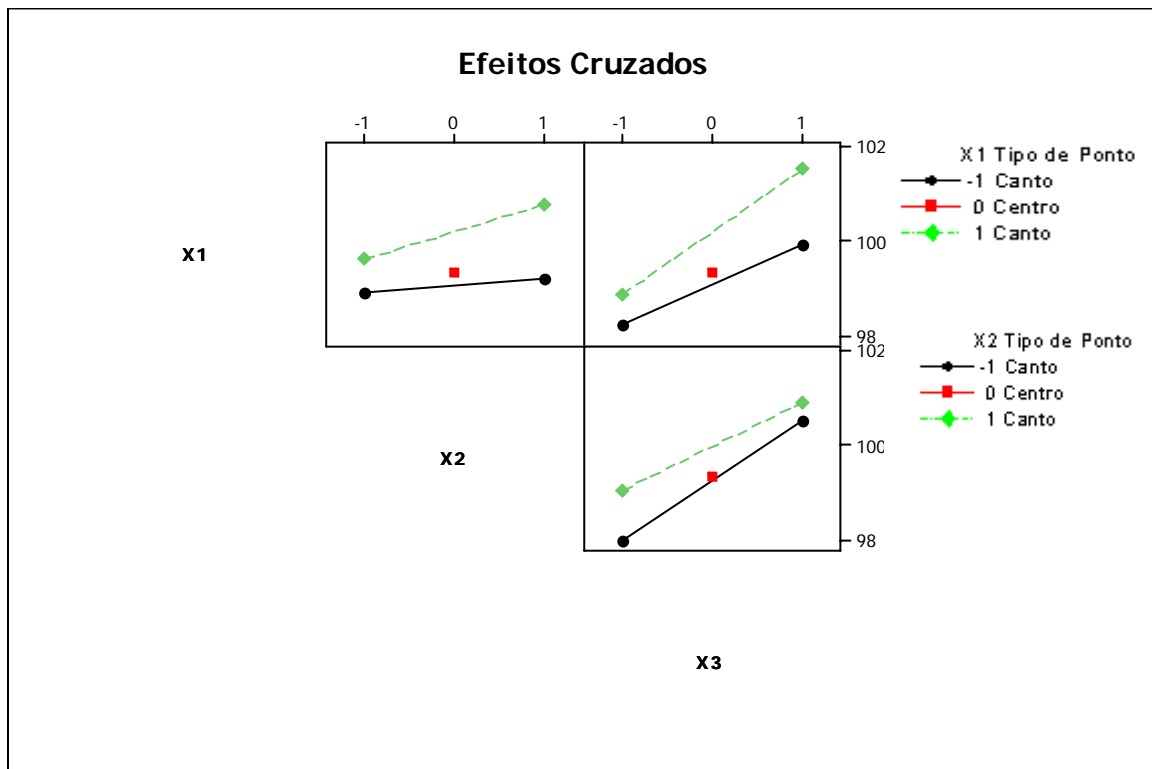
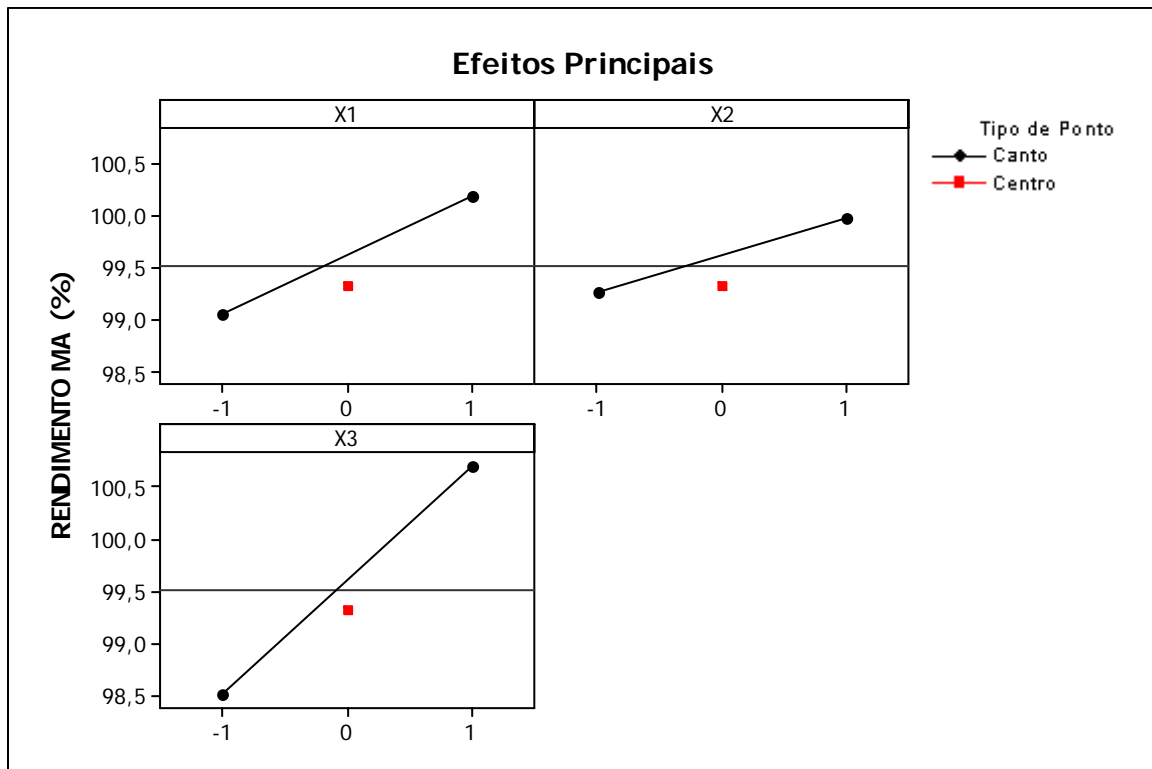


Figura 5.30: Gráficos dos fatores do planejamento inicial do MA.

O efeito maior verifica-se no fator X3 (temperatura), seguindo-se, por ordem de importância, de X1 (relação L/S) e X2 (concentração). A interação entre X2X3 será negativa, pois a influência de um desses fatores na resposta é maior no nível mais baixo do outro fator.

Com base nos dados da Tabela 5.12, foi construída a Figura 5.31, que representa graficamente os experimentos realizados no planejamento  $2^3$  para as respostas obtidas. Os vértices do cubo correspondem às oito respostas obtidas para os diferentes tratamentos dos fatores.

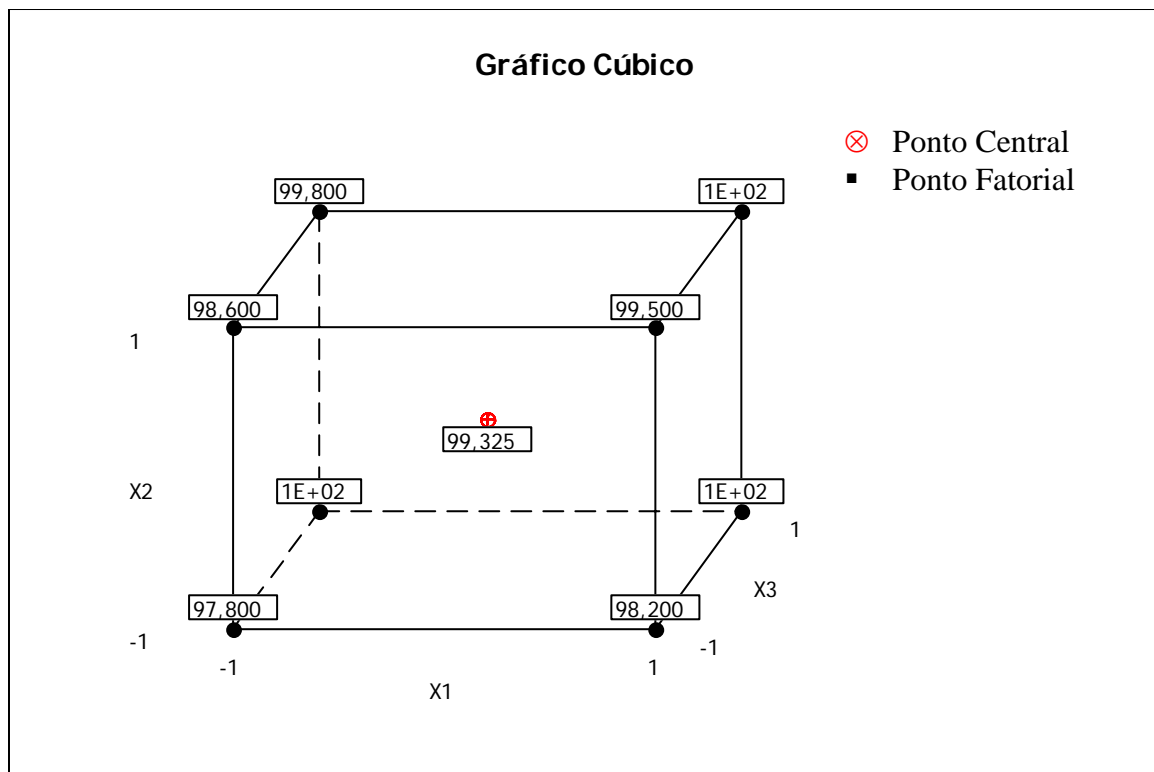


Figura 5.31: Representação gráfica para o planejamento fatorial inicial  $2^3$  do MA.

Os valores maiores que 100 (resultantes dos erros naturais de medida) são mostrados nos vértices da figura como 1E+02. Os efeitos principais são contrastes entre as faces opostas, e os de interação são contrastes entre planos diagonais. Assim, usando os métodos dos sinais, conforme explicado no Capítulo 4, são estimados os efeitos principais e de interação para este planejamento. Os resultados são apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 - Efeitos calculados para o planejamento fatorial inicial  $2^3$  do MA.

	<b>Fatores</b>	<b>Valor estimado</b>
Principais	X1(L/S)	1,1250
	X2(C)	0,725
	X3(T)	2,1750
Interações de dois fatores	X1X2	0,450
	X1X3	0,475
	X2X3	-0,3250
Interações de três fatores	X1X2X3	0,1750

Os efeitos principais (temperatura, concentração e relação líquido sólido) possuem valor estimado positivo e apenas a interação entre a concentração e relação líquido sólido (X2X3) possui efeito negativo na resposta, conforme previsto na análise dos resultados apresentados na Figura 5.31

A interpretação mais adequada da significância dos efeitos dos fatores operacionais na variável resposta é realizada com base na análise dos gráficos de probabilidade normal e de Pareto (Figuras 5.32 e 5.33) e na análise de variância (ANOVA) (Tabela 5.14) obtida com o uso de um programa computacional.

A Figura 5.32, gerada a partir dos dados da Tabela 5.12, possibilita observar, a partir de um gráfico de probabilidade normal, quão significativos são os efeitos principais e/ou suas interações, onde pontos distantes da reta indicada na figura representam efeitos com significado físico relevante.

Portanto, todos os efeitos principais e de interação não são significativos para o processo em estudo na gama de experimentação analisada, pois se encontram próximos da reta mostrada na Figura 5.32.

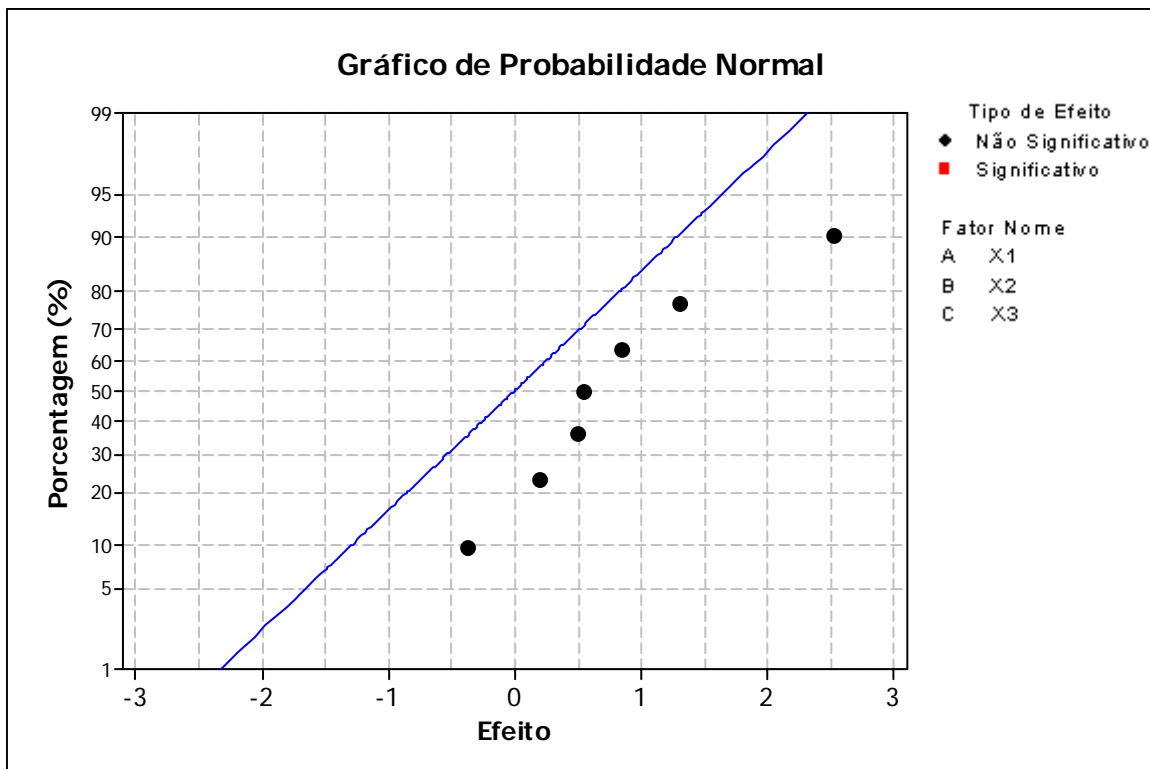


Figura 5.32: Gráfico de probabilidade normal para planejamento inicial do MA.

Na Figura 5.33 mostra-se o gráfico de Pareto do efeito em ordem de significância, independentemente se o efeito é positivo ou negativo.

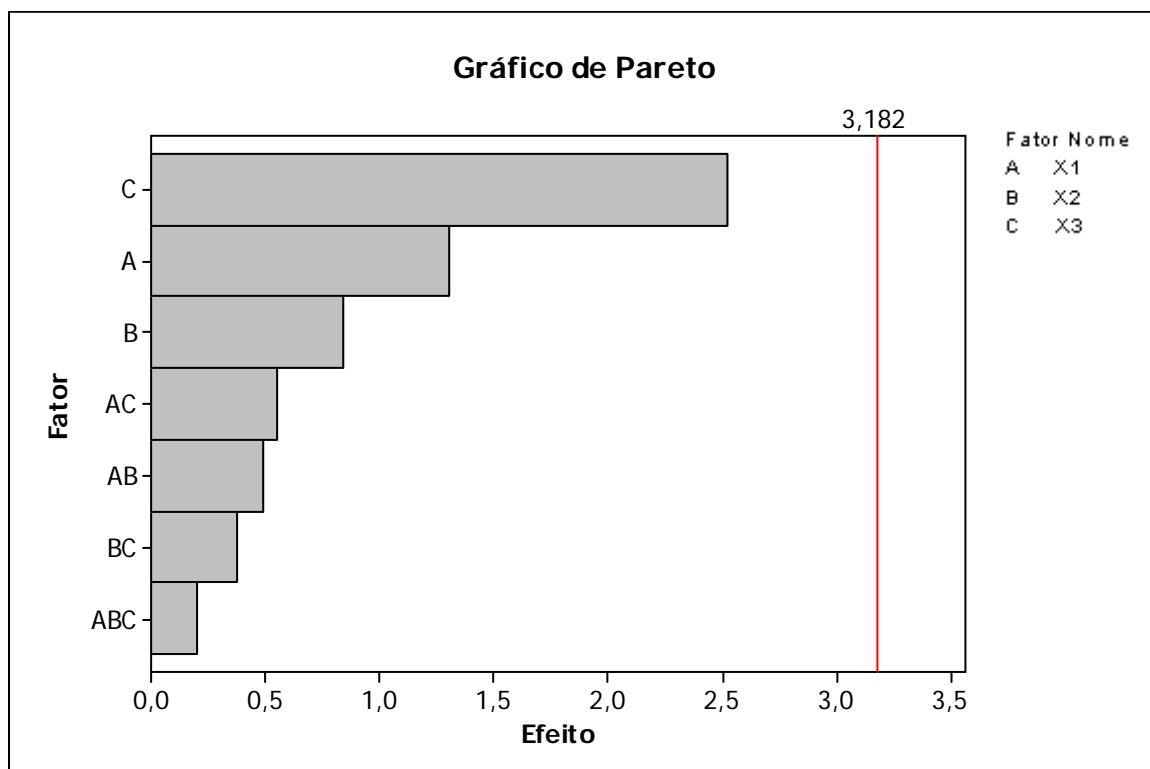


Figura 5.33: Gráfico de Pareto para planejamento inicial do MA.

O gráfico de Pareto (Figura 5.33) mostra que todos os efeitos que ultrapassam a linha no valor de 3,18 são significantes. Desse modo, pode-se confirmar, mais uma vez, que nenhum dos efeitos é significativo para o rendimento do processo em estudo com o material anódico.

A análise de variância (ANOVA) apresentada na Tabela 5.14 constitui-se no teste de hipótese nula para os fatores isolados e de interações. Nessa Tabela, observa-se que todos os fatores estão dentro do limite de aceitação de hipótese nula (sem significância), ou seja, apresentam probabilidade (p) maior que o nível de significância adotado para o estudo.

Tabela 5.14: Análise de variância no plano fatorial inicial para MA.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado médio (QM)	fo	Valor p
X1(L/S)	2,53125	1	2,53125	1,69977	0,283
X2(C)	1,05125	1	1,05125	0,70593	0,462
X3(T)	9,46125	1	9,46125	6,35337	0,086
X1X2	0,405	1	0,405	0,27196	0,656
X1X3	0,45125	1	0,45125	0,30302	0,620
X2X3	0,21125	1	0,21125	0,14186	0,732
X1X2X3	0,06125	1	0,06125	0,04113	0,852
Erro	4,4675	3	1,48917	-	-
Total		10	-	-	-

Nota-se ainda que todos os efeitos são muito baixos, o que confirma a falta de relação entre a variação dos fatores e as respostas. A soma de quadrados do erro experimental é muito superior à soma de quadrados de qualquer um dos fatores. A variância do erro experimental também se sobrepõe à variância de grande parte dos fatores.

Pode-se concluir que não há qualquer tipo de correlação entre o rendimento deste material e os fatores em estudo, no campo de experimentação testado. Portanto, não se pode definir nenhum modelo de regressão para este material. O rendimento para este processo pode ser aproximado como a média das respostas obtidas.

### 5.2.2.3 Modelagem Fatorial

Concluído o primeiro programa fatorial de ensaios, obteve-se um modelo linear que fornece uma descrição aproximada da influência que os fatores exercem na variável dependente representada pela função rendimento. Este modelo foi utilizado como base de partida para o processo de otimização da função.

Buscou-se, então, a direção de pesquisa do ótimo, visando definir um novo conjunto de níveis dos fatores a ser utilizado em um novo programa de ensaios localizado numa região mais próxima do ótimo da função-objetivo.

Visando maximizar a eficiência da pesquisa, utilizou-se o método do declive máximo ascendente (“steepest ascent”), cuja metodologia se descreveu no Capítulo 4. Este procedimento aplicou-se apenas à função-objetivo rendimento do material cátodo, já que para o material ânodo o rendimento pode ser definido com média das respostas obtidas.

A direção de pesquisa obtém-se a partir do modelo ajustado da função, aplicando-se as equações 4.16 - 4.19 que resultam nos fatores codificados ( $X1'$ ,  $X2'$  e  $X3'$ ), que definem a direção do ótimo da função em estudo.

$$X1' = 0,11\lambda$$

$$X2' = 0,21\lambda$$

$$X3' = 0,97\lambda$$

Onde  $\lambda$  representa o passo a ser definido conforme o problema. Com base na equação 4.2 é possível calcular o valor da variável natural para cada valor do fator codificado obtido. Os valores codificados e naturais para os vários valores de  $\lambda$  são descritos na Tabela 5.15.

O próximo passo consistiu na realização de ensaios de lixiviação nos níveis determinados dos fatores, até se obter um máximo na resposta e assim definir um novo ponto central, em torno do qual se realizará um novo programa de ensaios.

Tabela 5.15: Valores dos fatores codificados e das variáveis naturais respectivas.

Passo $\lambda$	Fatores codificados			Variáveis naturais		
	X1	X2	X3	L/S	C	T
0	0	0	0	20,0	4,0	60,0
0,44	0,05	0,10	0,43	20,5	4,1	73,0
0,88	0,10	0,20	0,85	21,0	4,2	85,5
1,32	0,20	0,30	1,28	22,0	4,3	98,4

Pela análise dos valores das variáveis, verifica-se que a direção prevista é no sentido do aumento da temperatura, da concentração e da relação L/S, sendo marcante o efeito da temperatura, o que está de acordo com os efeitos principais já determinados.

Realizaram-se ensaios de lixiviação sobre este material para os valores de  $\lambda = 0; 0,44; 0,88$  e  $1,32$ , designados, respectivamente, por T0, T1, T2 e T3 (Figura 5.34). O procedimento experimental foi o mesmo anteriormente descrito, para um tempo total de 6 horas.

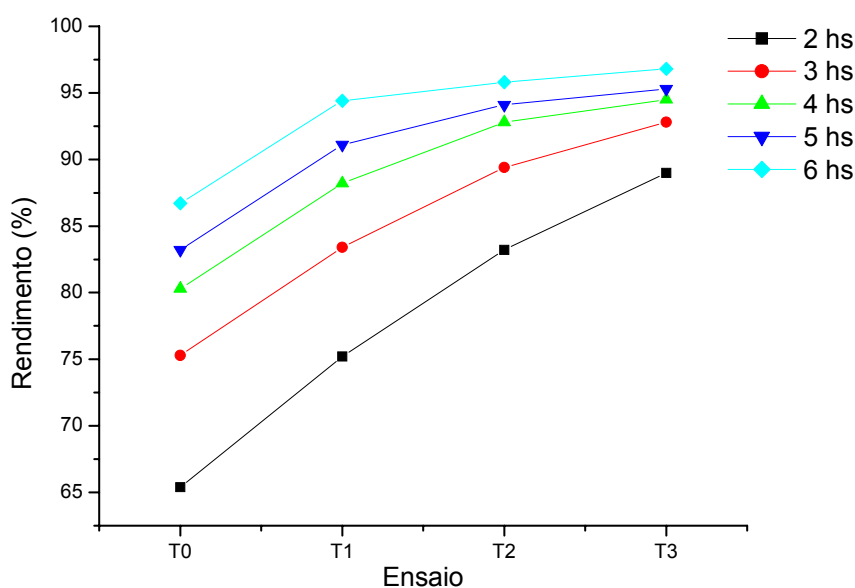


Figura 5.34: Ensaios para pesquisa do ótimo



Observa-se um aumento progressivo da função (rendimento) do ensaio T0 para o ensaio T3. Contudo, entre os ensaios T2 e T3 as respostas são praticamente equivalentes.

Relativamente ao tempo de reação, nos ensaios T0 e T1 é visível que o maior valor das respostas corresponde aos maiores tempos, porque os rendimentos aumentam com este. Nos últimos ensaios (T2 e T3), a influência do tempo deixa de ser visível para 4, 5 e 6 horas de reação.

As condições ótimas da pesquisa realizada apontam para os ensaios T2 ou T3 e para um tempo de 4 horas. Fica assim definido um novo ponto central, correspondente ao ensaio T2, para a realização de um novo programa de ensaios, numa zona mais próxima do ótimo. Este ponto tem como coordenadas,

- Relação L/S = 21L/kg
- Concentração de HCl = 4,2 M
- Temperatura = 85,5 °C

A opção pelo ensaio T3 também seria possível e justificável, mas como o valor da temperatura de lixiviação está próximo do máximo permissível, haveria problemas ao definir o nível alto deste parâmetro, pois poderia ser superior à temperatura de ebulição.

Isto implicaria na utilização de um autoclave que, embora possível, envolveria a realização de reações sob pressão, o que introduziria um novo fator (a pressão) no processo.

Além disso, os processos de lixiviação em autoclave envolvem equipamentos muito mais sofisticados, em nível do design e de materiais de construção, o que os torna bastante dispendiosos. Tal opção não foi considerada nesta pesquisa.

### 5.2.2.3.1 Novo planejamento fatorial

Neste planejamento foram utilizados os mesmos fatores e variável dependente do planejamento anterior. O plano de ensaios foi, de novo, do tipo 2<sup>3</sup>, utilizando como situação de referência (o ponto central do plano) as condições do ensaio T2.

A partir deste novo ponto central, definiu-se um novo conjunto de níveis alto e baixo dos fatores, com base em critérios de natureza técnica e de razoabilidade. A variação dos fatores deve ser, no mínimo, aquela que produz uma resposta significativa na variável dependente, e foi estimada a partir do erro experimental.

A variância do erro, relativamente à função RMC, determinada no ponto central do programa anterior, foi de 0,247 (Tabela 5.10). De acordo com o modelo ajustado determinado anteriormente para MC, a variação da função com os fatores em estudo, considerando apenas os termos principais, será:

$$\left| \frac{\Delta RMC}{\Delta X1} \right| = 1,02$$

$$\left| \frac{\Delta RMC}{\Delta X2} \right| = 1,89$$

$$\left| \frac{\Delta RMC}{\Delta X3} \right| = 8,56$$

Com base nas equações acima, considerando como variação da função o valor de oscilação devida ao erro (desvio padrão de 0,5), obtêm-se as variações, fator a fator, compatíveis com esse valor (equações abaixo). Resultam, assim, as variações mínimas dos fatores, abaixo das quais se corre o risco de não ser perceptível uma variação significativa da função.

$$\Delta X1_{\text{mín}} = 0,5$$

$$\Delta X2_{\text{mín}} = 0,3$$

$$\Delta X3_{\text{mín}} = 0,06$$

Portanto, a variação dos fatores no programa de ensaios deve ser superior aos mínimos determinados. Se transformar-se a variação dos fatores codificados em variáveis naturais (equação 4.2), considerando um múltiplo destes valores ter-se-á como variação possível para o novo planejamento:

$$L/S = \pm 10$$

$$C = \pm 1,5$$

$$T = \pm 7,2$$

Desta forma, foi definido o novo planejamento, conforme mostrado na Tabela 5.16.

Tabela 5.16: Níveis dos fatores para novo programa fatorial.

Variável natural	Fator codificado	Nível baixo (-)	Nível alto (+)	Ponto central (0)
líquido-sólido, L/S (mL/g)	X1	11	31	21
Concentração C (M)	X2	2,7	5,7	4,2
Temperatura ( $^{\circ}$ C)	X3	78,3	92,7	85,5

Na Tabela 5.17 são apresentados os resultados obtidos para este planejamento fatorial  $2^3$  do material cátodo. Os ensaios centrais (T9 -T12) destinam-se ao cálculo do erro experimental.

O tempo considerado foi de quatro horas, determinado em ensaios preliminares, tendo sido considerado ideal para o cálculo dos efeitos e análise da estatística, porque nessas circunstâncias há uma maior diferenciação em relação às condições menos favoráveis, ou seja, a variação do efeito do fator na resposta é máximo.

Tabela: 5.17: Novo plano fatorial  $2^3$  para material catódico.

Teste	Variável natural			Rendimento (%)
	L/S (mL/g)	C (M)	T ( $^{\circ}$ C)	CÁTODOS
T1	11	2,7	78,3	87,40
T2	31	2,7	78,3	88,10
T3	11	5,7	78,3	89,30
T4	31	5,7	78,3	87,20
T5	11	2,7	92,7	90,80
T6	31	2,7	92,7	95,20
T7	11	5,7	92,7	98,20
T8	21	5,7	92,7	99,05
T9	21	4,2	85,5	95,80
T10	21	4,2	85,5	95,70
T11	21	4,2	85,5	95,00
T12	21	4,2	85,5	95,20

A estimativa dos efeitos dos fatores foi realizada conforme metodologia descrita anteriormente. Conforme observado nos gráficos dos efeitos (Figura 5.35), o efeito maior verifica-se no fator X3 (temperatura), seguindo-se, por ordem de importância, da concentração e da relação L/S.

Todos os efeitos condicionam positivamente os rendimentos de lixiviação deste material, embora a relação L/S e concentração atuem de forma menos pronunciada que a temperatura. Aliás, o efeito da temperatura é facilmente perceptível quando se comparam os rendimentos obtidos a  $78,3^{\circ}$ C, com os rendimentos médios obtidos à mais alta temperatura,  $92,7^{\circ}$ C, respectivamente, 87,20 - 89,30% e 90,80 - 99,05%.

Estes resultados demonstram igualmente uma influência notória entre a temperatura e os outros dois fatores, principalmente no nível mais alto de T. A interação entre a concentração e a relação L/S é menos perceptível e, aliás, tem efeito negativo na resposta.

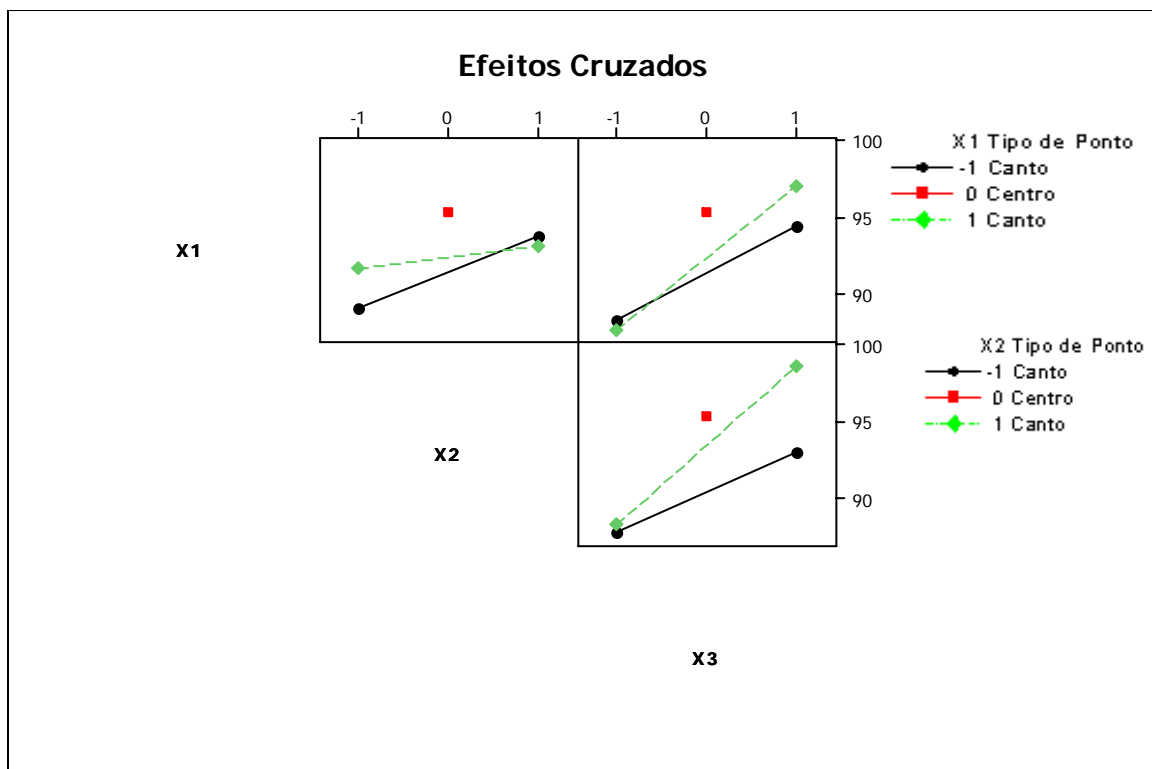
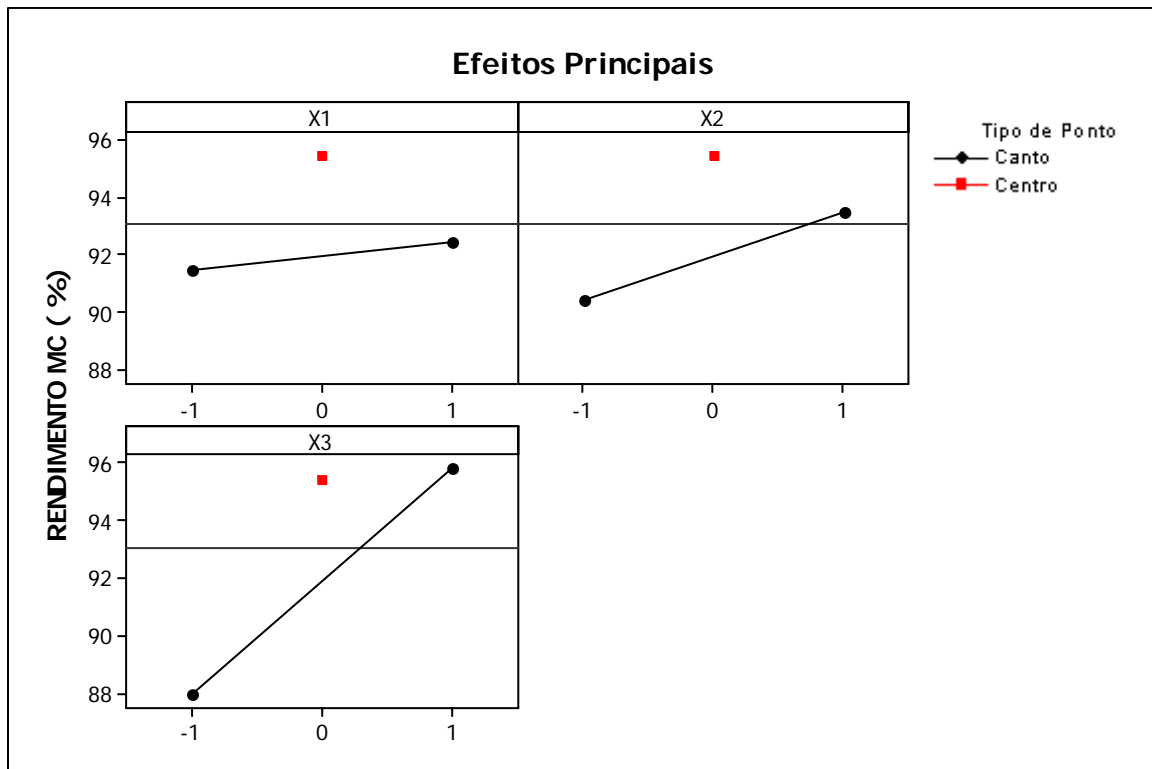


Figura 5.35: Gráficos dos fatores para o novo planejamento do MC.

A representação geométrica dos experimentos realizados neste novo planejamento  $2^3$  para material cátodo, com base nos dados da Tabela 5.17, é ilustrada na Figura 5.36. Os vértices do cubo correspondem às oito respostas obtidas para os diferentes tratamentos dos fatores e o ponto central corresponde à média das quatro réplicas realizadas no ponto central deste planejamento.

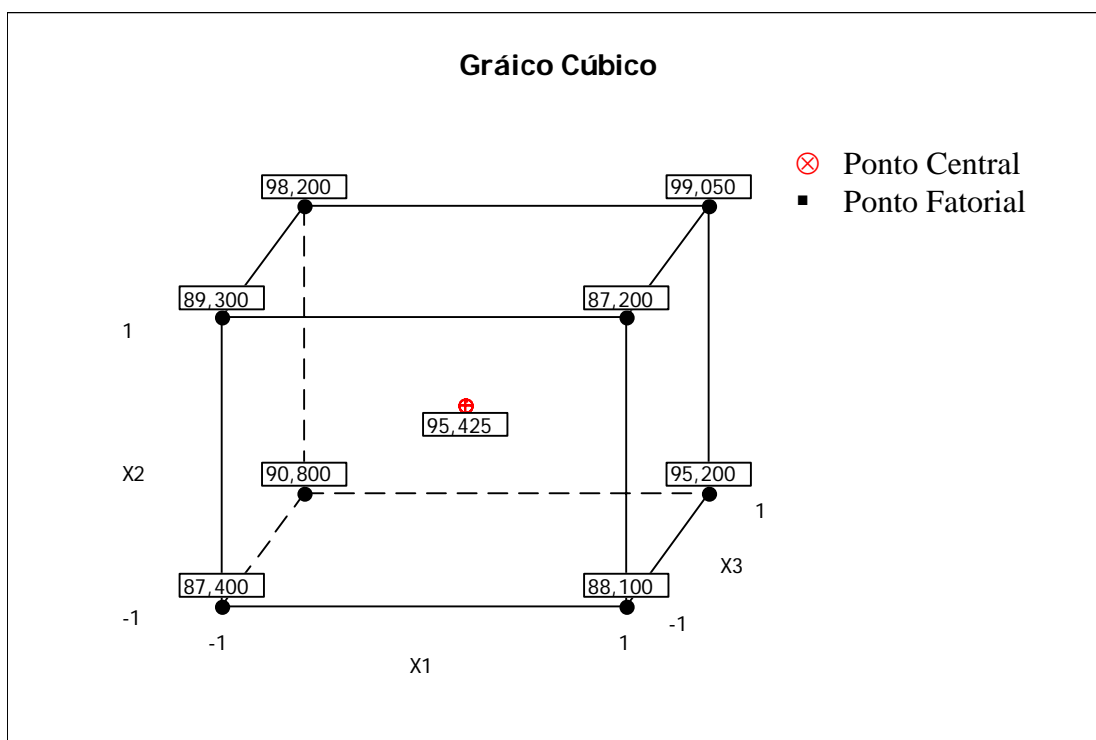


Figura 5.36: Representação gráfica para novo planejamento  $2^3$  MC.

Os efeitos principais e de interação para este planejamento foram estimados conforme orientado no Capítulo 4. Por exemplo, no caso do efeito  $X_1$ , o seu efeito seria dado pela média das quatro rodadas do lado direito do cubo, onde  $X_1$  está em seu nível alto, subtraída da média das quatro rodadas do lado esquerdo do cubo onde  $X_1$  está em seu nível baixo. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.18.

Conforme prevista na análise dos resultados apresentados na Figura 5.35, os efeitos principais ( $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ ) possuem valor estimado positivo, assim como as interações ( $X_1X_3$  e  $X_2X_3$ ); já a interação  $X_2X_3$  possui efeito negativo na resposta (Tabela 5.18), de acordo com o planejamento anterior.

Tabela 5.18: Efeitos calculados para novo planejamento  $2^3$  MC.

	<b>Fatores</b>	<b>Valor estimado</b>
Principais	X1(L/S)	0,9625
	X2(C)	3,0625
	X3(T)	7,1825
Interações de dois fatores	X1X2	-1,5875
	X1X3	1,6625
	X2X3	2,5625
Interações de três fatores	X1X2X3	-0,1875

As conclusões sobre os efeitos dos fatores em estudo são baseadas na interpretação dos gráficos de probabilidade normal e de Pareto (Figuras 5.37 e 5.38) e na análise de variância (ANOVA) (Tabela 5.19) obtida com o uso de um programa computacional.

Pela análise da Figura 5.37, é possível observar que o efeito da temperatura é o que continua a apresentar maior relevância para o processo em estudo comparativamente à influência dos demais fatores na gama de experimentação analisada, pois se encontra distante da reta mostrada na figura e o efeito X1X2X3 é o de menos relevância para o processo em estudo.

O gráfico de Pareto, (Figura 5.38) mostra que todos os efeitos que ultrapassam a linha no valor de 3,18 são significantes. Desse modo, pode-se confirmar, mais uma vez, que somente o efeito X1X2X3 não é significativo para o rendimento do processo em estudo e que o efeito da temperatura é o de maior relevância, confirmando os resultados mostrados na Figura 5.38.

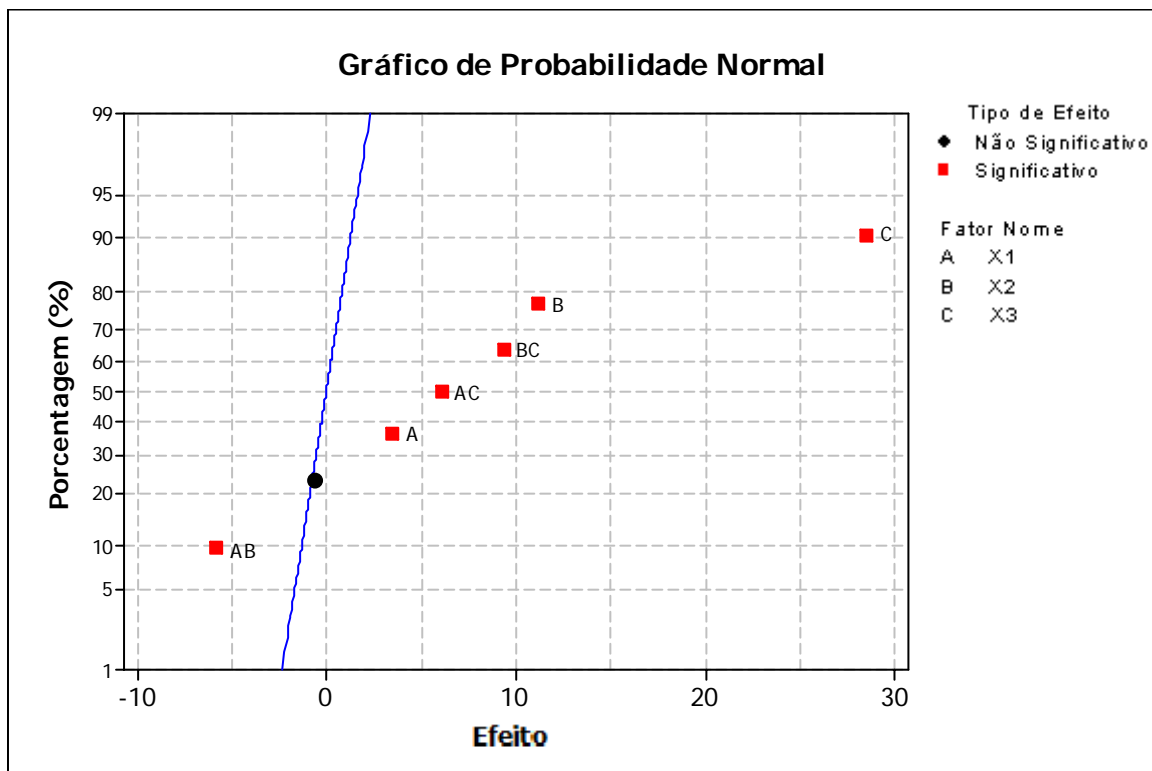


Figura 5.37: Gráfico de probabilidade normal para novo planejamento MC.

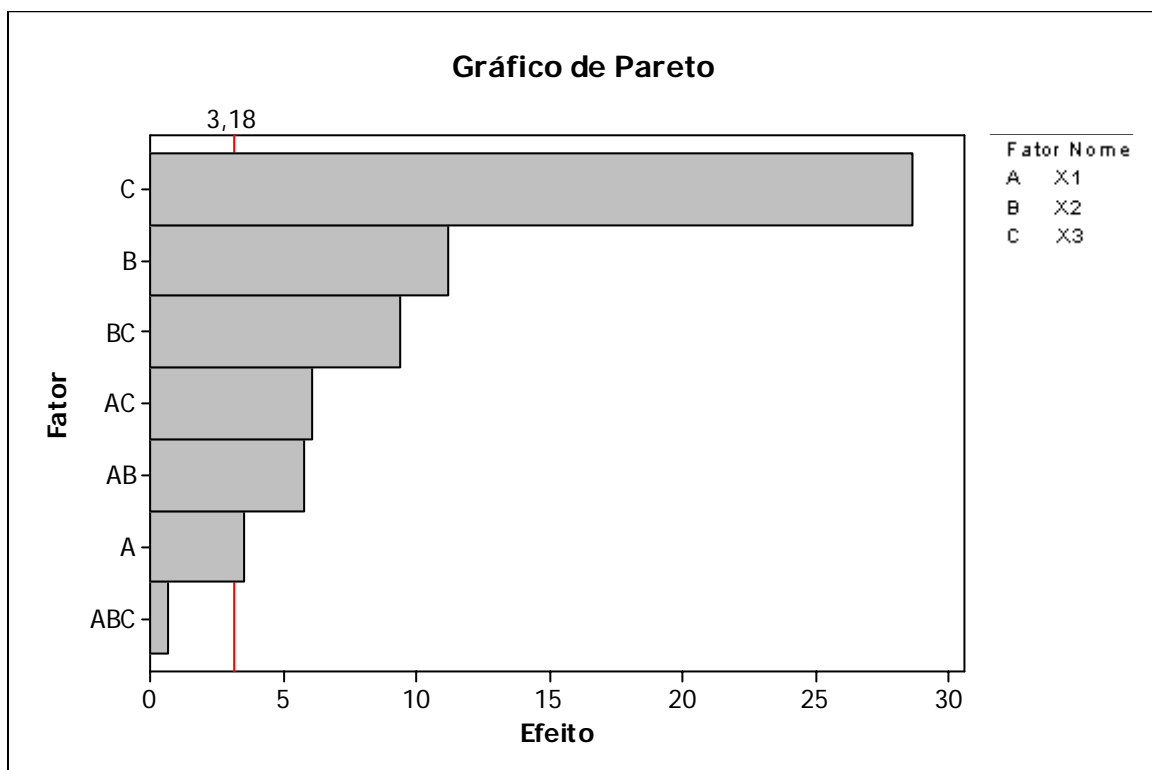


Figura 5.38: Gráfico de Pareto para novo planejamento MC.



Tabela 5.19: Análise de variância para o novo planejamento para MC.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado médio (QM)	fo	Valor p
X1(L/S)	1,852	1	1,852	12,418	0,039
X2(C)	18,757	1	18,757	125,722	0,002
X3(T)	103,176	1	103,176	691,532	0,000
X1X2	5,040	1	5,040	33,782	0,010
X1X3	5,527	1	5,527	37,049	0,009
X2X3	13,132	1	13,132	88,021	0,003
X1X2X3	0,0703	1	0,0703	0,471	0,542
Erro	0,447	3	0,1492	-	-
Total	148,001	10	-	-	-

A análise da variância dos efeitos permite deduzir a significância dos fatores, com base na distribuição de Fisher. O valor crítico de F (10,13) foi retirado das tabelas apresentadas por MONTGOMERY (1997). Nesse planejamento usou-se um nível de significância de 5% ( $\alpha$ ).

Portanto, conclui-se que continua a ser o efeito principal do fator X3 (temperatura) o mais significativo dos efeitos principais, enquanto que o efeito da interação dos fatores X2X3 é o que revela maior importância no caso dos efeitos de interação.

Considerando como grau de confiança aceitável o valor de 95%, observa-se que apenas a interação X1X2X3 está dentro do limite de aceitação de hipótese nula (sem significância), ou seja, apresenta probabilidade (p) maior que o nível de significância adotado para o estudo, não sendo, portanto, significativa para lixiviação deste material, no campo de experimentação investigado, podendo ser desconsiderado o uso deste termo no modelo de regressão.

O ajuste de um polinômio de regressão aos dados experimentais, utilizando o método dos mínimos quadrados, conduz ao seguinte modelo, onde se consideram os parâmetros dos fatores com confiança superior a 95%.

$$RMC = 91,91 + 0,48X_1 + 1,53X_2 + 3,91X_3 - 0,79X_1X_2 + 0,83X_1X_3 + 1,28X_2X_3$$

A análise da variância para a regressão polinomial é apresentada na Tabela 5.20. Pode-se observar que há concordância entre a análise da variância dos fatores (Tabela 5.19) e a análise da variância da regressão. Os termos de primeira ordem são claramente os mais significativos, enquanto os termos de interação são menos relevantes.

Tabela 5.20: Análise de variância do novo modelo para material catódico.

Fonte de Variação		Soma de Quadrados SQ	Graus de Liberdade GL	Quadrado médio QM	fo	Valor p
Regressão	1º ordem	123,78	3	41,26	276,9	0,000
	2º ordem	23,70	3	7,899	53,01	0,004
	3º ordem	0,07	1	0,07	0,47	0,542
	Total	147,55				
Residuais	Q.P	33,02	1	33,02	221,6	0,001
	Erro	0,447	3	0,149		
	Total	33,465				
TOTAL		181,014				
R <sup>2</sup>		0,815				

A falta de ajuste devido aos termos quadráticos é bastante significativa ( $fo = 276,9 > 10,13$  ou  $p < 0,05$ ). O ajuste obtido pelo modelo através do coeficiente de determinação do modelo, determinado pelo quociente ( $SQ_{regr} / SQT$ ), é de apenas 0,81. Portanto, o modelo matemático proposto para o material catódico não é adequado.

Procedeu-se então a execução de ensaios complementares utilizando a metodologia do plano composto central, totalizando, segundo a equação 4.24, dezoito ensaios, conforme referido no Capítulo 4, para a determinação do modelo quadrático. Os resultados são apresentados e discutidos a seguir.

## 5.2.2.3.2 Planejamento composto central

Os ensaios para realização deste planejamento são reportados na Tabela 5.21, onde se especificam os níveis ensaiados e os valores das respostas obtidos para a função rendimento do MC. Estes valores foram determinados, tal como nos casos anteriores, para um tempo de reação de 4 horas.

Tabela: 5.21: Plano composto central para material catódico.

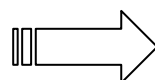
Teste	Variável natural			Rendimento (%)
	L/S (mL/g)	C (M)	T (°C)	CÁTODOS
T1	11	2,7	78,3	87,40
T2	31	2,7	78,3	88,10
T3	11	5,7	78,3	89,30
T4	31	5,7	78,3	87,20
T5	11	2,7	92,7	90,80
T6	31	2,7	92,7	95,20
T7	11	5,7	92,7	98,20
T8	31	5,7	92,7	99,05
T9	4,2	4,2	85,5	92,70
T10	37,8	4,2	85,5	95,60
T11	21	1,7	85,5	93,00
T12	21	6,7	85,5	97,20
T13	21	4,2	73,4	83,60
T14	21	4,2	97,6	98,10
T15	21	4,2	85,5	95,80
T16	21	4,2	85,5	95,70
T17	21	4,2	85,5	95,00
T18	21	4,2	85,5	95,20

Com base na Tabela 5.21, aplica-se o método dos mínimos quadrados para o cálculo dos parâmetros do modelo quadrático, conforme metodologia descrita no Capítulo 4. Desta forma, temos o seguinte modelo:

$$\checkmark \text{ RMC} = 95,49 + 0,64X_1 + 1,41X_2 + 4,07X_3 - 0,74X_1^2 - 0,40X_2^2 + 4,07X_3^2 - 0,79X_1X_2 + 0,83X_1X_3 + 1,28X_2X_3$$

Conforme metodologia descrita oportunamente, partindo deste modelo e com o uso de um programa computacional estatístico, o ponto ótimo foi obtido (abaixo). Desta forma a modelagem fatorial do processo, dentro das condições experimentais analisadas, permitiu obter os valores que conduzem aos objetivos pretendidos, máxima recuperação com o mínimo custo.

- ✓  $X_1 = L/S \text{ (mL/g)} = 14,5 \text{ mL/g}$
- ✓  $X_2 = C \text{ (M)} = 6,2 \text{ M}$
- ✓  $X_3 = T \text{ (}^\circ\text{C)} = 80,5 \text{ }^\circ\text{C}$



98% de rendimento de lixiviação.

Na Figura 5.39 pode observar-se a comparação entre os valores das respostas para os vários ensaios realizados e os valores previstos pelo modelo de segunda ordem. O ajuste é bastante razoável, constituindo uma boa aproximação das respostas na gama analisada dos fatores.

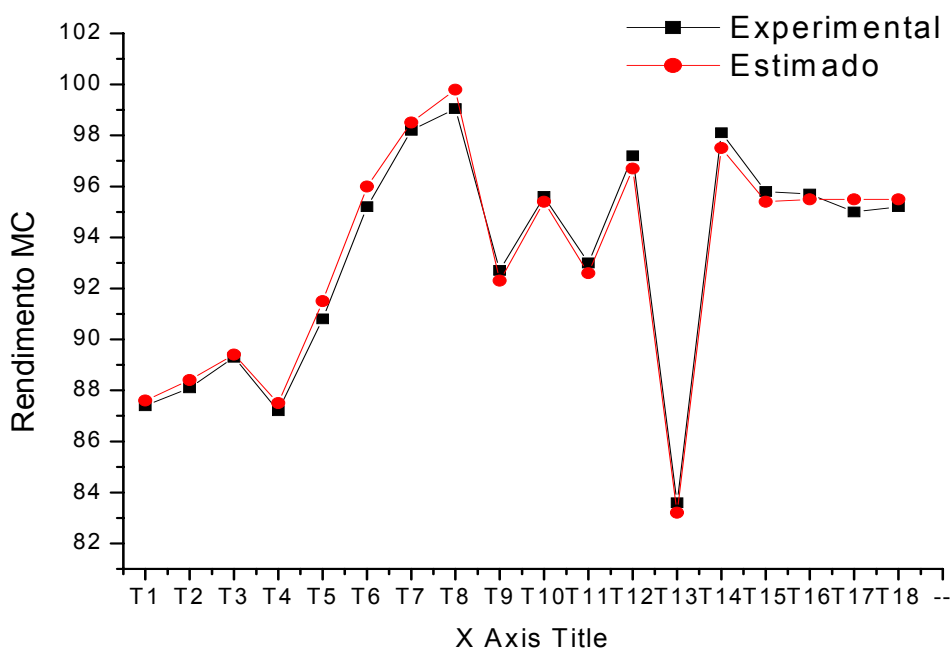


Figura 5.39: Comparação entre os resultados.

### 5.2.3) Etapa de extração

O desenvolvimento desta operação visou ao estudo da separação dos metais de interesse concernente à bateria Ni-Cd, com base na determinação dos parâmetros de extração, como forma de propor uma rota para separação destes metais, porém sem a intenção imediata de otimizá-la.

#### 5.2.3.1) Ensaios preliminares

Inicialmente, para o estudo dos parâmetros de extração, foi determinado o tempo de contato para a fase aquosa e orgânica alcançarem o equilíbrio. A Figura 5.40 apresenta as curvas de extração (%E) em função do tempo de contato para os três metais, com ambos os extratores, o DEPHA e Cyanex.

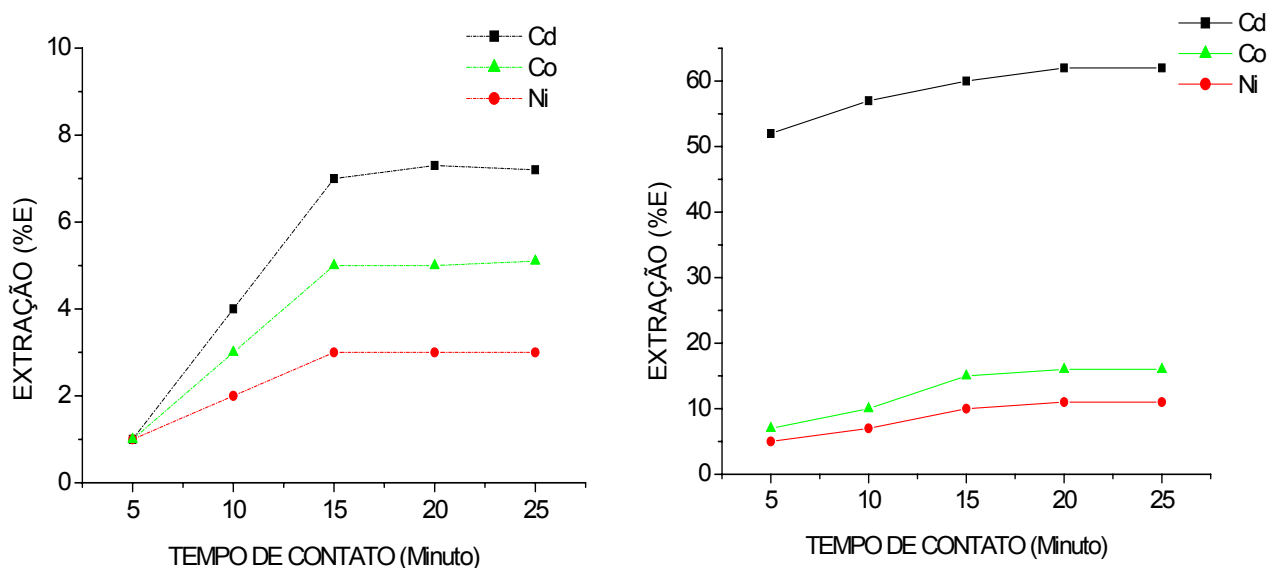


Figura 5.40: Percentagem de extração (%E) em função do tempo de contato para os três metais com o Cyanex (linha tracejada) e o DEPHA (linha contínua) na condição de pH = 2,0 e relação FO/FA 1/1.

Com base na análise do gráfico da Figura 5.40, definiu-se que os ensaios de bancada seriam realizados com um tempo de contato de 20 minutos, de maneira a garantir a obtenção de equilíbrio líquido - líquido.

### 5.2.3.2) Parâmetros de extração

A partir da solução lixiviada obtida em condições previamente otimizadas, a separação dos metais foi estudada em soluções sintéticas, sendo possível identificar os parâmetros principais para separação dos metais, a saber: coeficiente de distribuição ( $D_M$ ), percentagem de extração (%E), fator de separação ( $\beta_{M/N}$ ) e  $pH_{1/2}$ .

Para avaliar a eficiência da extração, se utilizou o cálculo da percentagem de extração (%E), definida abaixo, onde O/A representa a razão volumétrica entre as fases orgânica e aquosa.

$$\%E = 100 \text{ O/A } [M]_{\text{org}} / (\text{O/A } [M]_{\text{org}} + [M]_{\text{aq}})$$

A capacidade de extração de um dado metal M pelos extratores, também foi avaliada pelo coeficiente de distribuição ( $D_M$ ), razão entre as concentrações do metal (M) nas duas fases, dado pela seguinte expressão:

$$D_M = [M]_{\text{org}} / [M]_{\text{aq}}$$

Para se avaliar a capacidade dos extratores em separar dois metais (por exemplo, os metais M e N), utilizou-se o parâmetro denominado fator de separação ( $\beta_{A/B}$ ), cuja definição é mostrada a seguir.

$$\beta_M = D_M / D_N$$

Quando  $D_M = D_N$  o valor de  $\beta = 1$ , portanto, não haverá separação. Quanto maior o valor do fator de separação, tanto mais facilmente poderão ser separados os metais M e N.

Outro parâmetro empregado para verificar a possibilidade de separação entre dois metais distintos foi o  $pH_{1/2}$  que é definido como sendo o pH no qual 50% do metal alimentado é extraído.

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos da realização de uma série de ensaios, no tocante a estes parâmetros, no intuito de propor uma rota inicial para a separação dos metais de interesse concernente à bateria Ni-Cd.

## A) Percentagem de extração (%E)

Nas Figuras 5.41 e 5.42 apresentam-se as curvas de extração (%E) em função do pH para os três metais em estudo, respectivamente para os extratores DEPHA e Cyanex.

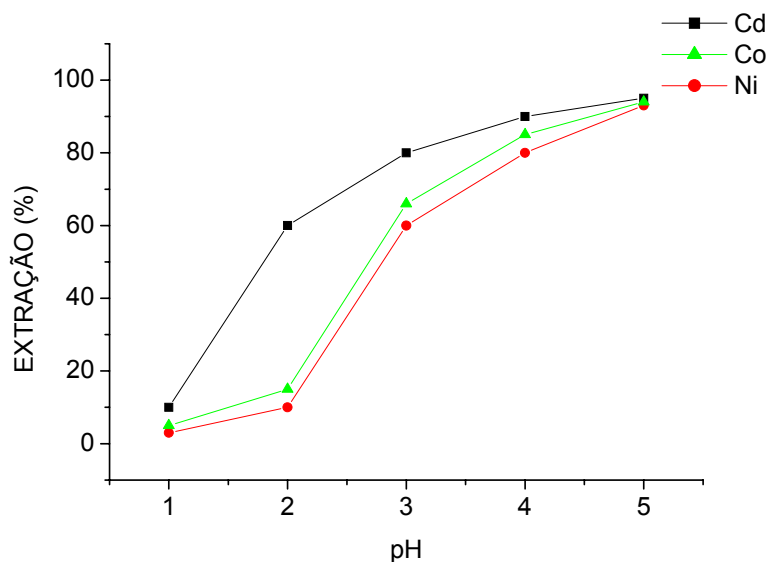


Figura 5.41: Percentagens de extração em função do pH para o DEPHA nas condições: Fase aquosa (FA): 2,3 g/L de Ni; 2,0 g/L de Cd; 0,04 g/L de Co; Fase orgânica (FO): 30% v/v; FA/FO: 1/1; tempo de contato de 20 min.

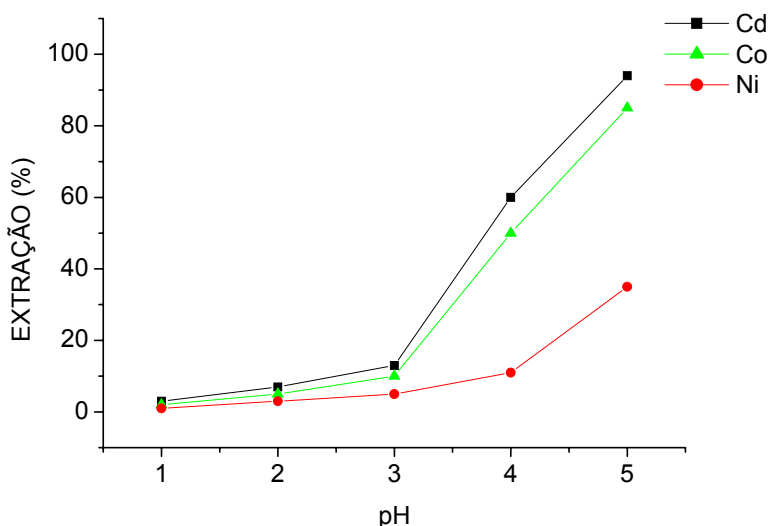


Figura 5.42: Percentagens de extração em função do pH para o Cyanex nas condições: Fase aquosa (FA): 2,3 g/L de Ni; 2,0 g/L de Cd; 0,04 g/L de Co; Fase orgânica (FO): 30% v/v; FA/FO: 1/1; tempo de contato de 20 min.

Analisando a Figura 5.41 observa-se que, numa faixa de pH de 1,5 a 2,5 com o DEPHA, obtém-se uma eficiente extração do cádmio, mantendo o níquel e cobalto em solução aquosa.

Nesta faixa de pH, o DEPHA extrai cerca de seis vezes mais cádmio do que níquel e cobalto. Portanto, nestas condições o DEPHA é seletivo para o cádmio e não o é para o níquel e cobalto, devido à proximidade entre as curvas de extração dos mesmos.

Com relação à Figura 5.42, observa-se que numa faixa de pH 4,0 a 5,0 com o Cyanex é possível uma separação efetiva do cobalto do níquel, desde que o cádmio seja removido. Nestas condições, o Cyanex é seletivo para o cobalto.

Analisando as Figuras 5.41 e 5.42, pode-se observar que, para o extrator DEPHA, a ordem de extração observada foi de Cd>Co~Ni, enquanto que para o Cyanex a ordem de extração foi de Cd~Co>Ni, para condição operacional investigada.

O metal que mais interfere na extração do outro é o que lhe está mais próximo em termos de extração. Com base na ordem de extração observada é importante conseguir uma efetiva remoção do cádmio para se ter uma boa separação do Co e Ni com o Cyanex, pois este extrator não é eficiente na separação do cádmio do cobalto. Porém, esta separação pode ser obtida com DEPHA.

Com base nas Figuras 5.41 e 5.42, verifica-se que o DEPHA permite a extração dos metais a valores mais baixos de pH comparativamente ao Cyanex. Segundo Ritcey; Ashbrook (2005), do ponto de vista termodinâmico, os complexos orgânicos formados por metais extraídos em valores de pH mais baixo são relativamente mais estáveis. Sendo assim, os complexos formados com o DEPHA são mais estáveis em relação aos obtidos com o Cyanex no campo experimental analisado.



B) Coeficiente de distribuição ( $D_M$ )

Nas Figuras 5.43 e 5.44 apresentam-se as curvas do coeficiente de distribuição ( $D_M$ ) em função do pH, para os três metais em estudo, respectivamente para os extratores DEPHA e Cyanex.

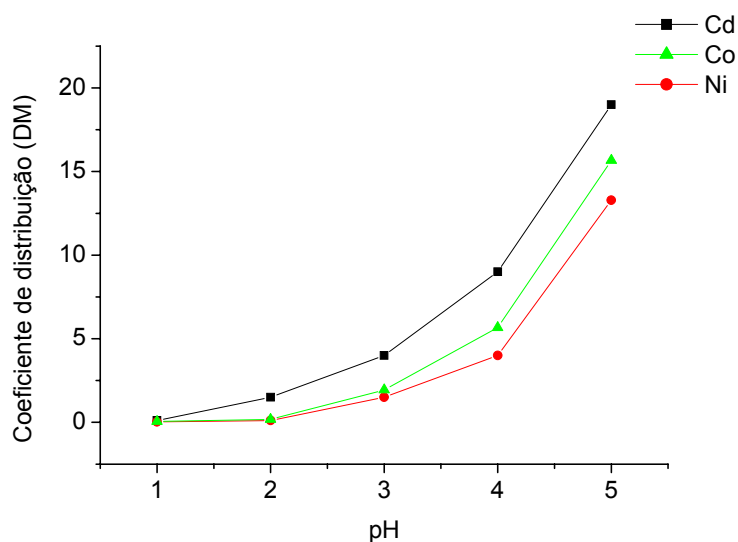


Figura 5.43: Coeficiente de distribuição em função do pH para os três metais com o DEPHA nas condições: Fase aquosa (FA): 2,3 g/L de Ni; 2,0 g/L de Cd; 0,04 g/L de Co; Fase orgânica (FO): 30% v/v; FA/FO: 1/1; tempo de contato de 20 min.

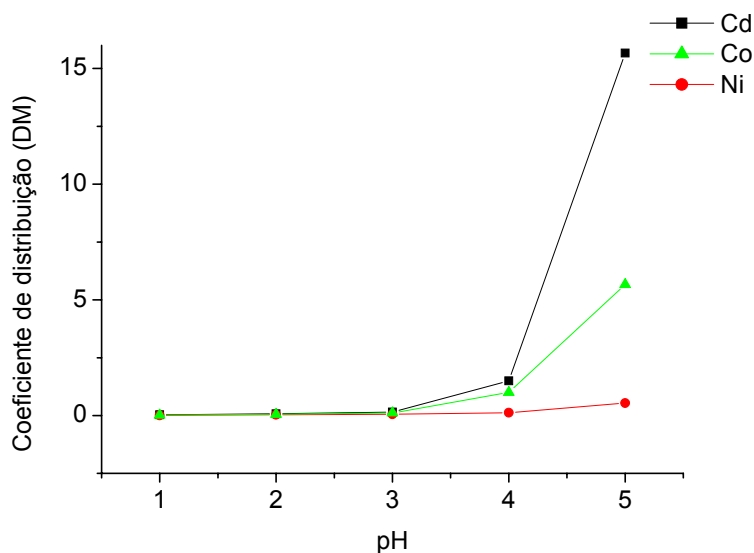
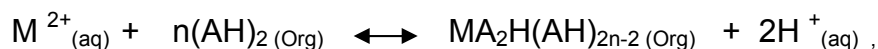


Figura 5.44: Coeficiente de distribuição em função do pH para os três metais com o Cyanex nas condições: Fase aquosa (FA): 2,3 g/L de Ni; 2,0 g/L de Cd; 0,04 g/L de Co; Fase orgânica (FO): 30% v/v; FA/FO: 1/1; tempo de contato de 20 min.

De acordo com Ritcey; Ashbrook (2005), a reação de extração de metais com extratores catiônicos obedece, em geral, à seguinte estequiometria:



Onde:  $M^{2+}$  = cátion do metal;  $H^{+}$  = prótons;  $MA_2H(AH)_{2n-2}$  = complexo eletricamente neutro;  $AH$  = moléculas do extrator.

No caso presente, os metais estão em solução aquosa na forma de cátions, logo se devem utilizar extratores catiônicos, como o DEHPA e Cyanex, pois estes formam um complexo eletricamente neutro, devido à ligação eletrostática entre as moléculas do extrator com o cátion do metal, liberando prótons.

Devido a esta propriedade, estes extratores são considerados catiônicos. A Figura 5.45 apresenta a estrutura dos extratores utilizados.

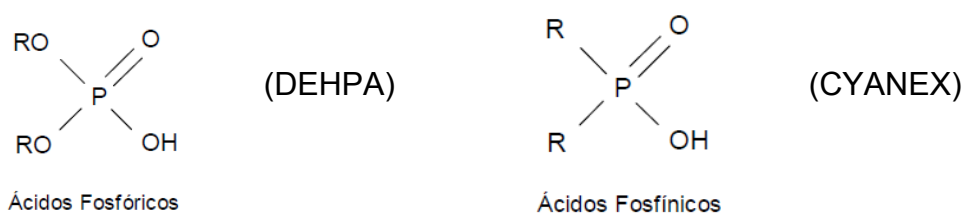


Figura 5.45: Estrutura dos extratores utilizados.

Desta forma, é possível compreender porque a diminuição na concentração de prótons acarreta um aumento da extração de todos os metais avaliados com ambos os Extrator, conforme observado nas Figuras 5.43 e 5.44.

Ou seja, com o aumento do pH o equilíbrio é deslocado para direita, favorecendo a extração dos metais (Princípio de *Le Chatelier*), portanto, o valor do coeficiente de distribuição de se distancia do zero.

C) Fator de separação ( $\beta_{M/N}$ )

Nas Figuras 5.46 e 5.47 apresentam-se os valores do fator de separação ( $\beta_{M/N}$ ) para os pares Cd/Co, Cd/Ni e Co/Ni, respectivamente para os extratores DEPHA e Cyanex.

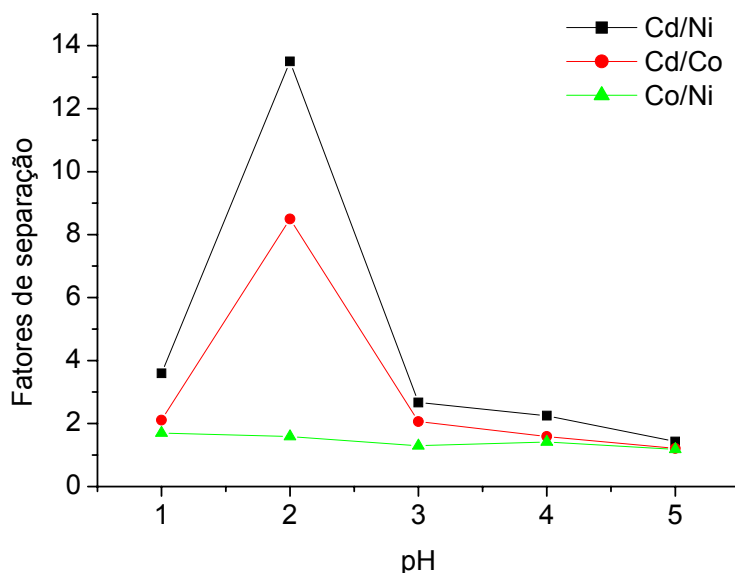


Figura 5.46: Fatores de separação em função do pH para o extrator DEPHA nas condições: Fase aquosa (FA): 2,3 g/L de Ni; 2,0 g/L de Cd; 0,04 g/L de Co; Fase orgânica (FO): 30% v/v; FA/FO: 1/1; tempo de contato de 20 min.

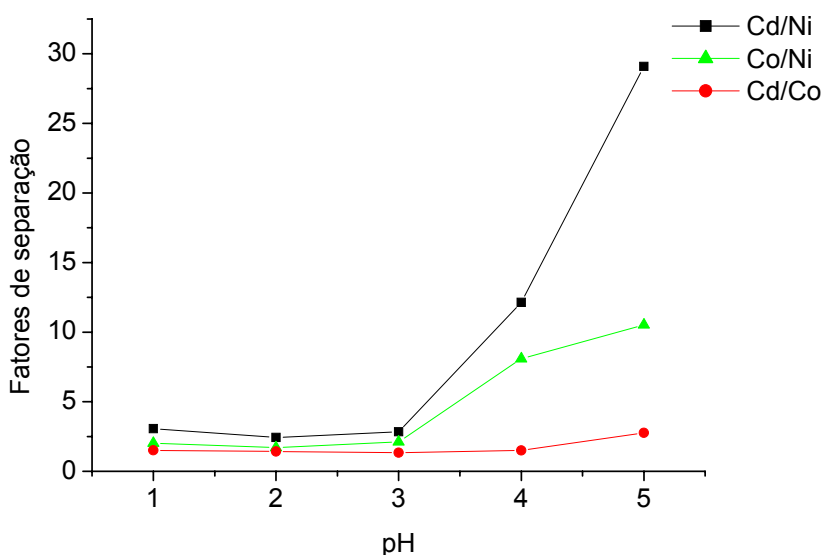


Figura 5.47: Fatores de separação em função do pH para o extrator Cyanex nas condições: Fase aquosa (FA): 2,3 g/L de Ni; 2,0 g/L de Cd; 0,04 g/L de Co; Fase orgânica (FO): 30% v/v; FA/FO: 1/1; tempo de contato de 20 min.

De acordo com a Figura 5.46, para valores de pH próximo de 2,0 a separação do cádmio dos outros dois metais, com DEPHA, é bastante eficiente; os fatores de separação são: Cd/Ni = 14 e Cd/Co = 9.

Observa-se, pela Figura 5.47, que uma vez separado o cádmio, é possível a separação do cobalto do níquel com o Cyanex, pois quanto maior o valor do fator de separação, tanto mais facilmente poderão ser separados os metais Co e Ni. Neste caso, o valor obtido para o fator de separação Co/Ni em torno de pH 5 foi de 11, sendo satisfatório para separação destes metais.

#### D) O $pH_{1/2}$

Na Tabela 5.22 são reportados os valores de  $pH_{1/2}$  e as respectivas variação entre os pares de metais  $\Delta pH_{1/2}$  (Cd/Co, Cd/Ni e Co/Ni).

Tabela 5.22: Valores de  $pH_{1/2}$  e respectivas variação  $\Delta pH_{1/2}$ .

Extrator	$pH_{1/2}$			$\Delta pH_{1/2}$		
	Cd	Co	Ni	Cd/Co	Cd/Ni	Co/Ni
DEPHA	1,8	2,7	2,8	0,9	1,0	0,2
Cyanex	3,8	4,0	5,5	0,2	1,7	1,5

Segundo Ritcey; Ashbrook (2005), quanto menor for a  $\Delta pH_{1/2}$  mais difícil será a separação entre dois metais bivalentes, portanto, espera-se que seja possível a separação do cádmio dos outros metais com o extrator DEPHA e a separação do cobalto do níquel, uma vez removido o cádmio, com o extrator Cyanex.

Desta forma, tem-se a expectativa da separação do cádmio dos outros metais como uso do DEPHA e da separação do cobalto com o uso do Cyanex, permanecendo o níquel em solução, o que confirmam as conclusões anteriores.

Com base nos resultados obtidos, foi possível propor uma rota inicial para separação dos metais de interesse concernente à bateria Ni-Cd, descrito detalhadamente a seguir.

## 5.2.3.3) Fluxograma

Os resultados obtidos indicaram um processo de separação constituído por duas etapas: na primeira, o cádmio pode ser separado do cobalto e do níquel com DEPHA; na segunda, o cobalto pode ser separado do níquel com Cyanex.

Na Figura 5.48 apresenta-se a rota proposta para separação dos metais em estudo, no processo de extração por solventes desenvolvidos no âmbito desta pesquisa.

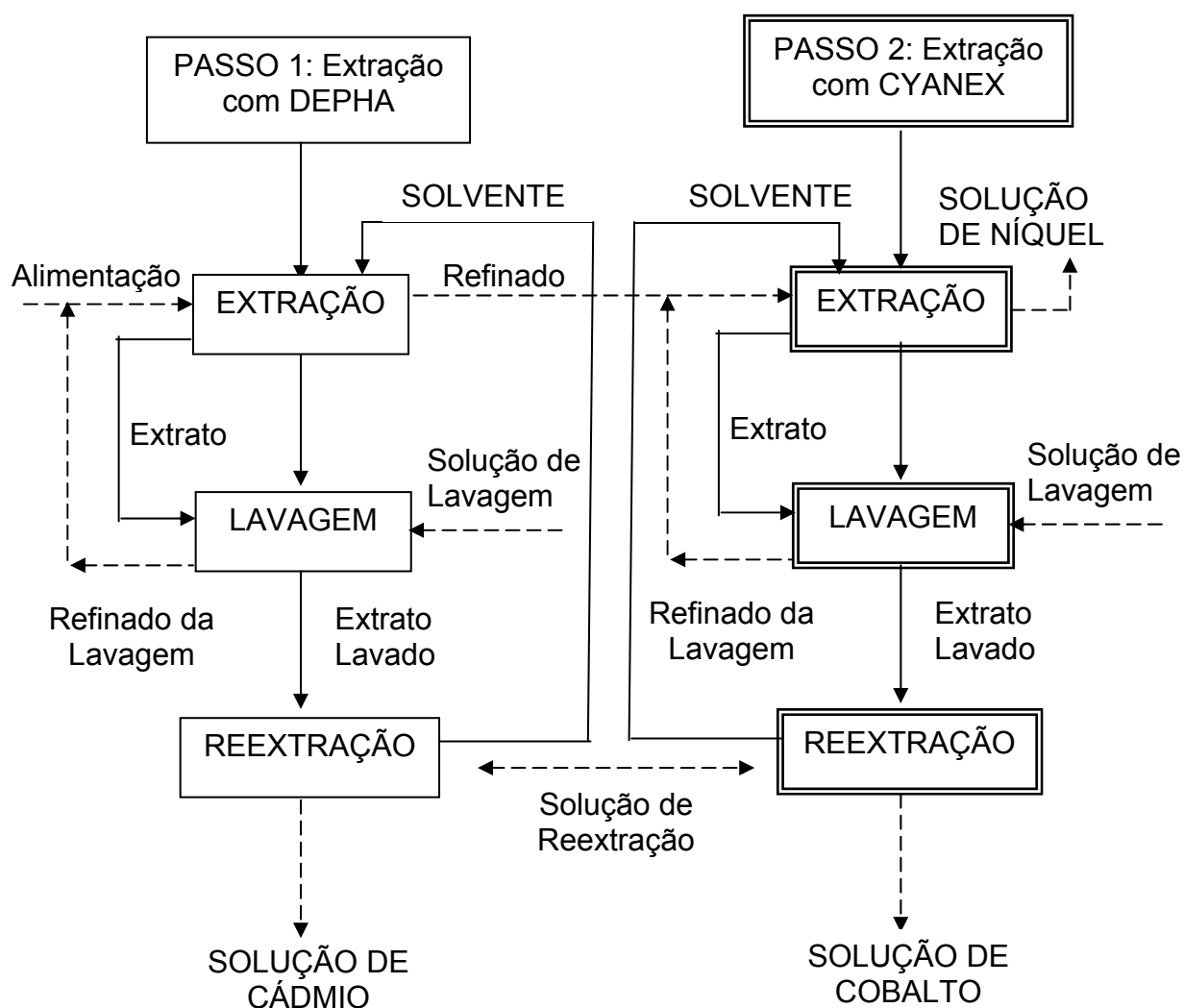


Figura 5.48: Fluxograma do processo proposto para a separação dos metais (linha tracejada= fase aquosa; linha contínua = fase orgânica).

De acordo com a Figura 5.48, a fase aquosa de alimentação (licor de lixiviação) dever ser introduzida no circuito (PASSO 1) na etapa de extração, sendo colocada em contato com um solvente orgânico (no caso querosene, de baixo custo e acessível) contendo o extrator DEPHA, na qual se verifica a transferência da espécie de interesse (cádmio).

Após o contato, as duas fases devem ser separadas e seguir caminhos distintos. A fase aquosa, denominada refinado, encontra-se empobrecida no metal de interesse (cádmio), e segue para PASSO 2 (extração com o Cyanex), onde é efetuada a separação do cobalto do níquel.

A fase orgânica enriquecida na espécie de interesse (cádmio no PASSO 1 e cobalto no PASSO 2), denominada extrato, deve ser encaminhada para a etapa de lavagem para a remoção das impurezas co-extraídas. Esta etapa ocorre via contato com uma solução concentrada no metal de interesse, promovendo a substituição das impurezas pelo metal de interesse, conforme mostrado abaixo na equação 5.1.

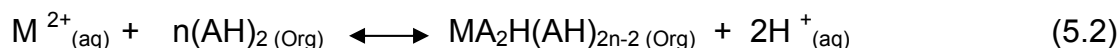


Onde: N = Impurezas (Co e Ni para o PASSO 1; Ni e Cd para o PASSO 2)

M<sup>2+</sup> = Metal de interesse (Cd<sup>2+</sup> para o PASSO 1; Co<sup>2+</sup> para o PASSO 2)

O refinado da lavagem deve ser incorporado ao fluxo de alimentação de cada etapa. O produto da etapa de lavagem é o extrato lavado que segue para a etapa de reextração, onde deve ser colocado em contato com uma solução aquosa reextratora adequada para a recuperação do metal.

Já que os extratores utilizados são ácidos, utiliza-se uma solução de ácido clorídrico, para a inversão do equilíbrio de extração. Desta forma, tem-se a liberação do solvente e do metal (M) de interesse, devido ao deslocamento da reação para direita (Princípio de *Le Chatelier*), conforme mostrado a seguir (equação 5.2).



Onde:  $MA_2H(AH)_{2n-2}_{(Org)}$  = Extrator com Metal (DEPHA com o Cd para o PASSO 1; CYANEX com o Co para o PASSO 2)

$M^{n+}$  = Metal de interesse (Cd<sup>2+</sup> para o PASSO 1; Co<sup>2+</sup> para o PASSO 2)

O solvente obtido na etapa de reextração (DEPHA, PASSO 1 e CYANEX, PASSO 2) dever ser conduzido para a etapa de extração, fechando o circuito. Esta recirculação da fase orgânica à operação de extração é essencial para a economia do processo. Já que os extratores possuem preço elevado quando comparado ao diluente utilizado (querosene).

Com base na rota proposta, foram realizados ensaios, tendo como base as melhores condições indicadas pelos parâmetros de extração, resultando, ao final, solução de cádmio, níquel e cobalto, respectivamente, com rendimentos de extração com base na fase aquosa de alimentação 60%, 65% e 85%, com 80% de extrator recuperado, operando com o DEPHA (30%v/v) em pH 2,0 no PASSO 1 e com o Cyanex (30%v/v) em pH 5,0 no PASSO 2.

Embora nestas condições seja possível em um único estágio a obtenção de soluções de cádmio e níquel com pureza de cerca de 90%, no caso do cobalto esta pureza só é atingida quando o refinado é isento de cádmio, confirmando os resultados anteriores. Ressalta-se que os ensaios realizados visaram apenas ao ensaio da rota proposta, como forma de validar a forma de separação indicada no estudo dos parâmetros de extração, sem intenção imediata de otimizá-la.

Os metais separados poderão, posteriormente, serem recuperados e valorizados nos respectivos mercados. O cádmio, por exemplo, é utilizado principalmente em baterias de Ni-Cd; já o níquel é usado na fabricação de aços inoxidáveis, de ligas não-ferrosas, revestimentos anticorrosivos e etc. O cobalto é utilizado em superligas, catalisadores, corantes, borrachas, entre outros. Porém, no caso de resíduos potencialmente perigosos como estes, vale salientar que os ganhos ambientais devem ser priorizados em relação aos econômicos.

# CONCLUSÕES

---

---



## Capítulo 6 - CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem as seguintes conclusões quanto à avaliação dos problemas ambientais decorrentes do uso de pilhas e baterias e o desenvolvimento de uma rota processual para o tratamento das baterias de Ni-Cd,

### **6.1 Análise dos problemas ambientais decorrentes do uso de pilhas e baterias.**

Apenas a existência de leis, independente de seu conteúdo, não é suficiente para que a mesma seja conhecida e, muito menos, resolver e/ou evitar problemas ambientais, devendo haver uma fiscalização efetiva, pois, se uma lei não produz os efeitos práticos desejados, não há razão de existir.

Seria importante a implantação de uma logística de coleta e reciclagem eficiente assim como o desenvolvimento de campanhas de conscientização coletiva sobre a questão do descarte e coleta deste material, pois, se não há divulgação, não haverá conhecimento e, tampouco, conscientização.

Constatou-se que a única estrutura de coleta existente, ainda que deficiente, está direcionada às baterias de telefones celulares. Para os demais tipos de pilhas e baterias utilizadas em equipamentos diversos, foi constatado que não há uma real estrutura de coleta; não há uma preocupação por parte das lojas em divulgar aos usuários a respeito do ciclo de vida do produto que está adquirindo; o nível de indiferença com relação ao assunto é elevado.

As empresas de telefonia móvel afirmam possuir canais de distribuição reversos para o retorno das baterias de celular, por meio das assistências técnicas, pontos de venda e até mesmo pelo correio, sob responsabilidade do fabricante. Porém, algumas não expõem satisfatoriamente em suas *home-pages* sobre seus programas de coleta e tampouco o que é anunciado é constatado rigorosamente na prática.

Com relação à obrigatoriedade dos comerciantes em informar ou fornecer uma destinação adequada das baterias de celulares, pode-se observar que não há compromisso ou uma real responsabilidade em fazer retornar as baterias aos fabricantes/importadores, bem como informar claramente ao consumidor sobre esta questão.

A falta de hábito da população de selecionar o lixo que produz, com certeza, agrava o impacto ambiental de pilhas e baterias, que não é, evidentemente, apenas resultado de falhas nas Resoluções do CONAMA, nem dos fabricantes, que deixam a divulgação da coleta a desejar. É preciso doutrinar fabricantes, governos locais e consumidores quando o assunto é metal pesado.

Se, no início, as pilhas e baterias eram consideradas solução para todos os produtos modernos, ao final, podem se tornar um grande problema. O que fazer com o material coletado tem sido problema para muitas cidades brasileiras, em função da inexistência de estrutura de coleta eficiente, do nível ainda embrionário de pesquisas na área e de poucas empresas atuando no mercado de reciclagem.

Outro fator agravante é a falta de fiscalização, que abrange tanto o cumprimento da legislação quanto a entrada e comercialização ilegal no país, de pilhas e baterias de origem desconhecida, falsificadas ou fora das especificações. No caso das baterias de celulares, estima-se que atualmente cerca de 50% desses produtos comercializados no Brasil são falsificados ou contrabandeados, sendo quase impossível diferenciar o falso do verdadeiro.

Os dados levantados com a pesquisa realizada no município de Fortaleza-Ce, apesar de locais, apresentam aplicação ampla, podendo servir de subsídio ao desenvolvimento de planos de gerenciamento para estes resíduos potencialmente perigosos nas demais cidades brasileiras. Também reforçam a necessidade da realização de novas pesquisas, a fim de ampliar-se o diagnóstico dos resíduos perigosos, como as pilhas e baterias comumente encontradas em resíduos domésticos.

## 6.2 Processo de reciclagem para baterias do tipo de Ni-Cd.

Por meio da caracterização manual das baterias, foi possível não apenas a separação e classificação de seus componentes de forma a concentrar os materiais de interesse para a recuperação dos metais, como também proceder a um melhor entendimento da sua construção.

A análise por F.R.X permitiu identificar os principais elementos presentes no invólucro metálico, nas placas suporte e da pasta dos eletrodos, constituintes das baterias. Desta forma, pode-se ter idéia tanto da composição química dos invólucros e das placas suporte quanto do volume de contaminantes, conhecimento este que é importante para a definição de um processo eficiente de reciclagem.

Verificou-se que não houve diferenças significativas para o teor de metais presentes nas pastas dos eletrodos das diversas baterias de Ni-Cd estudadas. Isto é importante do ponto de vista de desenvolvimento de uma rota processual, já que torna desnecessária a classificação das baterias quanto à marca e modelo.

Foi possível a identificação dos eletrodos, a pasta preta que corresponde a 24% da massa total da bateria e se trata do cátodo, pois contém níquel como elemento principal. A pasta cinza, que corresponde a 19% da massa total da bateria, trata-se do ânodo, pois contém principalmente cádmio.

Com base na técnica de E.A.A, os metais foram quantificados, obtendo-se, em relação à massa total da bateria, 14% de cádmio, 15% de níquel e 0,5% de cobalto, compatíveis com os relatado na literatura. Porém, no caso do cádmio, o valor encontrado de 0,3% está bem acima do permitido legalmente (até 0,002% em peso de cádmio) para o caso de uma bateria portátil.

Portanto, esta bateria é de elevado impacto ambiental, evidenciando, deste modo, a necessidade urgente do desenvolvimento de formas de tratamento para a remoção deste tipo de resíduo, ressaltando a importância desta pesquisa neste âmbito.

Os resultados obtidos na análise efetuada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com dispersão de energia (EDS) indicaram que o eletrodo negativo tem como elemento predominante em sua composição o cádmio e o eletrodo positivo o níquel como elemento de maior concentração, e ainda que as partículas dos eletrodos são tridimensionais, apresentam formas diversas e que, pela textura de sua superfície, mostram certa porosidade.

A identificação das fases presentes no material dos eletrodos (ânodo e cátodo) das baterias foi realizada por difração de raios-X (DRX). Os dados de DRX obtidos indicaram apenas hidróxido de cádmio como principal fase componente do ânodo; as riscas correspondentes a este composto apresentam-se bem definidas e pouco alargadas, indicando uma estrutura cristalina ordenada.

Para cátodo, as principais fases identificadas foram níquel metálico (Ni) e hidróxido de níquel (Ni(OH)<sub>2</sub>). Os picos correspondentes ao hidróxido de níquel são mais alargados, evidenciando uma estrutura cristalina menos ordenada, com defeitos na rede. Já no caso do níquel metálico, os picos mostram-se bem definidos, demonstrando uma boa cristalinidade desta fase.

Os resultados das análises granulométricas realizadas no eletrodo positivo (cátodo) e no eletrodo negativo (ânodo) indicaram que o material do eletrodo positivo tem maior concentração de partículas nas granulometrias maiores, comparativamente com o material do eletrodo negativo.

Os resultados das análises de área específica utilizando a técnica de adsorção de gás mostraram que a área específica do eletrodo negativo é superior à do eletrodo positivo. O maior grau de adesão das partículas, agora demonstrado, pode explicar a maior resistência oferecida pelo material cátodo à desagregação na operação de desmantelamento.

Os ensaios de termogravimetria realizados sobre o material dos eletrodos permitiram avaliar o comportamento térmico dos constituintes destes eletrodos. Os estudos realizados centraram-se essencialmente no comportamento dos hidróxidos metálicos, que se decompõem termicamente nos respectivos óxidos com liberação de água.

No material catódico observou-se uma transformação entre 450 e os 600°C com cerca de 10,2% de perda de massa, provavelmente devida à decomposição dos hidróxidos de níquel. No material anódico, verificou-se uma transformação entre os 200°C e os 400°C, a qual pode ser atribuída à decomposição do hidróxido de cádmio (6,5%).

Os resultados do desmantelamento manual foram importante, pois permitiram um contato íntimo com vários aspectos da estrutura do sistema, facilitando melhor entendimento da montagem desta baterias. Associado a isso, o isolamento dos componentes e as posteriores análises físico e/ou químicas dos mesmos permitiram a correta quantificação e identificação dos constituintes destas baterias.

O processo de lixiviação com ácido clorídrico foi modelado recorrendo a uma estratégia eficiente de experimentação dos planos fatoriais de ensaios e da metodologia das superfícies de resposta. A variável dependente utilizada foi o rendimento de lixiviação dos eletrodos.

Foi estudado o efeito da temperatura de lixiviação (T), da concentração do ácido (C) e da relação líquido/sólido (L/S), tendo-se verificado que a temperatura influencia positivamente a lixiviação dos eletrodos. A concentração do ácido e a relação L/S também favorecem os rendimentos de lixiviação, mas, quando excessivas, podem ser prejudiciais do ponto de vista econômico.

Verificou-se que estes dois fatores atuam em interação, obtendo-se melhores resultados para valores mais elevados da concentração quando L/S é baixo, ou para valores mais baixos da concentração quando L/S é elevado.

Das fases presentes no material dos eletrodos, a que se revelou mais importante no processo foi o níquel metálico, cujo comportamento na lixiviação se mostrou fortemente dependente dos fatores em estudo, sendo necessário operar a níveis elevados de temperatura e de quantidade de ácido para obter rendimentos de solubilização elevados. Quanto às fases restantes, os hidróxidos  $\text{Ni(OH)}_2$ ,  $\text{Cd(OH)}_2$ , verificou-se que são facilmente lixiviadas em condições pouco “agressivas”.

A modelagem fatorial da etapa de lixiviação permitiu obter os parâmetros ótimos para lixiviação dos eletrodos dessas baterias. No campo experimental desta pesquisa, foram: 14,5 mL/g; 6,2 mols/L; 80,5 °C, que resultam em 98% de rendimento de lixiviação do material dos eletrodos, que conduz à máxima recuperação com o mínimo custo, na gama de experimentação testada.

Efetuada a análise da etapa de extração por solvente, foram identificados os parâmetros principais para a separação dos metais constituintes da bateria de Ni-Cd com o uso de solventes seletivos, possibilitando elucidar uma forma para a separação destes metais.

Adequados resultados foram obtidos com a rota desenvolvida para tratamento das baterias de Ni-Cd, mostrando a viabilidade da metodologia empregada e do processo proposto, evitando assim o uso de rotas geradoras de grande quantidade de resíduos finais e/ou de poluentes, assim como elevado consumo energético, como a rota pirometalúrgica em uso em escala comercial para o tratamento das baterias de Ni-Cd.

Além de não se constituir em mais uma forma de transferência de poluição, o processo desenvolvido é versátil, oferece a possibilidade de se recuperar os metais separados de diversas formas dependendo da comercialização. Contudo, no caso destes resíduos potencialmente perigosos, é importante que se atente para os ganhos ambientais face aos econômicos.

# RECOMENDAÇÕES

---

---

## Capítulo 7 - RECOMENDAÇÕES

Durante o desenvolvimento desta pesquisa, foram identificados fatos relevantes que não foram suficientemente aprofundados por não se inserirem diretamente no objetivo proposto, mas que, pela sua importância, podem servir de base a pesquisas futuras. Destacam-se os seguintes:

- Estudar a relação entre os defeitos estruturais com as propriedades elétricas da bateria, que foram identificadas nas fases, principalmente do hidróxido de níquel, durante a caracterização dos constituintes da bateria.
- Estudar as operações de processamento físico mecânico, que visam conferir características reacionais adequadas ao material a ser lixiviado.
- Estudar a aplicação da modelagem fatorial para os diversos estágios (extração, lavagem e reextração) da etapa de extração por solventes, bem como o uso de extratores mais acessíveis, visando à otimização desta etapa.
- Estudar a forma mais adequada, do ponto de vista técnico, econômico e ambiental, para a recuperação dos metais separados para diferentes aplicações. Por exemplo, os metais separados poderão ser recuperados por precipitação, por eletrólise ou outro método.
- Aplicar o processo desenvolvido a resíduos diversos, como forma de aumentar a capacidade de tratamento, contribuindo assim para o tratamento de outros tipos de resíduos.
- Realizar uma estimativa de custos de implementação do processo com objetivo de avaliar sua viabilidade econômica.



**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABES. Frustrações a parte no destino de pilhas e baterias. Revista Brasileira de Saneamento e meio Ambiente. Ano XI n.16 p.17-76 Outubro/ Dezembro 2000.

ABINEE - Associação Brasileira das Indústrias Elétricas e Eletrônicas. A evolução da indústria de pilhas no Brasil, 2007.

ADAMS, A. P; AMOS Jr.; C. K. Batteries in: The Mc Graw Hill Recycling. Handbook. New York: Mc Graw Hill, cap 19, p. 191-193. 2005.

AFONSO JC, BARANDAS APMB, SILVA GSP, FONSECA SG. Processamento da pasta eletrolítica de pilhas usadas. Química Nova. 24(4). 2003.

ALEGRIA, M. Motorola recolherá baterias de celulares na Adventure Sports Fair. Disponível: <http://www.revistameioambiente.com.br>. Acesso: Out. 2007.

ALLOWAY, B. J. Heavy metal in soils. Glasgow: Chapman & Hall, 339 p. 1990.

AMPUDIA, R. Reciclando a Consciência – Separar o lixo é simples e eficiente. Disponível: <http://www.jornaldomeioambiente.com.br>. Acesso: Maio 2008.

AMMANN, P., Economic Considerations of Battery Recycling Based on Recytec. Process, Journal of Power Sources, V.57, 41- 44, 1995.

ANATEL – Agencia Nacional de Telecomunicações. Dados da telefonia móvel no Brasil. Disponível: <http://sistemas.anatel.gov.br>. Acesso: Out 2005.

BABBIE, E. Métodos de Pesquisas. Tradução de Guilherme Cezarino. 3. ed., Belo Horizonte: Ed. UFMG, 2005.

BAIRD, C. Environmental Chemistry. New York. Freeman and Company, 680p, 1995.

BANCO REAL. Papa-Pilhas Programa Real de Reciclagem de Pilhas e Baterias - Participe. Disponível: <http://vidadeviajante.com.br/papa-pilhas-programa-real-de-reciclagem-de-pilhas>. Acesso: Out. 2008.

BAPTISTA, E. Baterias: uma pequena história coluna Fique Ligado, Revista Zoom Magazine, 2000.

BARANDAS, A. P. M. G, *et al.* Recuperação de cádmio de baterias níquel-cádmio via extração seletiva com tributilfosfato (TBP). Revista Química Nova, v. 30, nº 3, p. 712 – 717, 2007.

BARBOSA, J. F. Estudo sobre o impacto de baterias de telefone celular no meio ambiente. Monografia, Escola Politécnica, Departamento de Hidráulica e Saneamento, 1999.

BARIN, I. Thermodynamical Data of Pure Substances, 3rd ed., VCH, Weinheim, 1995.

BARROS N. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2ª ed. Campinas-SP: Editora UNICAMP, 401 p. 2003.

BARTOLLOZZI, M. The recovery of metals from spent alkaline-manganese batteries: a review of patent literature. Resources, Conservation and Recycling. V. 4, p. 233-240, 1990.

BARTOLOZZI M; BRACCINI G.; MARCONI P. F.; BONVINI S. Recovery of zinc and manganese from spent batteries. vol. 48, pp. 389-392, 1994.

BARTOLOZZI, M.; BRACCINI G.; BONVINI S.; MARCONI P.F. Hydrometallurgical recovery process for nickel-cadmium spent batteries Journal of Power Sources 55, 1995, p 247-250.

BATTERY solutions Inc., Wayne, MI, USA, 2000. Disponível: <http://www.batteryrecycling.com>. Acesso: Set. 2007

BENNET, P.D., BULLOCK, K.R., FIORINO, M.E. Aqueous rechargeable batteries: The old and the state-of-the-art. The Electrochemical Society Interface, Winter. p.26-30. 2005

BESENHARD, J. O. Handbook of Battery Materials. Wiley-VCH, New York. p.283-285.1999.

BOX, G.E.P., DRAPER, N.R. Empirical Model-Building and Response Surfaces, John Wiley & Sons, New York, 1987.

BRASIL. Ministério da Cultura. Inventário Nacional de Referências Culturais. Brasília: Minc, 2000.

BUTTON, S.T. Metodologia para planejamento experimental e análise de resultado. São Paulo, Universidade Estadual de Campinas. Apostila, 2001.

CARPINETTI, L.C.R. Planejamento e análise de experimentos. São Carlos, EESC/USP. 2000

CEMPRE - Compromisso Empresarial para Reciclagem. Cadernos de reciclagem: o papel da prefeitura. Rio de Janeiro: IBAM/CEMPRE; 2003.

CETEM; Centro de Tecnologia Mineral. Reciclagem de pilhas secas. Relatório Interno. Rio de Janeiro, 1999.

CERRIUTI, C., CURUTCHET, G., DONATI, E. Bio-dissolution of spent nickel – cadmium batteries using *Thiobacillus ferrooxidans*. J. Biotechnol. 62, 209–219.1998.

CFETEQ. Centro Federal de Escolas Técnicas - Escola de Química. Pilhas e baterias. Rio de Janeiro-RJ, 2000.

CHEN, J., BRADHURST, D.H., DOU, S.X., LIU, H.K., Nickel hydroxide as an active material for the positive electrode in rechargeable alkaline batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (19), 3606-3612, 1999.

COCHRAN, W.G., COX, G.M., 1987. *Experimental Designs*, 2nd. ed., John Wiley & Sons, New York. 1987.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 257, de 30.06.99.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 263, de 12.11.99.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 401, de 05.11.08.

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

COSTA, F. D. Com prazo contando, setor de pilhas ainda não organizou sistema de coleta de usadas. *Revista Sustentabilidade. Notícia Hoje – ABINEE*, 2009.

COX, A., FRAY, D.J. Recycling of cadmium from domestic, sealed Ni-Cd battery waste by use of chlorination. *Trans. Instn. Min.* v.108, set.-dez. p.C153-C158, 1999.

CRUZ, C.H.B.; FRAGNITO, H.L.; COSTA, I.F.; MELLO, B.A. Guia para física experimental, caderno de laboratório, gráficos e erros. Campinas, UNICAMP. 1997.

DAVID, J. Nickel-cadmium battery recycling evolution in Europe. *Journal of Power Sources*, v. 57, p. 71-73, 1995.

DEPLEDGE, M. H. et al. Heavy Metals. In: *Handbook of Ecotoxicology*. Sheffield – UK: Blackwell Science. cap. 5. 1994.

DEVOR, R.E.; CHANG, T.; SUTHERLAND, J.W. *Statistical quality design and control - Contemporary concepts and methods*. New Jersey, Prentice Hall, Inc. Cap.15-20, p.503-744. 1992.

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.

DIAZ, G.; ANDREWS, D., Placid-A Clean Process for Recycling Lead from Batteries, *Journal of Metals*, 48(1), pp. 29-31. 1996.

Divisão de Saúde do Trabalhador da Secretaria de Saúde do RS. Riscos dos metais. *PROTEÇÃO*, v. 6, n. 30, p. 178-186, jun. 1994.

DUART, Solange. Rio ganha sistema para coleta do lixo 'hi-tech'. *O Globo*, Rio de Janeiro, p.28. 1998.

DURACELL, Batteries in household waste. Disponível: <http://www.duracell.com.br>. Acesso: Out. 2007.

ECOVIAGEM. Reciclagem de pilhas e baterias: uma questão que pode e deve ser resolvida. Disponível:<http://ecoviagem.uol.com.br/reciclagem>. Acesso: Nov. 2008.

ELUMALAI, P.; VASAN, H.N.; MUNICHANDRAIAH, N. Electrochemical studies of cobalt hydroxide – an additive for nickel electrodes. *Journal of Power Sources*, v. 93, p 201-208.2001.

ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Recycling of nickel-cadmium batteries using coal as reducing. *Journal of Power Sources*, v. 157, p. 600-604, 2006.

EPA. Environment Protection Agency. Technical, economic and environmental assessment of disposition methods for spent consumer batteries. Washington, 2001.

EVEREDAY, C; 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.

FÁVARO, T. Pesquisa aponta riscos do descarte de pilhas. Caderno especial Cenário XXI, 2005.

FILHO, C.R.V.S. Situação e Arcabouço Conceitual da Disposição de RSU. Seminário sobre responsabilidade ambiental pós-cosumo. ABELTRE, RJ - Dez/2009

FREITAS, M.B.J.G., ROSALEM, S.F. Electrochemical recovery of cadmium from spent Ni–Cd batteries. *J. Power Sources* 139, 366–370. 2005.

FRENAY, J.; ANCIA, PH.; PRESCHIA, M., *Minerallurgical and Metallurgical Processes for the Recycling of Used Domestic Bateries*, In: Second Internation Conference on Recycling of Metals, ASM, 13-20.1994.

FROLICH, S.; SEWING, D. The BATENEUS process for recycling mixed battery waste. *Jornal of Power Souces*, v.57, p. 27-30,1995.

FURTADO, J. S.; *Baterias Esgotadas: Legislações & Gestão*, Relatório elaborado para o Ministério do Meio Ambiente, São Paulo, Brasil, 2003.

GALÁN, B., SAN ROMÁN, F., IRABIEN, A., ORTIZ, I. Viability of the separation of Cd highly concentrated Ni-Cd mixtures by non-dispersive solvent extraction. *Chemical Engineering Journal*, p 237-243.1998.

GOMES, JA. Relatório sobre a Gestão Ambiental sobre Pilhas e Baterias. São Paulo, 2000.

GONÇALVES, C. K. TENÓRIO J.A.S. Reciclagem de baterias de Ni-Cd - extração por solventes. *Produção em Iniciação Científica da Escola Politécnica da USP*, n.1, 2002.

GUEDES, T.A. Procedimentos de otimização no planejamento e controle da qualidade de produtos e processos. Florianópolis. 215p. Tese, UFSC,1996.

GUIMARAES, P.C.V., DEMARJOROVIC, J., OLIVEIRA, R.G. Estratégia empresarial e instrumentos econômicos de gestão ambiental. RAE, V. 35, n.5, p. 72-82. 1995.

GÜNTHER W.M.R. Contaminação ambiental por disposição inadequada de resíduos sólidos industriais tendo metais pesados: estudo de caso. USP. Sao Paulo, 1998.

HILL, W.J.; HUNTER, W.G. A review of response surface methodology: a literature survey. Technometrics, v.8, n.4, p.571-590.1966.

HIMMELBLAU, D.M. Process Analysis by Statistical Methods, J. Wiley & Sons, New York. 1970.

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. p.210-243.1993.

HYDROMETAL, DUCATI, U. Hydrometallurgical method for recovering metal materials from spent lead-acid storage batteries. US Patent 4460442. July 17, 1984.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. Disponível: <http://www.ibge.gov.br>. Acesso: Out. 2007

IDEC – Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor. Disponível: [http://www.idec.org.br/oq\\_idec.asp](http://www.idec.org.br/oq_idec.asp). Acesso Out.2007.

IKWUE, A. E., Recovery of Small Spent Batteries from Municipal Refuse, Recycling of Metalliferous Materials Conference, p.103-109, 1990.

INMETRO. Pilhas Alcalinas e Zinco – Manganês. Disponível: [www.inmetro.gov.br/consumidor/pilha.asp](http://www.inmetro.gov.br/consumidor/pilha.asp). Acesso: Ago. 2007

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas. Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado. 1. ed. São Paulo: CEMPRE, 278 p, 1995.

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

JAYASHREE, R.S., KAMATH, P.V., SUBBANNA, G.N., The effect of crystallinity on the reversible discharge capacity of nickel hydroxide, Journal of The Electrochemical Society, 147 (6), 2029-2032, 2000.

JORGE, A.S.T., DENISE, C. R. E. Pilhas e Baterias de Celulares. Disponível: [www.cepis.ops-oms.org](http://www.cepis.ops-oms.org). Acesso: Out. 2007

KHURI, A.I.; CORNELL, J.A. Response surfaces: designs and analyses. New York. Marcel Dekker, Inc. ASQC Quality press. Cap.3, 4, 5 e 7. 1987.

KIEHNE, H. A. Portable Batteries. Hannover, Expert-Verlag. p.28-32. 2004.

KIRK, R.E., OTHMER, D.F. Batteries, Encyclopedia of Chemical Technology, v.3, p.963-1079. 2004.

KNACKE, O., KUBASCHEWSKI, O., HESSELMAN, K. Thermodynamical Properties of Inorganic Substances, 2nd. ed., Springer-Verlag, Berlin, 1991.

LACERDA, L. Logística reversa. Revista Tecnológica, v. 74, p. 46-50, 2002.

LIDE, D.R. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press. 2nd ed. 1991.

LINDEN. D. Handbook of batteries. McGraw-Hill New York. p. 32.1-32.11.1995.

LINDQVIST, O. Environmental impact of mercury and other heavy metals. Journal of Power Sources, n. 57, p.3-7,1995.

LO, T.C. *et al.* Handbook of Solvent Extraction, ed. John Wiley & Sons, pg. 673-685, 1983.

LUCA, M.M.M. Demonstração do valor adicionado. São Paulo: Atlas, 1998.

LUPI, C., PILONE, D., CANNAVALE, G., PESCELELLI, A. Metal recovery from NiMH batteries In: TMS ANNUAL MEETING 2000, Tennessee, p.257-270, 2000.

LYMAN, J.W.; PALMER, G. R. Hydrometallurgical treatment of nickel-metal hydride battery electrodes. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS. Proceedings. Peterson, the Minerals, Metals & Society, p. 131-141.1995.

LYZNICKI, James M. *et al.* Automotive and household batteries. In: Handbook of Solid Waste Management. USA: McGraw-Hill, p. 9.149 - 9.163.1994.

MACÊDO, M. I. F.; TRINDADE, R. B. E.; SOARES, P. S. M., Processo Hidrometalúrgico para Recuperação de Metais em Baterias Domésticas Usadas, In: XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Rio de Janeiro, p.477- 483, 2001.

MARCUS, Y Principles and practices of solvent extraction, Edited by Jan Rydberg, Claude Musikas, Gregory Choppin, pg. 5, 1992.

MARTINS, Samuel. Campanha contra o lixo tóxico. Jornal do Brasil, Rio de Janeiro, Caderno Brasil, p.6.2 fev. 2000.

MASAMOTO S.; JUNICHIRO T.; HISASHI G.; MASAHARU O. Recovery of cadmium from small sealed Ni/Cd batteries. In: TMS ANNUAL MEETING, Warrendale, p.815-818.1993.

MATUANO, D. P.; DORELLA, G.; ELIAS, R. C. A.; MANSUR, M. B.; Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272J. Power Sources vol. 159, nº2, pp. 1510-1518. 2006.

MCMICHAEL, F. C., HENDERSON, C. Recycling batteries. IEEE Spectrum, p. 35-42, Feb. 1998.

MEIO AMBIENTE - Lixo eletrônico vira montanha de problemas. Disponível: [http://www.viaseg.com.br/noticia/meio\\_ambiente\\_lixo\\_eletronico.html](http://www.viaseg.com.br/noticia/meio_ambiente_lixo_eletronico.html). Acesso: Jul. 2007.

MELLO, S. Resíduos – Pilhas e baterias: Indústria terá de oferecer opções para descarte. Saneamento Ambiental, São Paulo, nº 61. dez., págs. 26 a 31.1999.

MENDES, A.A. SILVA, J.L. Minério de Manganês de Carajás para Utilização em Pilhas Eletroquímicas. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, v. 47, n. 2, p. 112-7, abr./jun. 1994.

MIN, S. K., KWANG, B.K., A study of the phase transformation of electrochemically precipitated nickel hydroxides using an electrochemical quartz crystal microbalance, Journal of The Electrochemical Society, 145 (2), 507-511, 1998.

MONTGOMERY, D.C.. Design and Analysis of Experiments, 4th. ed, John Wiley & Sons.,New York. 1997

MONTGOMERY, D.C; RUNGER, G.C. Applied Statistics and Probability for Engineers. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 463 p. 2004.

MOURÃO, C. A ameaça física do mundo virtual 2004. Disponível: [http://www.oeco.com.br/reportagens/809-oeco\\_10139](http://www.oeco.com.br/reportagens/809-oeco_10139). Acesso: Nov. 2009.

MURPHY, T.D. Design and analysis of industrial experiments, Chemical Engineering, June 6, 168-182, 1977.

MYERS, R.H; MONTGOMERY, D.C. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. Canada, John Wiley & sons, Inc.1995.

NBR 9514. Pilhas Elétricas. Rio de Janeiro: ABNT, 1986.

NBR 10004: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Resíduos Sólidos. Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. S. Paulo, p.63. set. 1987

NEDERLANDS O.V.T. Recovery of Cd and Ni from batteries, Patente estadunidense nº: US 5407463. 18 de abril de 1992.

NERILSO B.; LUIZ C.F; SONIA R. B Pilhas e Baterias: funcionamento e impacto ambiental. Revista Química v. 5, p. 27, 2006.

NGUYEN, T. T. Process for the simultaneous recovery of manganese dioxide and zinc. United States Patent 4992149. July, 1990.

OLIVEIRA, Denise Corrêa de. Reciclagem de pilhas. 2002. 133 p. (Mestrado) - ESCOLA POLITÉCNICA, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

OLIVEIRA, L.C. Uso integrado do método QFD e de técnicas estatísticas de planejamento e análise de experimentos na etapa do projeto do produto e do processo. Belo Horizonte. 270p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais. 1999.

OWUSU, G.; Selective extractions of Zn and Cd from Zn-Cd-Co-Ni sulphate solution using di-2-ethylhexyl phosphoric acid extractant. Hydrometallurgy. vol. 47, no2-3, pp. 205-215. 1998.

PANASONIC, Battery disposal guidelines. Disponível: <http://www.panasonic.com.br>. Acesso: Out. 2007.

PANERO, S et al. Impct of household batteries in landfills. Journal of Power Sorces, n.57, p3-7, 1995.

PEIXOTO, M.C.S; MOTA, S. Orientações ao Consumidor quanto ao Descarte de Baterias. Revista Saneamento Ambiental, ano XIX - nº 140 - Pg. 27. 2009

PIETRELLI, L. Metal recycling from exhausted batteries. REWAS '99: Global Symposium on Recycling, waste Treatment and Clean Technology, San Sebastian, Spain, 5-9 September, p 675-680.1999.

PIETRELLI L., BELLOMO B., FONTANA D., MONTEREALI M.: Characterization and leaching of Ni-Cd and NiMH spent batteries for recovery of metals. Waste Management, p. 221-226. 2005

PINTO, R. Bateria de níquel-cádmio. Disponível: <http://www.wikienergia.baterias>. Acesso out/ 2009.

PONS, C., NOGUEIRA, C.A., DALRYMPLE, I., RODRIGUES, F., DELMAS, F., MARGARIDO, F., PENA, M., 1997. Development of a hydrometallurgical process for the recycling of metals from nickel-cadmium batteries and other similar wastes. In: PROCEEDINGS OF THE THIRD ASM CONFERENCE AND EXHIBITION, Barcelona, pp. 487-498.1997.

PRESTON, J. S.; PATRICK, J. H.; STEINBACH, G.; The selective solvent extraction of cadmium by mixtures of carboxylic acids and trialkylphosphine sulphides. Hydrometallurgy, 36, 143 - 160. 1994

PUTOIS, F. Market for nickel-cadmium batteries. Journal of Power Sources, v.57. p.67-70.2005.

RABAH M.A.; EL-SAYED A.S. Recovery of zinc and some of its valuable salts from secondary resources and wastes Hydrometallurgy, Volume 37, pp. 23-32, 1995.



RABAH, M. A. BARAKAT, M.A.; MARHROUS, Y. S. Recovering metals values hydrometallurgically from spent dry battery cells. *Journal of Metals*, v.5,n.12, p.41-43, 1999.

RECHARGE, The international association for the promotion and management of portable rechargeable batteries through their life cycle, 2004.

RECICLOTECA. Conheça algumas iniciativas para descarte e reciclagem de pilhas e baterias, págs. 6 e 7, Informativo nº 10 - julho, agosto e setembro de 1999.

REDDY, B.R., PRIYA, D.N., PARK, K.H. Separation and recovery of cadmium(II), cobalt(II) and nickel(II) from sulphate leach liquors of spent Ni–Cd batteries using phosphorus based extractants. *Separ. Purif. Technol.* 50, p.161–166, 2006.

RICKELTON, W. A. DWYER-JOYCE R.1; USHIJIMA Y.; MURAKAMI Y.; SHIBUTA R.; The removal of cadmium impurities from cobalt-nickel solutions by precipitation with sodium diisobutylthiophosphinate *Hydrometallurgy*. vol. 50, nº 3, p. 339 -344. 1998,

RITCEY, G.M. ASHBROOK, A.W. *Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy*, Ed. Elsevier vol. 2 cap 4.10 – pg. 281-305, 2005.

REVISTA VEJA. Explosão dos Celulares. São Paulo, jul 14, 2005.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos*, Campinas, SP, Casa do Pão Editora, 2005.

ROSENQVIST, T. *Principles of Extractive Metallurgy*, New York,Ed. McGraw-Hill, pg. 334, 1974.

ROSENSTOCK, L., CULLEN, M. R. *Textbook of Clinical Occupational and Environmental Medicine*. Philadelphia: W. B. Saunders Company, cap 30. 1994.

ROSH, W. Batteries: history, present, and future of battery technology. 18 pp. Disponível: [http://www.extremetech.com/print\\_article/0,3428](http://www.extremetech.com/print_article/0,3428). Acesso: Jan. 2007.

ROZÁRIO, A.; SILVA, R. K. S.; FREITAS, M. B. J. G. Recycling of nickel from NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> electrodes of spent Ni-Cd batteries. *Journal of Power Sources*, v. 158, p. 75-759, 2006.

RYDH, C. J.; SVÄRD, B. Impact on global metal flows arising from the use of portable rechargeable batteries. *The Science of the Total Environment*, v.302, p.167-184. 2003.

RUDNIK, E., Recovery of cadmium and nickel from spent Ni–Cd batteries *Hydrometallurgy* 89, 61–71, 2007.

RUSSEL, John B. *Química Geral*. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, p. 585. 1981.

SAB NIFE AB, 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.

SAC-EPÉE, N., PALACIN, M.R., DELAHAYE-VIDAL, A., CHABRE, Y. Evidence for direct NiOOH – Ni(OH)<sub>2</sub> transitions during electrochemical cycling of the nickel hydroxide electrode, Journal of The Electrochemical Society, 145 (5), 1434-1441,1998.

SALGADO, A.L., VELOSO, A.M.O., ANDRADE, A.M., PEREIRA, D.D., GONTIJO, G.S., CALIXTO, L.H.M., SILVA J.P.E., Estudo preliminar para estabelecimento de rota processual hidrometalúrgica para reciclagem de pilhas alcalinas domésticas, utilizando-se a técnica de extração líquido-líquido. Relatório Técnico. Dep. de Engenharia Química, U.F.M.G. 2002.

SCHARF, R. Pilhas e baterias viram pisos. Gazeta Mercantil. SP, 01.mar.2000.

SCHOLEFIELD, R. Ni-Cd battery training script. Disponível: <http://www.azstarnet./NiCd.htm>. Acesso: Abr. 2008

SINIBALDI, H.R. Muda a rotina no trato com as pilhas. FHOX. São Paulo, nº 59, p. 70-72, fev. - mar. de 2000.

SISINNO CLS, MOREIRA JC. Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influência do aterro controlado do Morro do Céu, Niterói, Brasil. Cad. Saúde Pública. 12(4):515-23. 1996.

SLABAUGH, W. H., PARSONS, T. D. Química Geral. 2.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos., p. 267, 1998.

SOUZA, C.C.M.B.; OLIVEIRA, D.C.; TENÓRIO, J.A.S. Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching. Journal of Power Sources, v. 57, p. 27-30, 2001.

SOUSA, V.M.; GARCIA, E. G.; FREITAS, M. B. J. G. Formação de zinco, manganês e ligas Zn-Mn a partir da reciclagem de pilhas de Zn-MnO<sub>2</sub> exauridas. 48<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro, 2008.

SPILLER, D. E. Environment applications of mineral processing technology. Minerals Engineering, Great Britais, v. 5, n. 10-12, p 1433-1437, 1992.

STEINBERG, M.D.; HUNTER, W.G. Experimental design: review and comment. Technometrics, v.26, p.71-130, 1984

TAIT, B.K., Cobalt-nickel Separation: The Extraction of cobalt(II) and nickel(II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272, Hydrometallurgy, v. 32. n. 3, pp. 365-372, 1993.

TESSIER, C., HAUMESSER, P.H., BERNARD, P., DELMAS, C., The structure of Ni(OH)<sub>2</sub> : from the ideal material to the electrochemically active one, Journal of The Electrochemical Society, 146 (6), 2059-2067, 1999.

UNIVERSITY OF TENNESSEE. Center for Clean Products and Clean Technologies, U. S. EPA Office of Solid Waste (cooperative agreement). Extended Product Responsibility: A New Principle for Product-Oriented Pollution Prevention. Disponível: <http://www.epa.gov>. Acesso: Set. 2007

WASTE, Watch, Lodon, UK. Disponível: <http://www.wastewatch.org.uk/batteries.htm>. Acesso: Jun. 2007.

WATANABE, K., KIKUOKA, T. Physical and electrochemical characteristics of nickel hydroxide as a positive material for rechargeable alkaline batteries, Journal of Applied Electrochemistry, 25, 219-226, 1995.

WERKEMA, M.C.C.; AGUIAR, S. Planejamento e análise de experimentos: como identificar as principais variáveis influentes em um processo. Belo Horizonte, Fundação Christiano Ottoni. V.8.1996.

WIAUX J. P. The Sorting-out of Spent Batteries: From Pilot Scale to Industrial Applications. Deerfield Beach, FI (USA): Wolsky and BDT Inc. Editors, 2005.

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.<sup>0</sup>2, p.213-221.1992.

YANG, C.C. Recovery of heavy metals from spent Ni–Cd batteries by a potentiostatic electrodeposition technique. J. Power Sources 115, 352–359. 2003.

YIN, Robert K. Estudo de caso: planejamento e métodos. Porto Alegre: Bookman, 2005.

YOSHIDA, T. Recycling of used Ni-MH rechargeable batteries. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS. Proceedings. the Minerals, Metals & Society, Point Clear: p.145-152, 1995.

ZHANG, P., YOKOYAMA, T., ITABASHI, O., WAKUI, Y., SUZUKI, T.M., INOUE, K. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent NiMH secondary batteries. Hydrometallurgy 50, 51–60. 1998.

ZHU, N., ZHANG, L., LI, C., CAI, C. Recycling of spent nickel cadmium batteries based on bioleaching process. Waste Manag. 23, 703–708, 2003.

## PROCEDIMENTO PARA ANÁLISE DOS DIFRATÔMETROS

Abrir uma pasta para cada amostra.

### **1- ETAPA – CONVERSÃO DOS ARQUIVOS DA MEDIDA**

- a. Abrir Conv.X para Converter de 2teta para .RD e .DBW 10Col
- b. Dentro do Conv.X seleciona o arquivo a ser convertido;
- c. Vai em File Type e seleciona ASCII 2Theta;
- d. Em Output file Details seleciona a extensão PhillipsPC.RD
- e. Mudar o ânodo para Cobre, no programa está em Cobalto.
- f. Por fim, clica em “do that Convert”.
- g. Repetir os passos a,b,c, no passo d em vez da extensão PhillipsPC.RD, coloque a extensão DBW-Type 10col.
- h. Continua com os mesmos passos e,f.
- i. A extensão. RD e a extensão com 10 colunas estão na pasta da extensão original.

### **2- ETAPA-PROCURA DAS FASES**

- a. Abrir o HighScore;
- b. Vai em File→Open→Busca o arquivo com a extensão .rd;
- c. Vai na guia Treatment→Search Peaks→ Search Peaks→Accept;
- d. Guia Analysis→search match→ search match→OK
- e. Escolher as melhores fases de acordo com Score. (ver tabela ao lado do gráfico);
- f. Selecione a fase desejada e arraste para a parte superior da tabela (parte em branco);
- g. Depois ver se reduziu o maior número de flechas;
- h. Ao dar um clique duplo na fase temos as informações na microficha;
- i. Salvar arquivo na extensão. CAF

### **3- SITE DA CAPES**

- a. Vai na página eletrônica do laboratório de Raios-x:  
<http://www.fisica.ufc.br/raiosx/links.html>, para acessar o banco de dados da CAPES;
- b. Clica no link acima e entra com o usuário e senha;
- c. Clica em ICSD, vai abrir o Findit
- d. Clique na tabela periódica os principais elementos encontrados na fase que você está analisando;
- e. Procurar apenas os elementos selecionados (marque a opção Exclusive AND)→Search
- f. Procure na microficha o autor ou a data ou o grupo espacial e marcar no banco de dados da Capes a ficha;
- g. Vai em file→export convert long view→grava na pasta onde esta a amostra, grava no formato .CIF.

#### **4- DBWTools**

- a. Abrir o programa, vai em file→New input
- b. Na primeira aba, atribuir um nome para o arquivo.
- c. Não mexer nas abas 2,3 e 4;
- d. Na aba 5 importar o arquivo .CIF que foi gerado do site da CAPES, vai em import phase from CIF;
- e. Vai na aba phase parametrs e seleciona a fase;
- f. Verificar o estado de oxidação dos átomos; Caso necessário, colocá-los em estado neutro
- g. Vai na guia ICF, verifica os dados na tela e salva o arquivo, este arquivo é o arquivo de input (.In).
- h. Vai em Run na barra de ferramentas e depois em run DBWS;
- i. Vai aparecer uma caixa de diálogo onde você vai colocar o arquivo de medida (arquivo com extensão depois na outra caixa você seleciona o arquivo de input e na terceira e última caixa você atribui um nome para o arquivo de output.
- j. O progama então executa, na tela de apresentação você observa os valor de RWP, ele têm que ir diminuindo a cada refinamento e S tem que se aproximar de 1.
- k. Você pode visualizar o gráfico indo na barra de ferramentas: run→plot→from the last...
- l. Ao final você tem que SEMPRE clicar em reload após cada refinamento;

#### **5- PARAMETROS DE REDE**

- a. Vai para aba clicar em a, b, c , alfa, beta e gama (após isto teremos refinado 15 parâmetros). Vai na aba ICF salva e vai no DBWSTools E Executa RUN.

#### **6- VER DIREÇÃO PREFERENCIAL**

- a. No DBWtools vai na guia run→ run Dmplot→ escolhe o arquivo “plotinfo” dentro da pasta;
- b. Vai abrir o programa DMplot, aperte;
- c. Logo abaixo do gráfico marque a guia “hkl”;
- d. Acima dos picos, aparecem as direções, pegue a direção do pico de maior intensidade;
- e. Volte ao DBWtools e vá para: guia phases→preferred orientation.
- f. Digite a orientação no espaço, com o cuidado de sempre manter o ponto e as duas casas depois do ponto;
- g. Vai em phase parameters, no campo “preferred orientation parameters”, marca G1 para refinamento e digita o valor 1.000 no espaço;
- h. Vai em ICF e salve o arquivo com um novo nome;
- i. Depois bote o programa pra rodar como já mostrado acima; Ao final aperte reload;

**7- POSIÇÃO ATÔMICA**

- a. Vai em phases → campo: Fractional atomic coordinates, marque as posições x,y e z para cada átomo na fase, lembre de clicar em store atom data;
- b. Quando for refinar as posições não selecionar as posições especiais (0,5 ; 0,25; 0,00; 0,75; etc.);

**8- PARAMETRO ISOTRÓPICO**

- a. Aba phases → campo: Isotropic temperatura , marque para refinar
- b. Vai em ICF e save o arquivo com um novo nome;
- c. Depois bote o programa pra rodar como já mostrado acima; Ao final aperte reload;

**9- PARAMENTROS U e V**

- a. Aba phase parameters → primeiro refine V
- b. Vai em ICF e save o arquivo com um novo nome;
- c. Depois bote o programa pra rodar como já mostrado acima; Ao final aperte reload;
- d. Aba phase parameters → depois refine U
- e. Vai em ICF e salve o arquivo com um novo nome;
- f. Depois bote o programa pra rodar como já mostrado acima; Ao final aperte reload;

## RELAÇÃO DOS PARTICIPANTES DA PESQUISA.

Art Celular - Endereço: Rua Major Facundo, 680 A lj 4, Centro - Fortaleza - CE

Assistec Celulares - Endereço: Senador Pompeu, 1415 loja 10, Centro, Fortaleza - CE.

Alfa Automação e Informática -. Endereço: Rua Ministro Joaquim Bastos Nº 650 – Fátima, Fortaleza - CE.

Alo Cell Celular e Acessórios - Endereço: Av. Senador Virgílio Távora 850, Fortaleza - CE

American Celular - Endereço: Rua Domingos Olímpio, 621, José Bonifácio - Fortaleza - CE.

Assistência Técnica - Abreu telefones LTDA - Endereço: Av. Santos Dumont, 2727 loja 01, Aldeota, Fortaleza - CE

Autorizada Samsung - Endereço Santos Dumont, 3301 - Aldeota, Fortaleza – CE.

Bracel-Autorizada Nokia - Endereço: Av D Luís, 300 lj 159, Aldeota - Fortaleza - CE

Business Cell Celulares e Acessórios - Endereço: Rua Pedro Pereira, 204, Centro - Fortaleza – CE.

CE Comércio de Celulares e Serviços - Endereço: Av. Desembargador Moreira 2005, Fortaleza - CE

Cnc - Representante Nextel - Endereço: Av Padre Antônio Tomás, 850 Lojas 11,12,13,14 E 15, Fortaleza - CE .

Cesut telecom - Endereço: Av. Barao de Studart, 2710, Joaquim Tavora, Fortaleza - CE.

Cell Shop - Assistência Autorizada Siemens - Endereço: Av Santos Dumont, 2727 - Aldeota, Fortaleza - CE.

Claro Celular - Av Santos Dumont, 2811, Aldeota - Fortaleza - CE.

Cobra assistência técnica - Endereço: Rua Bárbara de Alencar 340, Centro, Fortaleza - CE.

Eletrônica Benefício - Endereço: Rua Pedro I, 735 - Centro, Fortaleza - CE

Eletrônica Itason - Endereço: Rua Pe Ibiapina, 1365 - Centro, Fortaleza – CE.

Fb celular e informática - Endereço: Avenida Borges de Melo 1196 lj a1, Bairro Fátima, fortaleza – CE.

Habile Tecnologia Eletrônica Ltda - Endereço: Rua Euzébio de Queiroz, 1106, Montese - Fortaleza - CE.

Isocel Assistência Técnica Gradiente e Mallory - Endereço: Rua Senador Pompeu, 2120 - Benfica, Fortaleza – CE.

L M Celular Comercio e Serviços - Endereço: Av. Antonio Sales 1950, Fortaleza 60135-100, CE

Projessom - Endereço: Av. Avenida Santos Dumont, 5029 - ALDEOTA

PR Celulares e Acessórios - Endereço: Av. Bezerra De Menezes 524, Fortaleza 60325-000, CE

Seiji som - Endereço: Av Domingos Olimpio, 127, Fortaleza – CE.

Serviço Autorizado Brastemp Consul - Endereço: Av Pe Antônio Tomás, 2475 - Aldeota, Fortaleza - CE.

Sinc vídeo - Endereço: Rua Doutor Jose Lourenço 1952 lj 3, Aldeota, Fortaleza – CE

Soft Cell Com e Serviços de Celulares - Endereço: Av. Bezerra de Menezes 2423, Fortaleza 60325004, CE

Tecnos Imports - Celular Informática Importados - Endereço: R Major Facundo, 981 Loja C, Fortaleza – CE.

Tec Telec Ltda - Endereço: Av Santos Dummont, 3301, Fortaleza-Ce

Tec Service - Endereço: Rua Pedro Borges, 135 - Centro, Fortaleza – CE

#### FABRICANTES – *home page*

<http://www.gradiente.com>

<http://www.sonyericsson.com>

<http://www.lg.com>

<http://www.nokia.com>

<http://www.samsung.com>

<http://www.motorola.com>

<http://www.siemens.com>



## QUESTIONÁRIO

Local: Assistência técnica ( )                      Venda ( )

Gradiente ( ), Sony-Ericsson ( ), LG ( ), Nokia ( ), Samsung ( ), Motorola ( ) e Siemens ( ) e Genérica ( ).

Endereço: \_\_\_\_\_

Data: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_. Hora: \_\_\_\_:\_\_\_\_.

**1 - Você recebe as baterias entregues pelo consumidor?**

( ) Não

\* Então, o que você sugere ao consumidor? \_\_\_\_\_

( ) Sim

\* Onde você coloca as baterias devolvidas pelo consumidor? \_\_\_\_\_

\* Você aceita a devolução de todos os tipos de baterias, independente da marca? \_\_\_\_\_

\* O que você faz quando o local onde deposita as baterias devolvidas está cheio? \_\_\_\_\_

\* Qual o fabricante ou o responsável pela coleta das baterias recolhidas por você? \_\_\_\_\_

\*Você sabe qual o destino final das baterias recolhidas por você?

( ) Não

( ) Sim, você informar ao consumidor este destino? \_\_\_\_\_

**2 – Você já ouviu falar sobre a legislação a respeito do descarte de pilhas e baterias usadas?**

( ) Não

( ) Sim

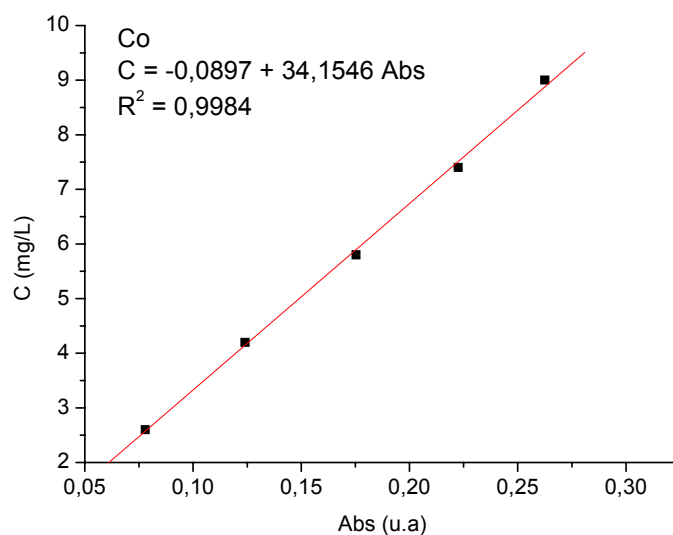
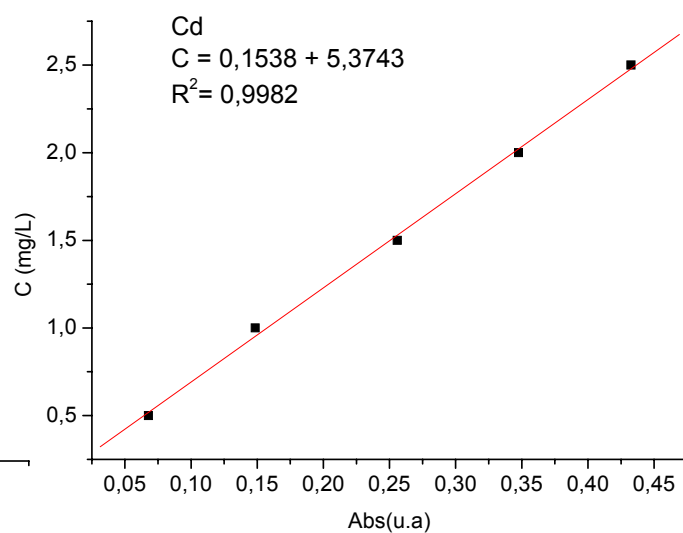
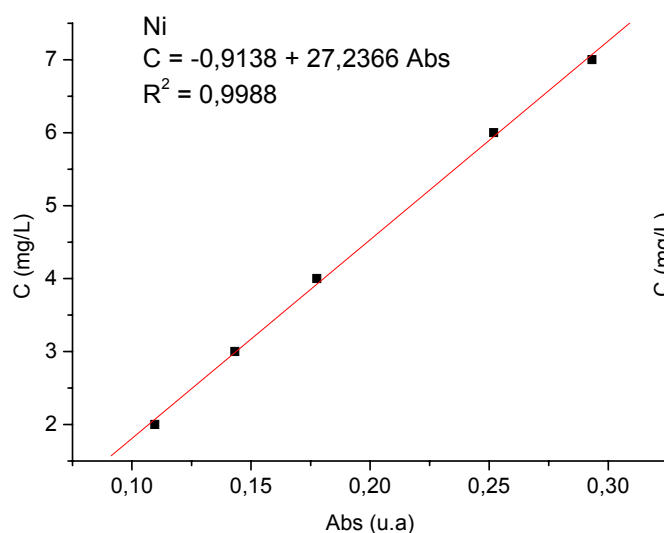
\* Você comenta esta lei com o consumidor no momento do atendimento? \_\_\_\_\_

Agradeço sua participação.

## DADOS DA ETAPA DE EXTRAÇÃO

Condições instrumentais utilizadas nas análises por EAA para os metais Ni, Cd e Co.

Metal	Vazão dos gases (L/mim)		Comprimento de onda $\lambda$ (nm)	Padrões (ppm)
	Acetileno	Ar		
Níquel	2,0	13,50	232,0	2; 3; 4; 6; 7
Cádmio	2,0	13,60	228,2	0,5; 1; 1,5; 2; 2,5
Cobalto	2,0	13,50	240,7	2,6; 4,2; 5,8; 7,4; 9



Condições do processo: alimentação (2,3 g/L de Ni; 2,0 g/L de Cd; 0,04 g/L de Co); 30% de extrator; FA/FO 1/1; tempo de contato 20 min.

### 1) Dados obtidos com o extrator DEPHA.

pH	Concentração (g/L)					
	Níquel (Ni)		Cádmio (Cd)		Cobalto (Co)	
	Aq	Org	Aq	Org	Aq	Org
1,0	2,22009	0,06866	1,7847	0,1983	0,04023	0,00212
2,0	2,05987	0,22888	0,7932	1,1898	0,0360	0,00635
3,0	0,91550	1,37325	0,3966	1,5864	0,0144	0,02795
4,0	0,45775	1,83100	0,1983	1,7847	0,00635	0,03600
5,0	0,16021	2,12854	0,09915	1,88385	0,00254	0,03981

### 2) Dados obtidos com o extrator CYANEX.

pH	Concentração (g/L)					
	Níquel (Ni)		Cádmio (Cd)		Cobalto (Co)	
	Aq	Org	Aq	Org	Aq	Org
1,0	2,26586	0,02289	1,92351	0,05949	0,04150	0,00085
2,0	2,22009	0,06866	1,84419	0,13881	0,04023	0,00212
3,0	2,17431	0,11444	1,72521	0,25779	0,03812	0,00424
4,0	2,03699	0,25176	0,79320	1,18980	0,02118	0,02118
5,0	1,48769	0,80106	0,11898	1,86402	0,00635	0,03600