

ESTE EXEMPLAR É DE PROPRIEDADE DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
TESE DE DOUTORADO
Roberto Orofino Pinto
APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA EM
Célia Marina Alvarenga Freire
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

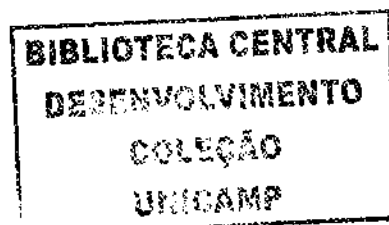
Desenvolvimento de Processo Hidrometalúrgico para Descarte e Reaproveitamento dos Metais Fe, Ni e Cd a partir de Eletrodos Bobinados de Baterias Descartáveis de Ni - Cd

Autor: **Cláudio Roberto Orofino Pinto**
Orientador: Profa. Dra. Célia Marina Alvarenga Freire.

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2004
S.P. - Brasil



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**Desenvolvimento de Processo Hidrometalúrgico
para Descarte e Reaproveitamento dos Metais
Fe, Ni e Cd a partir de Eletrodos Bobinados de
Baterias Descartáveis de Ni - Cd**

Autor: Cláudio Roberto Orofino Pinto
Orientador: Profª. Dra. Célia Marina Alvarenga Freire

12/2004

JNIDADE BC
Nº CHAMADA 11 UNICAMP
V EX
TOMBO BC/ 66619
PROC 16-P.00123-06
C EX
PREÇO 11.00
DATA 04/01/06
Nº CPD

Bib ID 374528

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

P658d Pinto, Cláudio Roberto Orofino
Desenvolvimento de processo hidrometalúrgico para
descarte e reaproveitamento dos metais Fe, Ni e Cd a
partir de eletrodos bobinados de baterias descartáveis de
Ni-Cd / Cláudio Roberto Orofino Pino.--Campinas, SP:
[s.n.], 2004.

Orientador: Célia Marina Alvarenga Freire.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Telefonia celular - Baterias. 2. Resíduos. 3.
Reciclagem. I. Freire, Célia Marina Alvarenga. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. III. Título.

Palavras-chave em Inglês (keywords): Cellular telephone-Batteries; Waste e Recycling.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca Examinadora: Roberto de Freitas Neves; Margarita Ballester; Maria Clara

Filippini Ierardi e Meuris Gurgel Carlos da Silva.

Data de defesa: 10/12/2004

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**Desenvolvimento de Processo Hidrometalúrgico
para Descarte e Reaproveitamento dos Metais
Fe, Ni e Cd a partir de Eletrodos Bobinados de
Baterias Descartáveis de Ni - Cd**

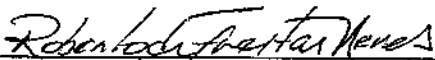
Autor: Cláudio Roberto Orofino Pinto

Orientador: Profa. Dra. Célia Marina Alvarenga Freire



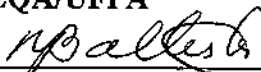
Profa. Dra. Célia Marina Alvarenga Freire Presidente

Instituição: DEMA/FEM/UNICAMP



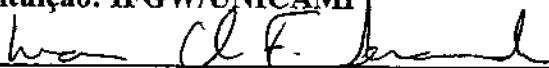
Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves

Instituição: DEQA/UFPA



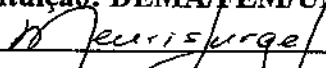
Profa. Dra. Margarita Ballester

Instituição: IFGW/UNICAMP



Profa. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi

Instituição: DEMA/FEM/UNICAMP



Profa. Dra. Meuris Gargel Carlos da Silva.

Instituição: DTF/FEQ/UNICAMP

Campinas, 10 de dezembro de 2004

Dedicatória:

Dedico este trabalho aos meus pais e minha irmã (*in memórian*)

Roberto Orofino, Polônia de Oliveira e Suely.

À minha esposa,

Wanda Fernandez Orofino Pinto

Aos meus filhos,

Juliana

Roberta

Roberto

À um anjo que Deus colocou em nossas vidas, **Melisa**, por ter me ensinado, com seu sorriso inocente, e com o toque de suas mãozinhas, todo o valor e a magia do dom da vida

Agradecimentos

À **Deus** em Cristo Jesus, pela vida.

Às professoras Dra **Célia Marina Alvarenga Freire** e Dra **Margarita Ballester**, pela amizade, atenção e extremada dedicação, pelo humanismo e profissionalismo.

À **UNICAMP** e **UFPA**, pelo suporte técnico e apoio financeiro.

À todos os meus familiares, pelo incentivo e apoio em todos os momentos.

Aos amigos e companheiros do **Departamento de Engenharia Química** da **UFPA**, pelo inestimável incentivo, em especial ao Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves.

Aos professores do **DEMA**, que contribuíram com idéias e solidariedade durante este tempo de convívio diário.

Aos Funcionários e amigos do **DEMA/FEM**: Geraldo, Rita, Claudenete, Sérgio, e Gilmar pela grande ajuda dispensada para o progresso de meu trabalho.

Aos grandes amigos de labuta diária dentro do laboratório de **Ensaaios de Corrosão e Desenvolvimento de Revestimento** localizado na **FEM, DEMA**: Célia Tomachuk, Cláudia Aoki, Fabiana Brito, Fernando Diorio, José Roberto P. Rodrigues, Márcia Santos, Maria Eliziane P. de Souza, Miriam Camila G. de Lima, Natal Nerimio Regone, Rúbia M. Rapelli e Sheila N. Silva.

Aos companheiros Eduardo Braga, Alexandre Mesquita, Fernando Sá e José Hilton, pelo companheirismo na morada coletiva.

Aos colegas Adalberto, Cláudio, Evaldo, Ivaldo, Otávio, Peralta, Perez, Petrônio e Teófilo, pela ajuda, incentivo e amizade.

*“Não se preocupe em entender.
Viver ultrapassa todo entendimento
Mergulhe no que você não conhece.”*

Resumo

Orofino, Cláudio Roberto Pinto, *Desenvolvimento de Processo Hidrometalúrgico para Descarte e Reaproveitamento dos Metais Fe, Ni e Cd a partir de Eletrodos Bobinados de Baterias Descartáveis de Ni – Cd*. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 115 p. Tese (Doutorado)

Este trabalho enfoca o desenvolvimento de um processo de beneficiamento físico e químico hidrometalúrgico para reaproveitamento dos metais Fe, Ni e Cd a partir de eletrodos bobinados de baterias descartáveis Ni-Cd utilizadas em telefonia celular. Os eletrodos constituídos de massas ativas catódicas e anódicas, substratos catódicos e anódicos foram submetidos a operação de lixiviação com ácido sulfúrico seguida de precipitação do metal ferro com hidróxido de amônio sob forma de hidróxido. O metal níquel precipitado sob a forma de sal duplo de sulfato de amônio e níquel hexahidratado foi obtido pela concentração do eletrólito isento de ferro por evaporação e o metal cádmio sob forma metálica foi obtido sob a forma metálica por eletrodeposição. O rendimento do processo proposto foi calculado como 100% para o metal ferro; 83 % para o metal níquel e 57 % para o metal cádmio demonstrando a sua viabilidade técnica.

Palavras Chave

Baterias Ni-Cd, Reciclagem, Processo de Recuperação.

Abstract

OROFINO, Cláudio Roberto Pinto, *Development of Hydrometallurgic's Process for Descarte and Reuse of the Metals Fe, Ni and Cd from Reeled Electrodes of Disposable Batteries of Ni - Cd*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 115 p. Tese (Doutorado)

This work focuses on the development of a constant process of improvement physical and chemical hydrometallurgical for the reuse of the metals Fe, Ni and Cd from reeled electrodes of disposable batteries Ni-Cd used in the cellular telephony. The electrodes consist of cathodic and anodic active masses; cathodic and anodic substrates had been submitted to the sulphuric acid leaching operation followed by the precipitation of the metal iron with the ammonium hydroxide under hydroxide form of. The nickel precipitated under the form of double salt of sulphate ammonium and nickel hexahidrated, was acquired by the concentration of the exempt electrolyte of iron for evaporation and the metal cadmium under metallic form was acquired under the metallic form for electrodeposited. The turnover of the considered process was calculated as 100 % for iron, 83 % for nickel and 57% for cadmium demonstrating its viability technique.

Keywords: Ni-Cd Batteries, Recycling, Process of backup.

Sumário

Lista de Figuras.....	v
Lista de Tabelas.....	vi
Nomenclatura.....	viii
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 – Objetivo.....	1
1.2 – Definições básicas, Histórico e demanda	2
1.2.1 – Definições básicas	2
1.2.2 – Histórico e demanda.....	2
1.3 – Principais tipos de pilhas e baterias.....	5
1.3.1 – Primárias.....	5
1.3.1.1 – Zinco-Carbono.....	6
1.3.1.2 – Alcalinas	6
1.3.1.3 – Pilhas miniaturas.....	7
1.3.2 – Baterias secundárias ou recarregáveis.....	8
1.3.2.1 – Alcalinas.....	9
1.3.2.2 – Chumbo-Ácida.....	9
1.3.2.3 – Metal-Hidreto.....	10
1.3.2.4 – Íons de Lítio.....	11
1.3.2.5 – Polímeros de Íons de Lítio.....	12
1.3.2.6 – Cádmio-Níquel.....	13
Capítulo 2 – Revisão da Bibliografia	16

2.1 – Histórico dos processos de reciclagem.....	16
2.2 – Situação brasileira com relação à reciclagem de pilhas e baterias.....	18
2.2.1 – Gerenciamento de pilhas e baterias.....	19
2.3 – Principais processos de reciclagem de pilhas e baterias.....	21
2.4 – Baterias recarregáveis de cádmio – níquel fechadas.....	26
2.4.1 – Sobrecarga.....	28
2.4.2 – Efeito memória.....	29
2.4.3 – Estudo individual das fases do eletrodo de níquel no ciclo carga / descarga.....	31
Capítulo 3 – Materiais e Métodos.....	35
3.1 – Escolha pela rota hidrometalúrgica.....	35
3.2 – Descrição das operações físicas do processo proposto.....	38
3.2.1 – Amostragem.....	38
3.2.2 – Codificação.....	38
3.2.3 – Descarregamento elétrico.....	38
3.2.4 – Descapsulamento.....	38
3.2.5 – Composição das cápsulas.....	39
3.2.6 – Dimensões das baterias.....	39
3.2.7 – Composição dos materiais constituintes das baterias.....	39
3.2.8 – Composição dos materiais constituintes dos eletrodos bobinados com referência a base úmida.....	40
3.2.9 – Identificação dos constituintes dos eletrodos bobinados.....	41
3.2.10 – Secagem.....	47
3.3 - Descrição das operações químicas do processo proposto.....	48
3.3.1 – Abertura ácida dos eletrodos bobinados.....	48
3.3.2 – Determinação dos teores dos metais ferro, níquel e cádmio nos eletrodos bobinados...	48
3.4 – Lixiviação.....	50
3.4.1 – Escolha do agente lixiviante.....	50
3.4.2– Estudo da solubilização das principais fases componentes existentes nos eletrodos bobinados provenientes de baterias Ni-Cd, em ácido sulfúrico.....	50
3.4.2.1– Níquel.....	50

3.4.2.2– Cádmió.....	51
3.4.2.3 – Ligas metálicas.....	51
3.4.3 – Determinação estequiométrica do agente lixivante.....	52
3.4.4 – Preparação do agente lixivante.....	54
3.4.5 – Ensaios de lixiviação.....	54
3.5 – Tratamento do licor obtido da lixiviação.....	55
3.6 – Tratamento do eletrólito isento de ferro.....	57
3.7 – Tratamento do eletrólito isento de ferro e níquel.....	58
3.8 – Eletrodeposição do cádmio por corrente contínua.....	59
Capítulo 4 – Resultados obtidos e discussões.....	61
4.1 – Processo proposto.....	61
4.1.1 – Descapsulamento.....	61
4.1.2 – Abertura das baterias.....	62
4.1.3 – Secagem.....	62
4.1.4 – Determinação da quantidade de agente lixivante necessário na operação de lixiviação.....	62
4.1.4.1 – Ácido sulfúrico.....	62
4.1.4.2 – Ácido Nítrico.....	65
4.1.4.3 – Peróxido de hidrogênio.....	66
4.1.5 – Precipitação do ferro sob forma de hidróxido e obtenção do eletrólito isento de ferro.....	67
4.1.5.1 – Caracterização do hidróxido de ferro.....	68
4.1.6 – Precipitação do níquel sob forma de sulfato duplo de níquel e amônio hexahidratado.....	70
4.1.7 – Obtenção do cádmio metálico por eletrodeposição.....	73
4.1.7.1 – Determinação da intensidade e densidade de corrente.....	74
4.1.7.2 – Cronopotenciometria.....	74
4.1.7.3– Influência da temperatura na eletrodeposição do cádmio.....	76
4.2– Rendimento calculado em massa para o processo proposto.....	77
4.3– Enquadramento do processo proposto na estratégia de gerenciamento de resíduos sólidos.....	77
Capítulo 5 – Conclusões e sugestões para futuros.....	80

Capítulo 6 Referências Bibliográficas.....	82
ANEXOS.....	85
A: Determinação da composição das cápsulas das baterias Ni-Cd e as dimensões médias destas baterias.....	85
B: Ensaio qualitativo para solubilização ácida dos eletrodos bobinados.....	89
C: Determinação da concentração total de sólidos solubilizados provenientes de eletrodos bobinados de baterias Ni-Cd.....	91
D: Determinação dos volumes estequiométricos de ácido sulfúrico, ácido nítrico e peróxido de hidrogênio utilizado como agente lixiviante na solubilização de eletrodos bobinados de baterias Ni-Cd.....	95
E: Determinação dos volumes estequiométricos de hidróxido de amônio utilizado para precipitação do hidróxido de ferro existente no licor de lixiviação provenientes dos eletrodos bobinados de baterias Ni-Cd.....	101
F: Testes qualitativos para determinação dos volumes estequiométricos de hidróxido de amônio necessário para precipitação do sulfato duplo de amônio e níquel hexahidratado existentes nos eletrólitos isento de ferro.....	105
G: Determinação das dimensões do eletrodo de trabalho e o tempo estimado para eletrodeposição do metal cádmio.....	112

Lista de Figuras

01.-. Corte de secção de uma típica bateria fechada de Ni-Cd utilizada em telefonia celular.....	31
02.-. Diagrama de Bode' s.....	33
03.-.Diagrama de Bode's simplificado aplicado para baterias fechadas de Ni-Cd.....	34
04.- Fluxograma das etapas físicas para o processo proposto.....	36
05 - Fluxograma das etapas químicas para o processo proposto.....	37
06 - Espectro de difração de Raio – X da massa ativa anódica.....	42
07 - Espectro de difração de Raio – X da massa ativa catódica.....	43
08 - Espectro de difração de Raio-X dos substratos catódicos e anódicos.....	45
09 - Imagem obtida por microscopia ótica do substrato catódico e determinação do diâmetro do orifício da tela.....	46
10 - Imagem obtida por microscopia ótica do substrato anódico e determinação do diâmetro do orifício da tela.....	46
11 - Esquema da célula eletrolítica.....	60
12 - Espectro de difração de Raio – X do ferro precipitado e calcinado.....	69
13 - Espectro de difração de Raio – X do precipitado do sulfato duplo de amônio e níquel hexahidratado.....	72
14 - Voltametrias Cíclicas realizadas a temperatura de 22 ^o C.....	74
15 - Ensaio de cronopotenciometria realizado a temperatura de 50 ^o C.....	75
16 - Comparação entre as voltametrias cíclicas realizadas a –1,6 V às temperaturas de 22 ^o C e 50 ^o C.....	76

Lista de Tabelas

01 - Histórico do desenvolvimento das bateria.....	3
02 - Principais variedades propostas de baterias nos últimos trinta anos denominada de torre da babilônia de fontes energéticas.....	4
03 - Materiais básicos usados na constituição das variedades de baterias recarregáveis e comparação do desempenho entre elas	14
04 - Viabilidade da escolha do processo pirometalúrgico com relação à energia livre de formação de óxidos.....	21
05 - Principais processos existentes para reciclagem de pilhas e baterias.....	23
06 - Processos de reciclagem de pilhas e baterias operando atualmente com baixa taxa de reciclagem ou ainda em desenvolvimento.....	25
07 - Conversão dos eletrodos durante os ciclos para baterias Ni-Cd.....	27
08 - Composição dos materiais constituintes das baterias Ni-Cd.....	40
09 - Composição dos eletrodos bobinados de baterias Ni-Cd com referência a base úmida, e as respectivas médias.....	41
10 - Dimensões dos substratos catódicos e anódicos provenientes dos eletrodos bobinados de baterias Ni-Cd.....	46
11 - Composição média da liga metálica dos substratos catódicos e anódicos.....	47
12 - Teores médios dos metais ferro, níquel e cádmio, existentes nos eletrodos bobinados de baterias Ni-Cd.....	49
13 - Principais fases dos componentes metálicos existentes nos eletrodos bobinados provenientes de baterias Ni – Cd.....	50

14 - Estequiometria das reações de solubilização dos principais compostos existentes nos eletrodos com ácido sulfúrico.....	53
15 - Volumes de agente lixiviante adicionados para cada eletrodo separadamente.....	54
16.- Determinação da umidade relativa e a respectiva média dos eletrodos bobinados com referência a base seca.....	62
17 - Massas de eletrodos solubilizados com agente lixiviante estequiométrico.....	63
18 - Massa de ácido sulfúrico estequiométrico para solubilizar o Fe metálico existente nos eletrodos bobinados.....	63
19 - Massa de ácido sulfúrico estequiométrico para solubilizar o Ni metálico existente nos eletrodos bobinados.....	64
20 - Massa de ácido sulfúrico estequiométrico para solubilizar o Cd metálico existente nos eletrodos bobinados.....	65
21 - Massas e volumes estequiométricos calculados de agente lixiviante.....	66
22 - Consumos de hidróxido de amônio para precipitação do ferro em cada alíquota de cada eletrodo bobinado e os respectivos pH.....	67
23 - Análise química por E.D.S, realizada no precipitado de hidróxido.....	68
24 - Análise química por E.D.S, realizada na primeira precipitação do sulfato duplo de amônio e níquel.....	70
25 - Análise química por E.D.S, realizada na segunda precipitação do sulfato duplo de amônio e níquel.....	71
26 - Análise química por E.D.S, realizada no depósito de cádmio obtido por corrente contínua.....	77
27 - Determinação dos rendimentos dos metais Fe, Ni e Cd.....	77

Nomenclatura

2θ -	Ângulo de varredura	A^0
E -	Potencial	V
I -	Intensidade de corrente	A , mA
I/A -	Densidade de corrente	A/cm^2 , mA/cm^2
pH -	Concentração hidrogeniônica	-
t	Tempo	Ks , h , min
X % _{bs} -	Umidade relativa com relação a base seca	%

Abreviações

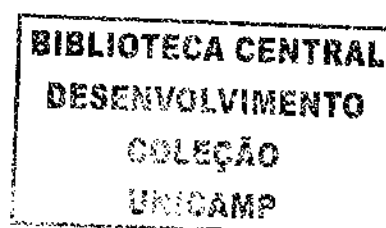
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CDNAT	Massa ativa anódica “in natura”
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CS3 -	Massa ativa anódica após secagem
NINAT -	Massa ativa catódica “in natura”
NS2-	Massa ativa catódica após secagem
Tpreta -	Substrato anódico
Tcinza -	Substrato catódico

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 OBJETIVO

“O uso de materiais tóxicos tem sido considerado um grave problema ambiental, necessitando de uma atenção especial com relação ao seu descarte, havendo mundialmente uma tendência, principalmente na área de materiais, para a substituição por novos materiais menos tóxicos”. As indústrias de baterias e pilhas representam um importante setor em expansão e se enquadram entre as que utilizam materiais perigosos, apresentando em seus produtos uma complexidade em sua composição envolvendo metais pesados, altamente tóxicos, não-biodegradáveis em concentrações variadas de Hg, Pb, Cu, Zn, Cd, Mn, Ni, Li e outros, e a substituição destes por outros, ou novos materiais, não apresenta uma previsão otimista. Estima-se que 1,0 % do lixo urbano seja constituído de resíduos sólidos tóxicos (não levando em consideração o hospitalar) no qual este descarte, feito pela população, deve-se a desinformação com relação a estes resíduos perigosos, ou talvez por não terem outra alternativa e dentre eles as pilhas e baterias se enquadram, devendo ser monitoradas de modo a promover a harmonia entre a saúde humana, o meio ambiente e a sustentabilidade mundial. E sob este aspecto, este trabalho enfoca a recuperação de ferro, níquel e cádmio provenientes de eletrodos bobinados de baterias Ni – Cd descartáveis de telefonia celular, propondo um beneficiamento físico seguido de um processo hidrometalúrgico, constante das operações de lixiviação ácida, precipitação dos compostos de ferro e níquel com hidróxido de amônio e eletrodeposição do metal cádmio



1.2 – DEFINIÇÕES BÁSICAS, HISTÓRICO E DEMANDA

1.2.1 – DEFINIÇÕES BÁSICAS

Adotada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas “ABNT” (NBR 7039/ 87)

Acumulador ou Pilha – Dispositivo “gerador” eletroquímico constituído de um elemento, eletrólito e caixa que armazena sob forma de energia química, a energia elétrica que lhe seja fornecida e que lhe restitui quando interligado a um circuito consumidor.

Bateria -- Conjunto de pilhas ou acumuladores recarregáveis interligados convenientemente.

1.2.2 – HISTÓRICO E DEMANDA

As primeiras citações da aplicabilidade de baterias como geradores de corrente contínua datam de 2000 anos passados [THE BAGDAD BATTERY, 2004], [BUCHMAN, I; 2001] onde Egípcios apresentavam conhecimento de deposição do antimônio sobre o cobre. O artigo de BUCHMAN enfoca haver conhecimento da “Baghdad Battery” na qual os Iraquianos a 250 A. C. as utilizavam como técnicas para eletrodeposição da prata. Um resumo histórico do desenvolvimento das baterias é mostrado na **Tabela 01**, salientando que mundialmente, na década compreendidos entre 1960 e 1970, diversos sistemas de baterias foram propostos, sendo a maioria não significativos, ocasionados na época pelo grande desenvolvimento aeroespacial, onde se almejava baterias de alto desempenho, representadas pela relação (KW / Kg) denominada de densidade de energia; esta grande variedade de propostas passou a ser denominada: “Torre da Babilônia de Fontes Energéticas” [RUESTCHI, P; 1993], sendo as principais variedades mostradas na **Tabela 02**, relacionando as respectivas formulas químicas dos materiais dos eletrodos e os respectivos eletrólitos.

TABELA 01 - Histórico do desenvolvimento das baterias ¹

Data	Pesquisador	País	Acontecimento
1600	Gilbert	Inglaterra	- Estabelecimento dos estudos eletroquímicos
1791	Galvani	Itália	- Descobrimto da eletricidade animal “muscle of a frog” Contração da rã em contato com objeto metálico
1800	Volta	Itália	- Invenção da célula voltaica
1802	Cruckshank	Inglaterra	- Descoberta da bateria elétrica com a junção dos metais Cu e Zn imersos em salmoura ou ácido diluído
1820	Ampère	França	- Estabelecimento da teoria da eletricidade através do eletromagnetismo
1833	Faraday	Inglaterra	- Estabelecimento da lei de Faraday
1836	Daniell	Inglaterra	- Descoberta da pilha de Daniell
1859	Plamté	França	- Descoberta da bateria de Pb – Ácida
1868	Leclanché	França	- Descoberta da pilha de Leclanché
1888	Gassner	Estados Unidos	- Êxito no desenvolvimento da pilha Zn – C
1899	Jungner	Suiça	- Descoberta da pilha Ni – Cd
1901	Edison	Estados Unidos	- Descoberta da pilha Ni – Fé
1932	Shlecht & Ackemann	Alemanha	- Descoberta dos eletrodos de placas porosas
1947	Neumann	França	- Êxito no desenvolvimento das baterias Ni – Cd seladas.
1960 década	Union Carbide	Estados Unidos	- Descoberta das pilhas primarias alcalinas
1970 década	-	-	- Êxito no desenvolvimento da válvula reguladora das baterias Pb-Ácida
1990	-	-	- Comercialização das baterias Ni-Metal hidreto
1992	Kordesch	Canadá	- Comercialização das baterias alcalinas
1999	-	-	- Comercialização das baterias Li- Polímero
2000 década	-	-	- Ensaios de aplicabilidade de pilhas combustível por membrana de troca de prótons

1-[BUCHMAN, I; 2001]

TABELA 02 - Principais variedades propostas de baterias nos últimos trinta anos denominada de torre da babilônia de fontes energéticas¹.-

Ordem	Eletrodos	Eletrólitos	Ordem	Eletrodos	Eletrólitos
01	MgCl ₂ -Na	NaAlCl ₄ -Al ₂ O ₃	22	MnO ₂ - Al	AlCl ₃
02	TiS ₂ - Li	LiAsF ₆	23	O ₂ -H ₂	H ₃ PO ₄
03	V ₂ O ₂ -Li	LiAsF ₆	24	CuCl-Mg	NaCl
04	FeS ₂ - Li	Orgânico	25	CaCrO ₄ -Ca	LiCl.KCl
05	CoO ₂ - Li	LiAsF ₆ -LiBF ₄	26	O ₂ -Zn	KOH
06	CF _x -Li	LiBF ₄	27	O ₂ - H ₂	LiCO ₃ /KCO ₃
07	SO ₂ -Li	LiBr	28	AgCl-Mg	NaCl
08	SOCl ₂ -Li	LiAlCl ₄	29	MnO ₂ -Zn	KOH
09	I ₂ P 2VP-Li	<u>LiL</u>	30	O ₂ -H ₂	KOH
10	CuO - Li	LiCHO ₄	31	Ag ₂ O-Cd	KOH
11	Br ₂ -Zn	ZnBr ₂	32	PbO ₂ -Sb	H ₂ SO ₄
12	MnO ₂ -Li	LiClO ₄	33	MnO ₂ -Mg	Mg(ClO ₄)
13	NiOOH-MH	KOH	34	NiOOH-Cd	KOH
14	MoS ₂ -Li	LiAsF ₆	35	HgO-Zn	KOH
15	O ₂ -H ₂	Polímero	36	PbO ₂ -Pb	H ₂ SO ₄
16	MnO ₂ -H ₂	KOH	37	MnO ₂ -Zn	NH ₄ Cl- ZnClO ₂
17	Na-S	β - Al ₂ O ₃	38	NiOOH-Fe	KOH
18	FeS ₂ -LiAl	LiCl-KCl	39	CuO-Zn	KOH
19	NiOOH-H ₂	KOH	40	O ₂ - Al	KOH-NaOH
20	NiOOH-Zn	KOH	41	HgO-Cd	KOH
21	Ag ₂ O-Zn	KOH	42	PbO ₂ -Pb	HClO ₄ -HBF ₄

1-[[RUESTCHI, P;1993]

Na **Tabela 02** observa-se que algumas baterias consideradas antigas como a Pb-ácida, ainda permanecem em uso, principalmente na indústria automobilística, salientando ter havido melhorias em sua fabricação com modificações quanto ao vazamento, facilidade de manutenção e descarte. Nos últimos anos a torre energética cresceu mais lentamente, e esse fato deve-se ao critério antigo de escolha de baterias que consideravam somente os fatores: custo e benefício ou

preço e desempenho, e a partir da globalização mundial, estes critérios passaram a ser questionados, levando também em consideração o aspecto ambiental, além do enfoque que atualmente discute-se; “O custo de energia entregue é relativamente elevado sendo viável, quando o consumo é baixo”.

1.3 - PRINCIPAIS TIPOS DE PILHAS E BATERIAS

1.3.1.– PRIMÁRIAS

“São denominadas de primárias por não apresentarem ciclo carga - descarga podendo também ser definida como as do tipo que apresentam reações químicas irreversíveis.”.

É caracterizado por não admitirem recarregamento sendo também classificadas de acordo com os eletrólitos utilizados em:

1. Alcalinas

Utilizam como eletrólito o hidróxido de potássio (KOH)

2. Não alcalinas ou secas

Não utilizam o hidróxido de potássio como eletrólito e se subdividem em

- Leclanché também conhecida como as pilhas Zinco – Carbono, utilizam como eletrólito o cloreto de amônia (NH_4Cl).
- Zinco – Cloreto utiliza como eletrólito o cloreto de zinco (ZnCl_2)

Na prática existe uma combinação dos dois eletrólitos para as duas subdivisões. O eletrólito da pilha de Leclanché contém em torno de 15,0 % de ZnCl_2 e 27% de NH_4Cl em água, enquanto a pilha Zinco – Cloreto apresenta uma composição do eletrólito com maior teor de ZnCl_2 e menor de NH_4Cl [OLIVEIRA, D. C; 2002]

Estima-se que a produção mundial desta classe situa-se em 15,0 bilhões de unidades por ano onde 90% (13,5 bilhões) são do tipo secas, empregadas como fonte de energia para aparelhos portáteis domésticos como relógios, câmaras fotográficas, rádios, calculadoras, brinquedos e outros, destacando nessa classe a do tipo Zn-C contribuindo com 60-70%. As alcalinas principalmente as Alcalinas-Manganês contribuem com 22% da produção mundial [MEADOR; W. R; 1995], sendo que atualmente ocorre a tendência na substituição das Zn-C, pelas alcalinas

por serem menos tóxicas em relação aos teores de mercúrio chumbo e cádmio em sua composição. Outros tipos da classe das descartáveis (throw-away) representadas em torno de 10,0% são dos tipos miniaturizadas, e na classe das primárias destacamos:

1.3.1.1 - ZINCO – CARBONO

Sendo as mais antigas comercialmente, também conhecidas como secas, sendo utilizadas quando a demanda de potência é considerada baixa. São do tipo “Leclanché” na qual uma haste cilíndrica central de carbono envolta em uma mistura pastosa de MnO_2 (normalmente o mineral pirolusita), e pó de carvão, atuam no aumento da condutividade da massa ativa positiva e na redução da resistência interna da bateria.

O eletrodo negativo é formado pelo revestimento externo de Zn que atuava também como recipiente do conjunto, e a haste de carbono atuava como eletrodo positivo e entre os dois eletrodos uma solução aquosa de cloreto de amônia e cloreto de zinco como eletrólito que era absorvida nos poros da pasta, sendo o conjunto revestido por papelão sobre o qual era pintado o nome do fabricante e informações. Com o decorrer dos anos melhorias foram feitas no projeto de pilha de Leclanché, com substituições nos materiais de fabricação: as ligas de zinco substituíram o revestimento externo do metal zinco facilitando o desenvolvimento de outras formas e tamanhos geométricos, adição de mercúrio na pasta para atuar como aditivo anticorrosivo do eletrodo de zinco e o revestimento de papel foi substituído pela película plástica descartando o problema de vazamento. Atualmente as baterias Zn - C estão sendo desestimuladas quanto à fabricação devido apresentar 0,01 % de mercúrio por peso em sua composição

1.3.1.2. - ALCALINAS

As baterias alcalinas são do tipo Zn- MnO_2 , diferenciando da classe Zn-C por apresentarem como anodo uma haste de aço ou latão, recoberto pelo metal zinco em pó compactado em forma de anéis, e como catodo uma mistura de óxido de manganês (MnO_2) eletrolítico e grafite em pó com granulometria fina; entre os eletrodos uma solução concentrada alcalina (30,0%) de hidróxido de potássio (KOH) atua como eletrólito. Como separadores utiliza papel, e plástico como isolante, sendo o conjunto revestido por uma capa de aço niquelado.

Quando comparamos o tipo Zn-C, com a classe das Alcalinas, a Zn-C apresenta vantagem de custos menores, porém apresenta limitações em seu desempenho quando operam a baixas temperaturas, estabilidade da energia fornecida em aplicações contínuas, tempo de vida útil e descarte (elevado teor de mercúrio), sendo gradativamente substituídas pelas alcalinas. Devido a diversividade de aplicação, principalmente nos portáteis domésticos, foram desenvolvidas pilhas de tamanhos e formatos variados de acordo com a geometria desses aparelhos. Entretanto, a tensão fornecida por este tipo de bateria é limitada a 1,5 Volt, independente de seu tamanho; dimensões maiores resultam apenas no aumento da corrente que a pilha pode suportar e para a obtenção de tensões mais elevadas “mister se faz” associar diversas células em série. As pilhas de 6,0 Volts possuem 4,0 células, as de 9,0 Volts, seis e assim por diante.

1.3.1.3. - PILHAS MINIATURAS (TIPO BUTTONS)

As primeiras pilhas desta classe foram introduzidas no mercado em 1940, sendo pioneira a do tipo Zn (zinco) – HgO (óxido de mercúrio), desenvolvida naquela época para aplicações em equipamentos que exigiam uma descarga de voltagem constante, com baixa amperagem (μA -mA) do tipo auditivo humano, e devido ao elevado teor de Hg, em torno de 35 a 50,0 % sob forma de óxido, passou a serem desenvolvidos outros sistemas para aplicações em equipamentos que operam com corrente contínua e apresentam espessura limitada, denominados de miniaturizados, do tipo calculadora, agendas eletrônicas, relógios e outros. Esses sistemas são normalmente de níquel-cádmio e de lítio com dimensões variadas em forma geométrica de disco.

Em relação às baterias, sua aplicação é limitada a equipamentos de medição e bio médicos, sendo a pioneira na utilização da “telefonia sem fio”; embora apresentem a vantagem do tamanho reduzido, apresentam o fenômeno de expansão, não apresentam dispositivo de segurança para saída dos gases e necessitam de elevado tempo de carregamento, estimado entre 10 e 16 horas.

Com a introdução no mercado dos novos portáteis eletro-eletrônico miniaturizados mais sofisticados do tipo câmaras filmadoras, câmaras fotográficas etc, foi desenvolvido outro tipo de pilha desta classe denominada Zn (zinco) – Ag_2O_2 (óxido de Prata), caracterizada por apresentar

como anodo, amalgama em forma de pequenas esferas de pó de zinco, e como catodo HgO e Ag_2O_2 . Devido ao alto valor agregado (prata metálica) às pilhas do tipo zinco-prata, estão sendo substituídas pelo tipo cádmio-níquel ou níquel-hidreto. Apresentam como vantagem, elevada densidade volumétrica $500\text{-}550 \text{ Wh/cm}^3$, entretanto, devido ao elevado teor de mercúrio, são rotuladas, exigindo um rigoroso controle por parte dos fabricantes e fornecedores, principalmente com relação à coleta; apresentam aplicações restritas em equipamentos hospitalares, médicos e militares, e uma opção para sua substituição é a utilização do ar atmosférico como catodo, sendo denominadas Zn-Ar com vantagem na redução do mercúrio, em torno de 2 %. Atualmente está em fase experimental, sendo estes testes voltados para a aplicação em aparelhos de surdez, sendo considerada um grande desafio tecnológico.

1.3.2.– BATERIAS SECUNDÁRIAS OU RECARREGÁVEIS

“São denominadas de secundárias por apresentarem ciclos; também definida como o tipo de baterias que apresenta reversibilidade de reação química pela passagem de corrente elétrica no sistema durante o ciclo carga - descarga.”.

Esta classe de bateria denominada de secundária com uma representatividade de 8 % do mercado Europeu sendo, que 70 % são do tipo Ni-Cd, são utilizadas quando a demanda de energia é alta. Mundialmente, o crescente consumo de baterias recarregáveis, é estimado em torno de 6,0 % [LANKEY, R. L; (1998)], sendo refletido na conveniência do uso dos equipamentos considerados portáteis “sem fio” fazerem parte do nosso cotidiano, e dentre eles a telefonia celular é considerada a mais representativa.

Durante as últimas décadas um grande número de sistemas de baterias recarregáveis foram desenvolvidos, mas somente poucos conseguiram uma significância comercial devido a limitações, principalmente em relação à capacidade de armazenamento e uso descontínuo de energia, e nesta classe de baterias destacam-se as Alcalinas, Pb(chumbo)-Ácida, Ni(níquel)-Metal hidreto, Li(lítio)-Íon, Li(lítio)-Polímero e Cd(cádmio)-Ni(níquel).

1.3.2.1. - ALCALINAS

As baterias alcalinas recarregáveis passaram a ser comercializadas em 1992; embora sejam ecologicamente viáveis por apresentarem em suas composições baixos teores de materiais tóxicos, a sua aceitabilidade é questionada por apresentarem:

1-Limitação na intensidade de corrente em 400 mA adequada para equipamentos que apresentam uma taxa lenta de consumo de energia, dos tipos de portáteis domésticos como rádios, relógios, tape, brinquedos e outros.

2-Limitação na capacidade de carregamento, sendo eficaz para uma taxa de descarregamento máxima de 50,0 %, sendo o número de ciclos condicionado a intensidade de descarga.

3-Durante o período de carregamento gera gás hidrogênio explosivo.

4- As pilhas alcalinas substituem as baterias alcalinas recarregáveis.

1.3.2.2. – CHUMBO – ÁCIDA

Foi descoberta por “Plante” em 1859. Utiliza duas placas, uma de Pb e outra de PbO_2 como eletrodos e uma solução de ácido sulfúrico como eletrólito o qual durante o período de funcionamento (descarga da bateria) o ácido reage com o chumbo resultando a formação do sulfato de chumbo PbSO_4 . É considerada a pioneira da classe das baterias secundárias para uso comercial, em sistemas UPS (Uninterruptible Power Supply - Sistemas Ininterruptos de Energia). Durante o século passado foi submetida a continuas melhorias nos materiais de sua construção e projetos de fabricação, sendo que estes implementos foram mais de ordem de engenharia do que de natureza científica tais como: substituição do revestimento externo por plástico de polipropileno de alto desempenho, substituição dos conectores externos por internos, modificação na geometria dos eletrodos, substituição dos eletrodos de chumbo por novas ligas chumbo(Pb)-antimônio (Sb) mais resistente à corrosão, segurança contra aquecimento e vazamentos e o eletrólito líquido foi substituído por separadores umedecidos. Entretanto somente em 1970 foi desenvolvida com sucesso a válvula reguladora de segurança permitindo a ventilação dos gases durante o ciclo carga-descarga e estas baterias passaram a ser denominadas de Pb-Ácida seladas,

também conhecidas como isentas de manutenção, e de acordo com sua aplicação, duas categorias desta classe de bateria foram criadas.

SLA (Sealed Lead Acid): Pb-Ácida selada, também conhecida como “gelcell”, com aplicações em sistemas de baixa UPS, com capacidades variando de 0,2 a 30,0 Ah, do tipo hospitalares e fisioterápicos como cadeira de rodas, camas, macas e outros.

VGLA (Valve Regulated Lead Acid): Pb-Ácida de válvula reguladora, com aplicações denominadas estacionárias, em sistemas de elevadas UPS, com capacidades de 30,0 a centenas de Ah dos tipos repetidoras de telefonia móvel, centrais de distribuição a cabo e como suprimento de energia em situações emergenciais do tipo hospitalares, militares, aeroportos e outros.

Com relação às nomenclaturas VGLA e SLA os engenheiros questionam, pois ambas estão erradas, uma vez que atualmente todas as baterias Pb-Ácida são seladas, e apresentam válvulas reguladoras, e ambas são projetadas para apresentarem uma voltagem de recarregamento inferior a necessária para não gerarem gases, pois o excesso causaria o esgotamento do eletrólito e a deteriorização da bateria; conseqüentemente, tanto as VGLA e SLA nunca poderão ser carregadas ao seu nível máximo permissível.

Além das melhorias apresentadas, estes tipos de baterias possuem eletroquímica bem conhecida cientificamente, um processo de descarte e reciclagem bem desenvolvido; talvez devido ao fato do Brasil não ser auto suficiente em chumbo e o baixo custo de manutenção, destacam as baterias Pb-Ácida em aplicações de partida de motores considerados de alta potência, principalmente na indústria automobilística, ferroviária naval e bélica.

1.3.2.3. - METAL HIDRETO

A pesquisa do sistema Ni (níquel)-MH(hidreto metálico), foi iniciada em 1970 com objetivo de armazenar hidrogênio como fonte de energia alternativa proveniente do desenvolvimento da bateria Ni(níquel)-H₂ (hidrogênio). No início dos experimentos, as ligas do hidreto metálico eram instáveis no próprio meio, reduzindo drasticamente o seu desempenho.

Na década de 1980, foram desenvolvidas ligas metálicas que formaram hidretos com capacidade de absorção e dessorção de hidrogênio sendo desenvolvida duas classes denominadas de AB_5 com fórmula química La (lantânio)-Ni₅ (níquel) e a classe AB_2 de fórmula Ti(titânio)-Ni₂ (níquel) e Zr(zircônio)-Ni₂(níquel) e em ambos os casos uma fração do metal base foi substituído por outro elemento metálico [DATA ENERGIZER, 2001]. Esta classe de bateria utiliza como eletrodos negativo e positivo as ligas metálicas e Ni(OH)₂ (hidróxido de níquel) respectivamente, como eletrólito o KOH(hidróxido de potássio) 30,0 % e como separadores uma membrana polimérica (nylon). Elas apresentam três formatos distintos: cilíndricas, prismáticas e botão

Com relação ao meio ambiente apresentam a vantagem de serem ecologicamente estáveis, pois não utilizam materiais tóxicos, o que tem incentivado seu uso, em substituição a tradicional Ni(níquel)-Cd(cádmio) em equipamentos portáteis do tipo laptop, e telefonia celular; entretanto, como desvantagem, apresenta um ciclo de vida reduzido, elevada taxa de descarga e custo elevado. Em anos recentes houve melhoria no seu desempenho mais seu uso ainda é limitado.

1.3.2.4. - IONS DE LÍTIO

Os trabalhos pioneiros com baterias de lítio datam de 1912, realizados por G.N.LEWIS, mas somente em 1970 estas baterias recarregáveis começaram a ser avaliadas, e as tentativas para o seu desenvolvimento foram continuadas pela década de 1980 sendo frustados os resultados obtidos por problemas de segurança. Durante o ciclo, ocorrem modificações no eletrodo de lítio, e estas transformações ocasionam a instabilidade térmica da bateria, aumentando a temperatura interna, e como estas utilizam eletrólitos altamente inflamáveis atingem temperaturas próximas à de fusão de lítio, ocasionando uma reação muito violenta denominada de “venting with flame”; devido a este fenômeno as pesquisas passaram a ser desenvolvidas objetivando a substituição do metal lítio pelo seu íon, passando a ser denominadas de íon de lítio ou Li(lítio)-ion, entrando comercialmente no mercado em 1997-1999.

A diferença existente entre as primárias e as recarregáveis desta classe está no tipo de catodo utilizado. Enquanto as primárias utilizam o metal lítio, do tipo Li(lítio)-MnO₂(óxido de manganês), as secundárias utilizam um material do tipo Li_xMA₂ sendo os mais utilizados LiNiO₂,

LiCoO_2 e LiMn_2O_4 como eletrodo negativo utiliza-se o grafite e como eletrólito, líquido orgânico constituído de solventes do tipo dimetoxietano, tetrahydrofuran e propilcarbonato e sais de lítio dissolvidos como perclorato de lítio, hexafluorarsenato de lítio e tetrafluorborato de lítio sendo que entre os eletrodos é colocado um separador de polietileno e polipropileno com espessura de 25 μm .

Atualmente, estas baterias estão sendo consideradas como opção para armazenamento de energia para os equipamentos portáteis eletrônicos, resultando no desenvolvimento de novos equipamentos com destaque na telefonia celular, computadores pessoais com monitores de cristais líquido e computadores de alta velocidade. Quando comparamos estas baterias com as atuais Ni – Cd, apresentam as seguintes vantagens:

- Densidade de energia 1,5 a 2,0 vezes maior
- Voltagem 3,0 vezes maior
- Longa vida na prateleira (10,0 anos)

Como desvantagens apresentam

- Eletroquímica complexa
- Envelhecimento precoce
- Custo elevado
- O metal lítio ser combustível em água, aumentando a preocupação com a segurança pelos consumidores.

1.3.2.5. - POLÍMERO DE ÍONS DE LÍTIO

Também conhecidas como do tipo Li-Polímero é diferenciada dos outros tipos de sistemas de bateria pelo tipo de eletrólito utilizado. O projeto inicial usava somente um polímero sólido seco assemelhando a uma película de filme não condutora de eletricidade com características de promover a troca de íons, substituindo os tradicionais separadores porosos umedecidos com o eletrólito.

Apresentam uma tecnologia moderna, entretanto, apresentam uma baixa condutividade quando operam em condições ambientais, limitando suas aplicações. Atualmente as pesquisas objetivam o desenvolvimento de eletrólitos de polímeros não alifáticos que adicionados a

catalisadores resulta um gel-polimérico melhorando seu desempenho. Estima-se que esta nova versão esteja disponível comercialmente para 2005. Atualmente sua aplicação é restrita apenas a telefonia móvel.

1.3.2.6. - CÁDMIO - NÍQUEL

A tecnologia das baterias de níquel-cádmio originou-se 1899, quando foi inventada por **WALDMAR JUNGNER**. Os materiais nesta época eram custosos comparados com os tipos de baterias existentes na época, sendo seu uso desestimulado. Em 1932 com o desenvolvimento do processo utilizando eletrodos porosos, sob os quais as matérias ativas são depositadas em placas perfuradas de ligas metálicas Fe – Ni denominadas de substratos. Esta técnica conduz ao aumento da área específica, favorecendo a superfície de contacto entre o eletrodo e eletrólito, favorecendo a cinética eletroquímica de reação na bateria. Em 1947 foi desenvolvida com êxito a bateria Ni-Cd selada com ênfase no aproveitamento dos gases gerados durante a reação química e segurança quanto à ventilação. Estes avanços conduziram ao desenvolvimento da moderna bateria que se mantém em uso até a presente data, sendo considerada a que apresenta o melhor desempenho quando operam sob condições rigorosas. Suas maiores vantagens são: menor custo e sua recarga mais rápida necessita de períodos breves; como desvantagem apresenta o efeito memória, minimizado através dos modernos carregadores, denominados de inteligentes.

Devido a sua elevada representatividade, com aproximadamente 70,0% do mercado mundial da classe das baterias recarregáveis, até o ano de 1990 não apresentaram concorrentes, sendo que em algumas áreas como iluminação emergencial e comunicação móvel, elas competiam com Pb-ácida. Como desvantagem apresentam problemas ambientais por incluírem em sua composição materiais tóxicos principalmente cádmio, e nesse sentido outros tipos de baterias passaram a ser desenvolvidas como opção em sua substituição, que são Níquel-Metal Hidreto e a Íon- Lítio. Estas novas baterias são aceitáveis em termos ambientais, e tecnicamente podem substituir as de Ni-Cd em muitas aplicações, mas o custo de sua produção ainda é elevado. Outro fator que deve ser levado em consideração é que a tecnologia das baterias de níquel-cádmio é bem conhecida enquanto os outros tipos são recentes necessitando de pesquisas para melhoria nos desempenhos e por isso ainda não conquistaram inteiramente a confiança dos

usuários, tomando as Níquel Cádmio como autênticas representantes mundiais desta classe de baterias.

São classificadas em duas categorias: **Industrial**, também denominada de **abertas** e as **Portáteis** conhecidas também como **seladas ou fechadas**, sendo que 80,0 % do consumo são do tipo portáteis. As aplicações industriais são evidenciadas como suprimento de energia em equipamentos considerados de alto desempenho (não podem falhar) na medicina, biomedicina, engenharia eletrônica, espacial, transportes aéreos e ferroviários, sistemas de sinalizações, partidas de motores, materiais bélicos aeronáuticos, mísseis, lançamento de foguetes aeroespaciais, equipamentos infravermelhos, radares, e também como suprimento de energia em situações emergenciais nas indústrias que operam em processo contínuo do tipo nucleares, térmicas e petroquímicas. Com relação às portáteis, de acordo com a sua forma geométrica classificam-se em cilíndricas e prismática (paralelepípedica); sua grande aplicação como fonte de energia é evidenciadas no crescente mercado dos equipamentos denominadas portáteis, principalmente nas áreas eletroeletrônica, robótica, e mecatrônica; entretanto, o destaque de sua aplicação é na comunicação móvel, em particular a telefonia celular.

Objetivando mostrar as variações existentes entre os materiais básicos constituintes das principais baterias e a comparação da performance entre elas foi elaborada a **Tabela 03**

TABELA 03 - Materiais básicos usados na constituição das variedades de baterias recarregáveis e comparação do desempenho entre elas

	Alcalina	PbÁcida	Ni – Cd	Ni –MH	Li – Ion	Li – Polim
Anodo	Haste de aço, revestida de Zn.	Pb	Cd	Liga metal hidreto	Li	Li
Catodo	MnO ₂	PbO	NiO	Ni	Li - X	Compósito
Eletrólito	KOH	H ₂ SO ₄	KOH	KOH	Sais em solvente orgânico	Polímero sólido
Invólucro externo	Aço	Plástico ou Metal	Aço Ni	Aço inox.	Aço	Aço
Ciclos de vida (80 % capacidade nominal)	50 (para 50%)	200 ^a , 200-300 ^b , 250-300	1000 ^b , 1500 ^{hi}	300-600, 600 ^a , 300-500 ^b , 500 ⁱ	500-1000, 1200 ^a , 500-1000 ^{hi}	200-1000, 300-500 ^h
Custo*	0,1 ^a	0,5 ^b	1,0 ^{hi}	1,20 ^a , 1,50 ⁱ	2,0 ^{hi}	2,0 ^h
Densidade de energia (Wh/L)	375	70, 80 ^a , 85 ^b	60-100, 90 ^a , 150 ^b	175 ^a , 180 ^b , 220, 260 ^c	200 ^a , 225 ^b , 260	10-350, 300 ^b

Continuação da tabela 03

Densidade de potência (W/L)	35	~400	220-360	475	400-500	> 350
Descarregamento próprio (% mês) a temperatura ambiente	0,3 ^h	5,0 ^h	20 ^h	30 ^h	10 ^h	~10 ^h
Energia específica (Wh/Kg)	150, 80 ^b	25 ^a , 3530-50 ^h	40 ^a , 40-60, 45 ^b , 45-80 ^h , 40-60 ⁱ	50 ^a , 55 ^b , 60, 55-70 ^d , 80 ^e , 60-120 ^h , 60-80 ⁱ	90 ^a , 55 ^b , 60, 55-70 ^d , 80 ^e , 100 ⁱ	100-200, 140 ^b , 100-130 ^h
Potência específica (W/Kg)	14	~200	140-220	130	200-250	> 200
Temperatura de operação °C (descarga)	0-65 ^h	-20-60 ^h (seladas)	-40-60 ^h	-20-60 ^h	-20-60	0-60
Tempo de carga rápida (h)	2-3 ^h	8-16 ^h	1,0 ^{bi}	2-4 ^{hi}	8-15 ^{hi}	2-4 ^h
Tolerância a sobrecarga	Alta ^h	Moderada ^h	Moderada ^{bi}	Baixa ^{bi}	Muito baixa ^{bi}	Baixa ^h
Uso comercial(Ano)	1992 ^h	1970 ^h	1950 ^{bi}	1990 ^{hi}	1991 ^{hi}	1999 ^h
Voltagem nominal (V)	1,5	2,0	1,25 ^h	1,25 ^h	3,6	3,0

- Os itens a, b, c, d, e, f, g, estão referenciadas em [LANKEY, R. L; (1998)]
- O item h esta referenciada em [BUCHMAN, I; (2001)]
- O item i esta referenciada em [ESPINOSA, D. C. R; (2000)]
- *Valores obtidos com referencia a bateria Cádmio-Níquel.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - HISTÓRICO DOS PROCESSOS DE RECICLAGEM

Com o crescimento Mundial do uso de pilhas e baterias, o problema tem se agravado com relação ao meio ambiente e a saúde humana e como as regulamentações são recentes, datadas do início dos anos de 1990, foram normatizadas através da coleta seletiva. Esta coleta iniciou na década de 1960-1970 na Suíça onde foi detectado um aumento excessivo no teor de mercúrio nas emissões gasosas provenientes dos incineradores de lixo, alertando os pesquisadores e ambientalistas. Estes estudos concluíram que a fonte causadora deste excesso era principalmente o descarte de pilhas e baterias realizadas pelos consumidores que as dispunham nos depósitos de lixos Municipais, e como naquela época a quase totalidade das pilhas e baterias domésticas disponíveis no mercado eram de Zn-C, que apresentavam em sua composição o metal mercúrio com um teor de 1,0%, o problema foi detectado e, emergencialmente a Suíça regulamentou três medidas básicas [FAHRNI, H. P; 1995] iniciando a coleta seletiva e discriminadas como :

- Aperfeiçoamento de tecnologia para melhoria no tratamento do fluxo gasoso proveniente dos incineradores Municipais
- Incentivo à redução nos teores de Hg na fabricação das pilhas e baterias domésticas de Zn-C
- Início da a coleta seletiva das baterias e pilhas descartadas nos depósitos Municipais pela população

No início dos anos de 1980, a Alemanha associada à Suíça, enfocou para a Comunidade Européia: “*O Problema Baterias*”, não de uma maneira generalizada, mas especificamente para

pilhas e baterias de óxido de mercúrio, [GENEST, W; 1995] resultando deste documento um comprometimento entre os fabricantes, importadores e distribuidores, cujos principais objetivos foram:

- Promover redução na fabricação, e incentivar a sua substituição por novas menos tóxicas
- Promover a coleta seletiva das baterias descartadas com colaboração dos fabricantes e distribuidores
- Informar aos Órgãos Oficiais da EC (European Community) – Comunidade Européia dados com relação à produção, importação e quantidades coletadas desse tipo de pilha e bateria

Em 1991 o Conselho Econômico da Comunidade Européia, adotou uma regulamentação específica denominada de EC 91-157, no sentido de padronizar para os Países Membros com relação à disponibilidade, descarte e reciclagem de baterias e acumuladores contendo materiais tóxicos intitulada: *“EC-DIRECTIVE on BATTERIES and ACUMULATORS CONTAINING DANGEROUS SUBSTANCE”*, sendo estas normas desenvolvidas somente para três tipos de pilhas e baterias consideradas as mais tóxicas para a saúde humana na época e contaminante para o meio ambiente [GENEST, W; 1995] classificadas como:

- Buttons contendo mercúrio
- Cádmio-Níquel
- Chumbo-Ácida

A importância desta regulamentação foi evidenciada em três itens fundamentais

1. **Fixou os limites permissíveis para essas classes de baterias e pilhas, com relação aos metais Hg, Cd e Pb limitados como:**
 - Limite máximo permissível para as pilhas e baterias que contenham Mercúrio em 0,025%
 - Limite máximo permissível para as pilhas e baterias que contenham Cádmio em 0,025%
 - Limite máximo permissível para as pilhas e baterias que contenham Chumbo em 0,025%
2. **Proibição da comercialização desses tipos de baterias para uso doméstico com teores superiores aos limites máximos toleráveis podendo ser descartadas se estiverem dentro dos limites**
3. **As pilhas e baterias que apresentarem teores superiores aos fixados deverão ser rotuladas, contendo informações quanto ao teor do metal pesado existente em sua**

constituição, os equipamentos que podem ser utilizados, recomendações quanto à coleta seletiva e reciclagem.

Até a presente data, a EC 91-157, está em vigor embora tenham surgido resoluções complementares como a EC 93-86, que desestimula o uso na Europa de pilhas e baterias pela troca por eletricidade, e também sobre a obrigatoriedade de responsabilidade dos fabricantes de pilhas e baterias quanto ao recolhimento e disposição final. Sendo a pioneira enfocando o descarte destes materiais tóxicos, a EC 91-157 serviu como documento base para elaborações de leis, normas e resoluções semelhantes adequada a vários Países isoladamente ou grupo de Países. Atualmente existe uma mobilização no intuito de minimizar o impacto ambiental enfocando sempre a sustentabilidade mundial com relação ao descarte de pilhas e baterias, objetivando a redução deste material através de:

- Coletas seletivas
- Redução ou eliminação de metais pesados em sua composição química
- Substituição das baterias e pilhas antigas por novas, com tecnologia mais avançada apresentando uma vida útil maior, melhor eficiência, baixa manutenção, facilidade de reutilização e de reciclagem.

. Entre os Países que dispõem de uma legislação específica destacamos: Taiwan, Noruega, Alemanha, Inglaterra, Dinamarca, Áustria, Estados Unidos e Comunidade Européia em geral [OLIVEIRA, D. C; 2002] .

2.2 – SITUAÇÃO BRASILEIRA COM RELAÇÃO À RECICLAGEM DE PILHA E BATERIAS

O aumento da produção de resíduos sólidos representa hoje, um dos graves problemas ambientais. O crescimento acelerado das cidades, nas quais, grande parte da população vive, o aumento do consumo e as mudanças na composição dos materiais justificam a preocupação das administrações públicas. O resíduo sólido é produzido, sobretudo nas áreas urbanas onde se

concentram os maiores contingentes de pessoas e se desenvolvem predominantemente atividades de transformação dos produtos que vem da área rural e ainda onde se efetiva o consumo.

Como resíduo sólido, ou simplesmente “lixo”, considera-se todo e qualquer material sólido proveniente das atividades diárias do homem em sociedade, cujo produtor ou proprietário não o considere com valor suficiente para conservá-lo [CARVALHO, S.M. L; 2003] As origens dos resíduos sólidos podem ser diversas: industrial, doméstica, hospitalar comercial, agrícola entre outras

2.2.1 – GERENCIAMENTO DE PILHAS E BATERIAS

Defini-se gerenciamento como escolha de alternativas em situações que envolvem múltiplas opções. O gerenciamento de pilhas e baterias usadas é uma atividade complexa considerando os impactos negativos causados ao meio ambiente pelo descarte inadequado destes materiais. Composto de uma diversidade de materiais e substancias, no Brasil, estes resíduos sólidos são classificados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, Norma NBR-10004 (ABNT,1987) quanto ao seu potencial de periculosidade e efeitos sobre os seres humanos e o ambiente. De acordo com esta norma, o resíduo sólido pode ser classificado em função do seu potencial perigoso em: *Classe I* (material perigoso); *Classe II* (material não inerte); *Classe III* (material inerte)

Estima-se no Brasil um consumo de 900 milhões de unidades anuais de pilhas e baterias domésticas, onde 80 % são pilhas secas (Zn-C) e 20% são alcalinas e 170 milhões de baterias que são descartadas aleatoriamente pelos usuários, acrescidas de 11 milhões de toneladas anuais de baterias descartáveis de telefonia celular [LIANA JOHN, (2001)]. Porém outros tipos não quantificados entram no País através da importação de equipamentos eletrônicos e eletroportáteis, além de pilhas tipo “buttons” que são substituídas diariamente por micro empresas (incluindo os camelôs) em portáteis do tipo relógio, calculadora, máquina fotográfica e outros. O Estado Brasileiro que mais contribui é São Paulo com 200 milhões de unidades de pilhas doméstica acrescida de 12 milhões de baterias descartáveis anuais, e em segundo, o Estado do Rio de Janeiro com um total de 90 milhões de unidades anuais

Preocupado com o impacto causado ao meio ambiente pelo descarte inadequado deste resíduo, o **Conselho Nacional de Meio Ambiente (Conama)**, **Órgão Oficial Brasileiro que dispõem sobre Política Nacional de Meio Ambiente** com representação do Governo Federal, Sociedade Civil e a Indústria elaboraram a Resolução **Conama nº 257**, aprovada em junho de 1999, entrando em vigor através da sua publicação no Diário Oficial da União em 22 (vinte e dois) de junho de 2000, disciplinando o descarte, gerenciamento ambientalmente adequado de pilhas e baterias usadas, no que diz respeito à coleta, reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final, além de estabelecer as porcentagens limite na composição química para pilhas e baterias contendo os metais Hg, Cd e Pb, sendo os limites máximos fixados como 0,01% Hg, 0,015% Cd e 0,20% de Pb

O Brasil, talvez pela Resolução ser recente, ainda não dispõe de uma política educacional para o seu descarte com exceção da bateria Pb-ácida, talvez devido o País não ser auto suficiente em chumbo. A demanda interna poderia ser suprida com a importação da matéria prima ou através de empresas de reciclagem, também denominadas de secundaristas [ESPINOSA, D. C. R; 2002] e havia no País uma capacidade instalada na metalurgia secundarista de chumbo, compatível com a demanda interna, entretanto com a participação do Brasil como País integrante na Convenção da Basileia em 1997, as importações das baterias Pb – ácida ficaram impedidas por serem considerados resíduos perigosos tóxicos com elevada concentração deste metal, e consequentemente houve oscilações no mercado pela falta de oferta de matéria prima comparada com a demanda e a capacidade instalada, fazendo com que as baterias descartadas apresentem um valor agregado representado na troca por novas semelhantes. .

Com relação às baterias de telefonia celular, a resolução **Conama nº 257**, disciplina que deverão ser devolvidas depois de sua vida útil aos respectivos revendedores para repasse aos fabricantes e importadores que deverão dar um destino adequado a esses materiais, e atualmente está começando a serem quantificadas, não havendo dados confiáveis desta devolução pelos usuários até presente data.

2.3 – PRINCIPAIS PROCESSOS DE RECICLAGEM DE PILHAS E BATERIAS

Classificadas como resíduos perigosos, compostos de metais pesados altamente tóxicos e não biodegradáveis torna-se necessário para promover a reciclagem o conhecimento de sua composição, e infelizmente, não existe uma correlação entre o tamanho ou formato das pilhas e sua composição. A viabilidade para o desenvolvimento de um processo para reciclagem, depende da complexibilidade dos constituintes nas pilhas e baterias, e os compostos resultantes após sua vida útil. Como na maioria dos sistemas de baterias, os produtos resultantes são os óxidos dos vários metais, e de acordo com a facilidade de redução ao metal pode-se, a princípio, definir a escolha da rota hidrometalúrgica ou pirometalúrgica. A Tabela 04 relaciona os principais óxidos dos metais resultantes após o descarte, e as respectivas faixas de energia livre de formação, sendo que os processos térmicos permitem a destilação de metais que apresentam baixos pontos de ebulição, como o cádmio e os principais processos atuais para reciclagem das baterias cádmio – níquel são realizados na FRANÇA (SNAM-SAVAM), e SUÉCIA (SAB-NIFE) e em ambos o cádmio é destilado a 850 – 900 ° C, apresentando uma tecnologia para fornos fechados, exigindo um rigoroso controle de particulados gasosos elevando o custo do processo.

Outro fator relevante que se faz necessário para a opção da rota escolhida, é o meio ambiente principalmente com relação ao cádmio. Sendo considerado um metal cancerígeno é mais agressivo quando no estado gasoso; no estado sólido é acumulativo no solo afetando diretamente a cadeia alimentar; no estado líquido é menos tóxico, pois seus sais são pouco solúveis em meio aquoso necessitando de um RIMA (Relatório de Impacto e Meio Ambiente) bem especificado, detalhando a rota e o processo definido

TABELA 04 - Viabilidade da escolha do processo pirometalúrgico com relação à energia livre de formação de óxidos

Óxido	Energia livre de Formação	Redução por Pirometalurgia
Pb, Ni, Co ,Cd e Fe	< -200,0 KJ / mol	Facilidade de redução
Zn , Mn	-300,0 e – 400,0 KJ / mol	Moderada facilidade de redução
V ,Cr,Ti , Zr ,Li e terras raras	> - 400,0 KJ / mol	Dificuldade de redução

A rota hidrometalúrgica para recuperação das baterias níquel- cádmio tem sido estudada nos Países

- SUÉCIA – processo NIFE
- INGLATERRA – processo HARWELL
- HOLANDA – processo TNO

São baseados nas operações de lixiviação, extração por solvente, precipitação e eletrodeposição dos metais, sendo que nenhum destes estão industrialmente desenvolvidos, e tem sido uma alternativa técnica, e discutível quanto a viabilidade econômica.

Em diferentes Centros de Pesquisa e Academia Universitárias têm sido realizadas pesquisas de modo a desenvolver processos para reciclagem de pilhas e baterias usadas ou, em alguns casos tratá-las para uma disposição segura sendo que alguns destes processos são específicos para reciclagem de pilhas; outras vezes as pilhas são recicladas juntamente com outros materiais. Os principais processos existentes em operação para reciclagem de pilhas e baterias , estão relacionados na **Tabela 05**

TABELA 05 - Principais processos existentes para reciclagem de pilhas e baterias

Processo	País	Rota	Aplicação	Observação
Sumitomo¹	Japão	Pirometalúrgica	-Todos os tipos de pilhas e baterias, com exceção da Ni-Cd	Bastante eficiente,mas com um custo de investimento elevadíssimo ²
Recytec¹	Suíça	Minerometalúrgica -Pirometalúrgica -Hidrometalúrgica	-Todos os tipos de pilhas e Baterias com exceção Ni-Cd -Lâmpadas fluorescentes -Tubos que contenham Hg	Apresenta custos de investimentos inferiores ao Sumitomo , mas com maiores custos de operação ²
Atech¹		Minerometalúrgica	-Todos os tipos de pilhas e baterias	Apresenta custos inferiores ao Sumitomo e Recytec²
Snam Savan¹	França	Pirometalúrgica	-Baterias e pilhas de Ni-Cd	Opera a 22 anos, com um rigoroso controle de poeiras finas de particulados onerando o processo
Sab Nife¹	Suécia	Pirometalúrgica	-Baterias e pilhas de Ni-Cd	
Inmetco¹	USA	Pirometalúrgica	-Recuperação de poeiras metálicas provenientes de fornos elétricos. -Resíduos metálicos provenientes de outros processos. -As pilhas e baterias de Ni-Cd, enquadram neste tipo de resíduo	O processo foi desenvolvido para recuperação de poeiras metálicas provenientes de fornos elétricos
Waelz¹		Pirometalúrgica	-Recuperação de poeiras metálicas provenientes de fornos rotativos	O processo opera em fornos rotativos ² , sendo possível a recuperação dos metais Zn , Pb e Cd

Continuação da TABELA 05

Batenus ¹	Alema nha	Minerometalúrgica Hidrometalúrgica	Todas as pilhas e baterias	Utiliza operações hidrometalúrgicas, após beneficiamento físico. O processo recupera Zn, Cu, Cd , Ni, carbonato de manganês e uma mistura de óxido de manganês e carbono. ²
Vars ²	Japão	Pirometalúrgica	Alcalinas	Tem como base a recuperação de um determinado material específico através da evaporação a vácuo. O processo demonstrou ser viável para o zinco ²
Accurec ³	Alema -nha	Pirometalúrgica	Todas as pilhas e baterias	Opera separadamente para as Ni – Cd ³
TNO ³	Holan- da	Minerometalúrgica Hidrometalúrgica	Pilhas Zn – C Pilhas alcalinas Baterias Ni – Cd	A rota para pilhas nunca foi implementada comercialmente ³

1-referenciada em [NEOAMBIENTAL; 2000] e [TENÓRIO,J. A. S; . 2000]

2-referenciada em [OLIVEIRA, D. C; 2002]

3- referenciada em [ESPINOSA, A. D. C. R;2002]

Outros processos existentes mostrado na **Tabela 06** são referenciados em bibliografias, estando, atualmente, operando com baixa taxa de reciclagem ou ainda em desenvolvimento

TABELA 06 - Processos de reciclagem de pilhas e baterias operando atualmente com baixa taxa de reciclagem ou ainda em desenvolvimento

Processo	País	Ano	Capacidade	Aplicação	Rota
Wimmins ¹	Suíça	1994	3.000 ton/ano	-Pilhas e baterias secas	Pirometalurgia -Pirólise -Fusão -Condensação
Batenus ^{2,3}	Alemanha	1996	7.000 t	-Zn-C -Alcalinas - Lítio -Ni-Cd	Hidrometalurgia -Lixiviação -Extração p/solv. -Troca iônica -Eletrólise
Pecos ⁴	USA	1993	1,0 t	-Zn-C, -Pb-Ácida, -Ni-Cd -Ni-MH -Ag-óxido	Pirometalurgia -Pirólise -Redução

1-referenciada em [BURRI, R; (1995)]

2-referenciada em [FROHLICH, S; SEWING, D; 1995 (1995)]

3-referenciada em [LANKEY, R. L; (1998)]

4--referenciada em [MEADOR, W. R; (1995)]

Os processos de reciclagem de pilhas e baterias de Níquel-Cádmio, nem sempre se apresentam economicamente favorável, devido a flutuações do preço do cádmio no mercado mundial, ainda assim se estudam alternativas para a reciclagem visando melhorias nos processos existentes ou desenvolvimentos de novos, e os produtos obtidos na reciclagem com pureza superior a 99,0% se destinam a:

- Cádmio
 - 72 % destinado à fabricação de baterias e pilhas
 - 13 % destinado a indústria de pigmentos
 - 8 % destinado a indústria de revestimentos metálicos
 - 6 % destinado a indústria de estabilizadores para plásticos

1,0% outras aplicações (ligas metálicas)

- Níquel

47 % destinado à fabricação de aço inoxidável e ligas de aço

34 % destinado à fabricação de ligas de não ferrosos e super ligas

13 % destinado a indústria de revestimentos

6 % Outras aplicações (pilhas e baterias)

2.4 – BATERIAS RECARREGÁVEIS DE CÁDMIO – NÍQUEL FECHADAS.

Em 1932 com o desenvolvimento dos eletrodos porosos, as baterias modernas fechadas de Ni-Cd contendo eletrodos sintetizados passaram a ser comercializadas em 1947. Estes eletrodos apresentam vantagens de espessuras reduzidas, alta condutividade elétrica, porosidade e área específica elevada. São de forma espiral bobinados sobre placas perfuradas, as quais são impregnadas com as matérias ativas e sinterizada. O processo de fabricação envolve etapas de secagem, precipitação em soluções alcalinas, lavagem e sinterização sendo as operações repetidas até a obtenção das composições desejadas das massas ativas sobre os respectivos substratos.

As baterias utilizadas em telefonia celular são do tipo fechadas de forma cilíndricas, sendo o conjunto de quatro baterias inseridas dentro de uma cápsula de plástico. São fundamentadas na reversibilidade de reação pela passagem de corrente elétrica no sistema durante o ciclo carga-descarga. O eletrodo do metal cádmio durante a fase de descarga se oxida a hidróxido de cádmio Cd(OH)_2 pela combinação de seus íons liberando dois elétrons e o óxido hidróxido de níquel NiO(OH) é reduzido para hidróxido de níquel Ni(OH)_2 . Durante a fase de carga o fenômeno se inverte devido à passagem de corrente elétrica havendo uma reversão simultânea entre os eletrodos mostrados na Tabela 07. O enfoque eletroquímico envolvendo o ciclo carga-descarga esta detalhada simplificada como: [ESPINOSA, D. C. R; 2002,]

TABELA 07 – Conversão dos eletrodos durante os ciclos para baterias Ni-Cd

- Sob condição de descarga

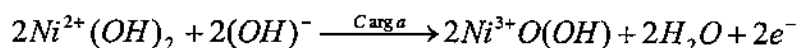
Eletrodos	Descarga
Eletrodo Positivo (catodo)	$Ni^{+3}O(OH) \longrightarrow Ni^{+2}(OH)_2$
Eletrodo Negativo (anodo)	$Cd^0 \longrightarrow Cd^{+2}(OH)_2$

- Sob condição de carga

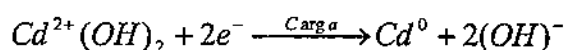
Eletrodos	Carga
Eletrodo Positivo (catodo)	$Cd^{+2}(OH)_2 \longrightarrow Cd^0$
Eletrodo Negativo (anodo)	$Ni^{+2}(OH)_2 \longrightarrow Ni^{+3}O(OH)$

Sob condição de carregamento

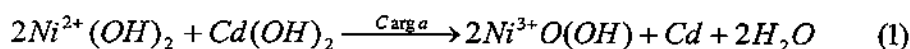
Para o eletrodo negativo:



Para o eletrodo positivo:

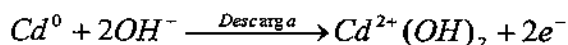


E a reação global sob esta condição pode ser representada como:

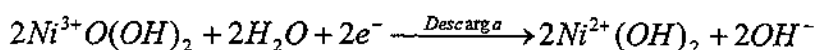


Sob condição de descarregamento

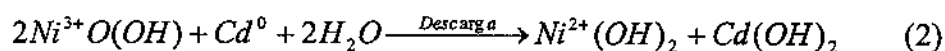
Para o eletrodo negativo:



Para o eletrodo positivo:



E a reação global sob esta condição pode ser representada como:



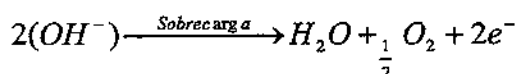
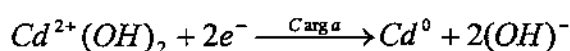
Para o ciclo das baterias Ni-Cd e analisando as equações 1 e 2 verificamos que:

1. A massa ativa de Ni^{+3} do eletrodo sob forma de óxido hidróxido de níquel na condição de descarregamento é reduzida para Ni^{+2} sob a forma de hidróxido de níquel, e sob condição de carregamento o hidróxido de níquel é oxidado a óxido hidróxido de níquel.
2. A massa ativa do metal cádmio sob condição de descarregamento é oxidada a Cd^{+2} sob forma de hidróxido de cádmio, e sob condição de carregamento o hidróxido de cádmio é reduzida ao metal cádmio
3. A formação de água proveniente da solução do eletrólito (KOH-30 %) na fase de carregamento, é consumida na fase de descarregamento.
4. Os materiais ativos são insolúveis no eletrólito KOH e este não participa da reação

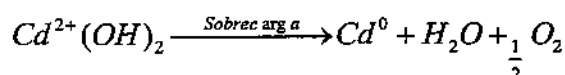
2.4.1– SOBRECARGA

Sobrecarga (overcharged) é o fenômeno que ocorre quando as baterias recarregáveis de Ni-Cd estão sob a condição severa de carregamento, [CROMPTON, T. R; 1995] e sob esta condição as reações nos eletrodos positivos e negativos são modificadas devido à geração dos gases oxigênio e hidrogênio representadas como

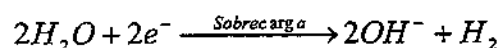
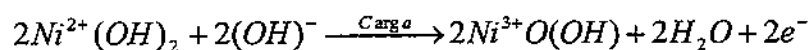
Para o eletrodo positivo



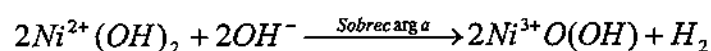
E a reação global pode ser representada como:



Para o eletrodo negativo



E a reação global pode ser representada como:



Para as baterias de Ni-Cd recarregáveis abertas, com aplicações industriais, também denominadas de “vented batteries” os gases oxigênio e hidrogênio formados são eliminados através de aberturas de ventilação e necessitam de um controle interno através de válvulas de pressão com relação à composição da mistura formada no sentido de evitar explosão. As baterias recarregáveis do tipo fechadas, utilizadas em telefonia celular, são protegidas contra a sobrecarga apresentando modificações na massa ativa de modo que somente o gás oxigênio é gerado, evitando a formação do gás hidrogênio apresentando um excesso de hidróxido de cádmio, denominado de reserva de carga, suprimento de carga ou super dimensionamento do eletrodo, assegurando que o eletrodo negativo seja parcialmente carregado quando o positivo é totalmente descarregado [KIEHNE, H. A; 1989]. E sob condição de carregamento, o eletrodo positivo alcança a carga total, primeiro iniciando a geração de oxigênio, e como eletrodo negativo de cádmio não alcançou a carga total, o hidrogênio não é gerado.

Outra maneira de se evitar a formação do gás hidrogênio é a adição de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ no eletrodo positivo, assim ao invés da formação do hidrogênio, ocorreria a reação

$\text{Cd}^{2+}(\text{OH})_2 + 2e^- \xrightarrow{\text{Carga}} \text{Cd}^0 + 2(\text{OH})^-$, e o resultado líquido no processo de sobrecarga é a evolução do oxigênio no eletrodo positivo, seguido da difusão do mesmo, facilitada pela utilização de eletrodos e separadores com elevada porosidade e limitada pela quantidade de água no eletrólito, ocorrendo a oxidação do cádmio no eletrodo negativo. [ESPINOSA, D. C. R; 2002]

Estas baterias foram projetadas de modo que o gás formado no eletrodo positivo, alcance a superfície do cádmio metálico do eletrodo negativo e reaga rapidamente oxidando o cádmio e reduzindo o gás oxigênio. Esta reação é exotérmica gerando calor no interior das baterias, daí as baterias fechadas apresentarem diafragmas (orifícios) de escape para gases

2.4.2– EFEITO MEMÓRIA

É um fenômeno característico das baterias recarregáveis fechadas de cádmio-níquel utilizadas em telefonia celular que ocorre quando a bateria é recarregada antes de ter a sua carga

totalmente consumida. O efeito memória faz com que a bateria passe a considerar somente como carga total, apenas a quantidade de carga que foi adicionada, exigindo cargas freqüentes, e conseqüentemente reduzindo o tempo de vida útil da bateria. Este efeito atualmente está sendo superado através do desenvolvimento de carregadores denominados de inteligentes

Os principais componentes das baterias cilíndricas utilizadas em telefonia celular são: eletrodos, eletrólito, separador e invólucro externo. Os eletrodos são sinterizados, bobinados a partir do núcleo da bateria e sob condição de *descarga* o eletrodo positivo é constituído de uma placa metálica de ferro-níquel de espessura fina perfuradas denominada de substrato catódico impregnada com partículas finas de hidróxido de níquel, sendo o conjunto aquecido em atmosfera inerte até a aglomeração dessas partículas; outros metais devem estar presentes em baixas concentrações como hidróxido de cobalto e cádmio. O eletrodo negativo, é constituído de uma pasta eletrolítica, de uma mistura do material ativo do metal cádmio, óxido de cádmio e hidróxido de cádmio pressionado sobre uma membrana porosa e sinterizado sobre uma placa metálica perfurada de ferro-níquel denominada de substrato anódico [ESPINOSA, D. C. R; 2002,], [BERNARD, M. C; et al; 1996]. O separador constituído de material poroso denominado de algodão sintético polimérico ou de polipropileno, é disposto entre os eletrodos bobinados atuando como isolante elétrico e favorecendo a difusão iônica. O eletrólito é composto de uma solução líquida de 30,0 % de hidróxido de potássio, com adição de íon de lítio em baixas concentrações e o invólucro externo também denominado de “copo externo” é de liga metálica de níquel.

O desenho de uma típica bateria recarregável fechada de Ni – Cd utilizada em telefonia celular é ilustrada na **Figura 01**, sob condição de descarga.

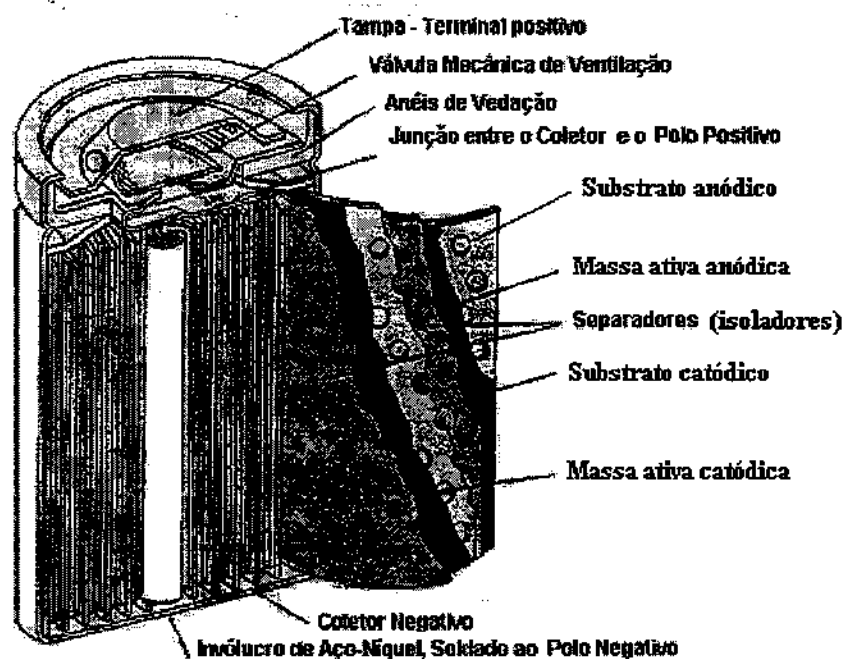


FIGURA 01 - Corte de secção de uma típica bateria fechada de Ni-Cd utilizada em telefonia celular

2.4.3 ESTUDO INDIVIDUAL DAS FASES DO ELETRODO DE NÍQUEL NO CICLO CARGA / DESCARGA

A reação global e as respectivas transformações de fases durante o ciclo carga –descarga pode ser interpretado através do diagrama de Bode's [SINGH, D; 1998] ilustrado na **Figura 02** onde fases transitórias da massa ativa do eletrodo de níquel são discriminadas bem como a cristalinidade destes materiais associada com as reações eletroquímicas

β - $Ni(OH)_2$: É caracterizado por apresentar uma estrutura hexagonal dispondo de um átomo de níquel, dois átomos de oxigênio e dois átomos de hidrogênio por célula unitária, apresentando um estado de valência +2 e apresentando os parâmetros na rede cristalina

A_o- Distância entre Ni-Ni; 3,12 Å°

B_o- Distância entre duas faces NiO₂-NiO₂; 4,60 Å°

β -*NiO(OH)* : É formada sobre condição normal de carregamento sendo esta fase formada associada à remoção de um próton (hidrogênio), ocorrendo uma expansão no espaçamento da intercamada devido à repulsão do oxigênio nas camadas de NiO_2 . Este fenômeno também é acompanhado de uma contração no espaçamento interplanar das ligações Ni-Ni ocorrendo então uma redução no volume da célula unitária da ordem de 15,0 % sendo os parâmetros da rede (A_0) e (B_0) modificados para $2,81 \text{ \AA}$ e $4,60 \text{ \AA}$

γ -*NiO(OH)* : A formação da fase γ -*NiO(OH)*, também denominada de fase metal alcalina de níquel é formada quando a fase β -*NiO(OH)*, está em condições de sobrecarga também denominada de condição drástica de carregamento (velocidade elevada de carga com concentrações altas do eletrólito). Um aumento de 44 % em volume é ocasionado resultante da formação desta fase, devido às camadas NiO_2 , se tornarem intercaladas com água e íons metálicos existente no eletrólito como o potássio e lítio, embora este fenômeno ainda esteja sendo discutido; entretanto, justifica-se que esta expansão é devida ao aumento no espaçamento interplanar pela repulsão entre o NiO_2 , quando o próton ou átomo de hidrogênio são removidos durante o carregamento sendo os parâmetros da rede (A_0) e (B_0) modificados para $2,82 \text{ \AA}$ e $6,90 \text{ \AA}$

α -*Ni(OH)₂* : A fase α -*Ni(OH)₂*, somente é formada devido ao descarregamento do γ - *NiO(OH)*, ocorre com um aumento de volume de 39,0 % . É uma fase instável principalmente na presença de água e metais alcalinos, e rapidamente se converte em β -*Ni(OH)₂*: tendo o espaçamento da intercamada contraído quando ocorre esta conversão, e fraturas no eletrodo ocorrem durante este processo sendo os parâmetros da rede (A_0) e (B_0) modificados para $3,08 \text{ \AA}$ e entre $7,6 \text{ a } 8,5 \text{ \AA}$

A reação global de transformação de fases que ocorrem durante o ciclo de carga – descarga, envolvem variações drásticas de volume, ocorrendo o fenômeno denominado de “swelling”, afetando consideravelmente o eletrodo de níquel principalmente durante a transformação da fase β -*NiO(OH)* para a fase γ -*NiO(OH)*, ocasionado uma expansão de 44,0 %, na célula unitária onde a espessura do eletrodo de níquel é acrescida de 34,0 % para um ciclo de 350 X. Ocasiona uma redução no espaçamento intereletrodo, provocando um abaixamento na sua resistência interna,

reduzindo a eficiência da célula. O aumento na área específica é observada no eletrodo de níquel pois o “swelling” introduz micro trincas no material interno, havendo, conseqüentemente, aumento na porosidade do mesmo, favorecendo a absorção do eletrólito que se esgota, e ocasionando uma não uniformidade na distribuição da corrente, inclusive podendo ocorrer a deterioração da bateria.

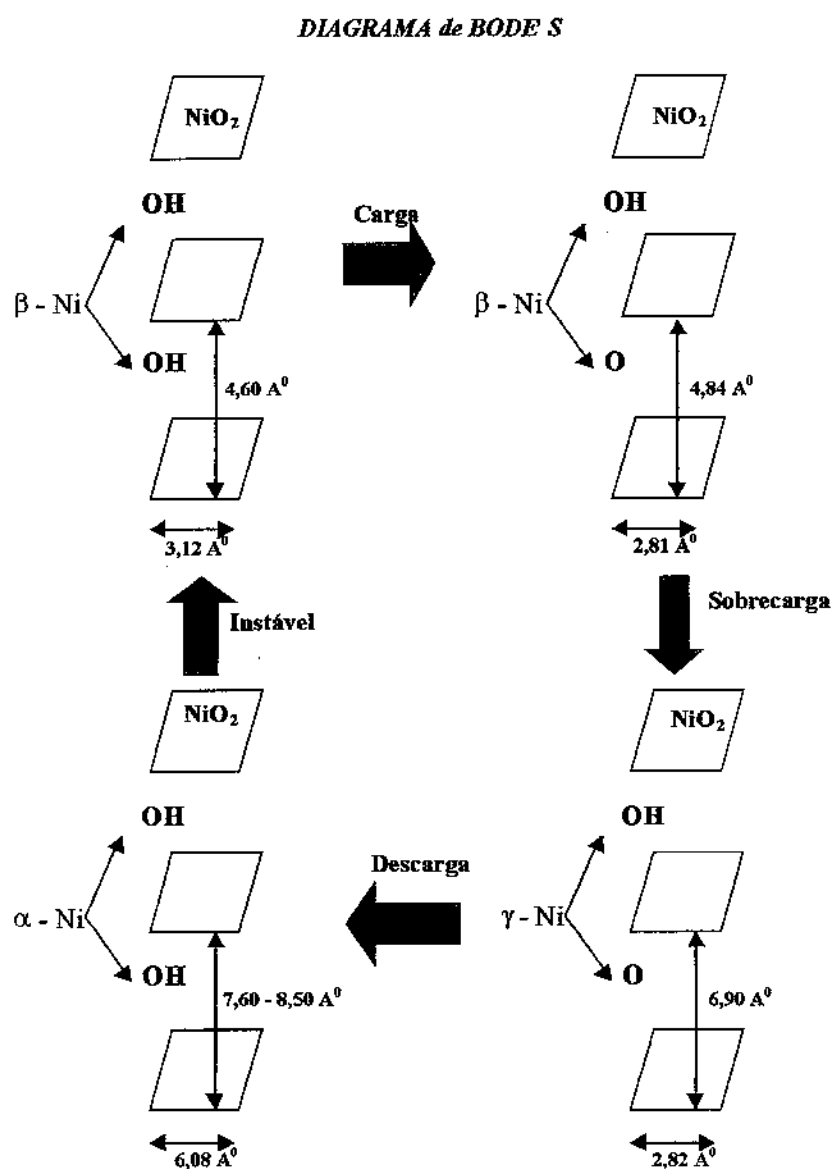


FIGURA 02
Diagrama de Bode's

As baterias Ni-Cd utilizadas em telefonia celular são protegidas contra a sobrecarga, e logicamente contra a sobredescarga podendo o diagrama de Bodes simplificado ser ilustrado na **Figura03**

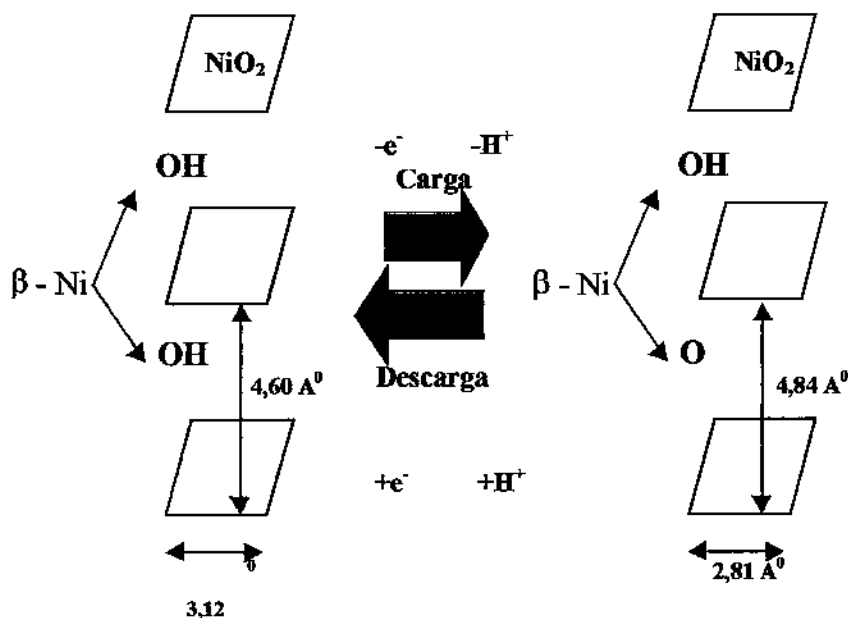


FIGURA 03

Diagrama de Bode's simplificado aplicado para baterias fechadas de Ni-Cd

A adição de íons metálicos como cobalto e cádmio na massa ativa dos eletrodos de níquel, tem grande influência no comportamento eletroquímico deste eletrodo, devido a baixa condutividade eletrônica do β -NiO(OH) ocasionada pela baixa cristalinidade deste cristal, necessita incorporar materiais ativos dentro da matrix condutora. O cobalto sob forma de óxido ou hidróxido ao ser introduzido dentro do cristal de β -NiO(OH) ocasiona um desbalanceamento de carga, favorecendo a formação de vacâncias de prótons, favorecendo o ciclo para as baterias utilizadas em telefonia celular. [JAYSHREE, R. S; KAMALATH, P. V; SUBBANNA, G. N; 2000]

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E METÓDOS

3.1 - ESCOLHA PELA ROTA HIDROMETALÚRGICA

Trezentas cápsulas plásticas correspondendo a 48,6 Kg de baterias de cádmio-níquel fechadas consideradas como descarte proveniente de telefonia celular, foram gentilmente cedidas à **Universidade Estadual de Campinas (FEM – DEMA)** pela empresa **MOTOROLA INDUSTRIAL LTDA**, localizada na rodovia SP 340, Km 128 na cidade de Jaguariúna distante cerca de 30,0 Km da cidade de Campinas (São Paulo), e objetivando recuperar os metais Fe, Ni e Cd sob as formas de hidróxido, sulfato duplo de níquel e amônio hexahidratado e cádmio metálico, destas baterias, foi elaborado os fluxogramas do processo proposto constante de operações físicas ilustradas na **Figura 04** e químicas na **Figura 05**

A opção pela rota hidrometalúrgica envolvendo as operações de lixiviação, precipitação e eletrodeposição em substituição a rota pirometalúrgica, baseou-se nos seguintes enfoques:

- **Produto final**
Propicia a obtenção dos metais com elevada pureza
- **Consumo de energia**
Exige menor consumo de energia
- **Aspecto ambiental e custo**

Menos agressiva ao meio ambiente, devido os efluentes líquidos serem mais fáceis de controlar e monitorar do que as emissões gasosas que exigem um rigoroso controle, elevando consideravelmente o custo global do processo.

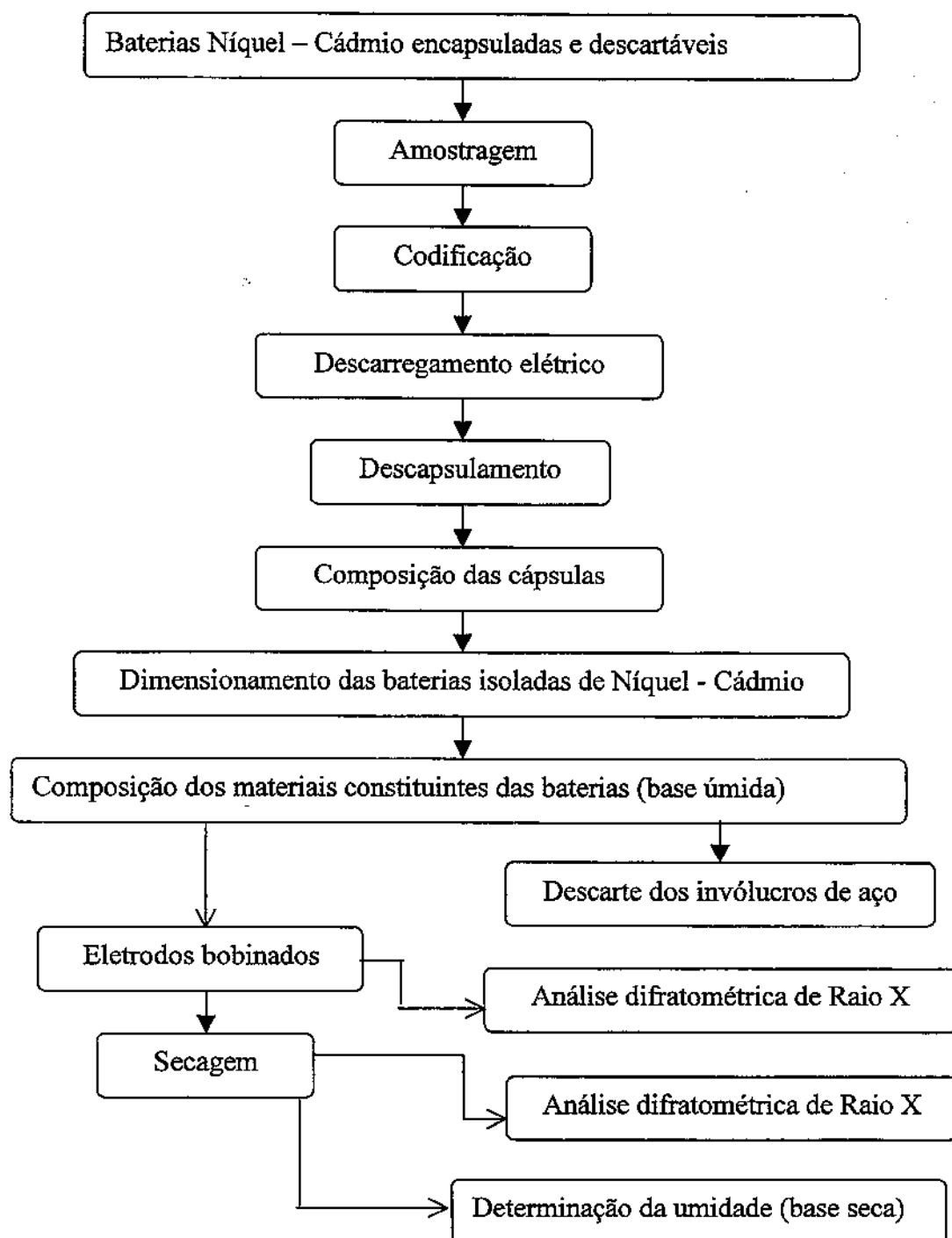


Figura 04 Fluxograma das etapas físicas para o processo proposto

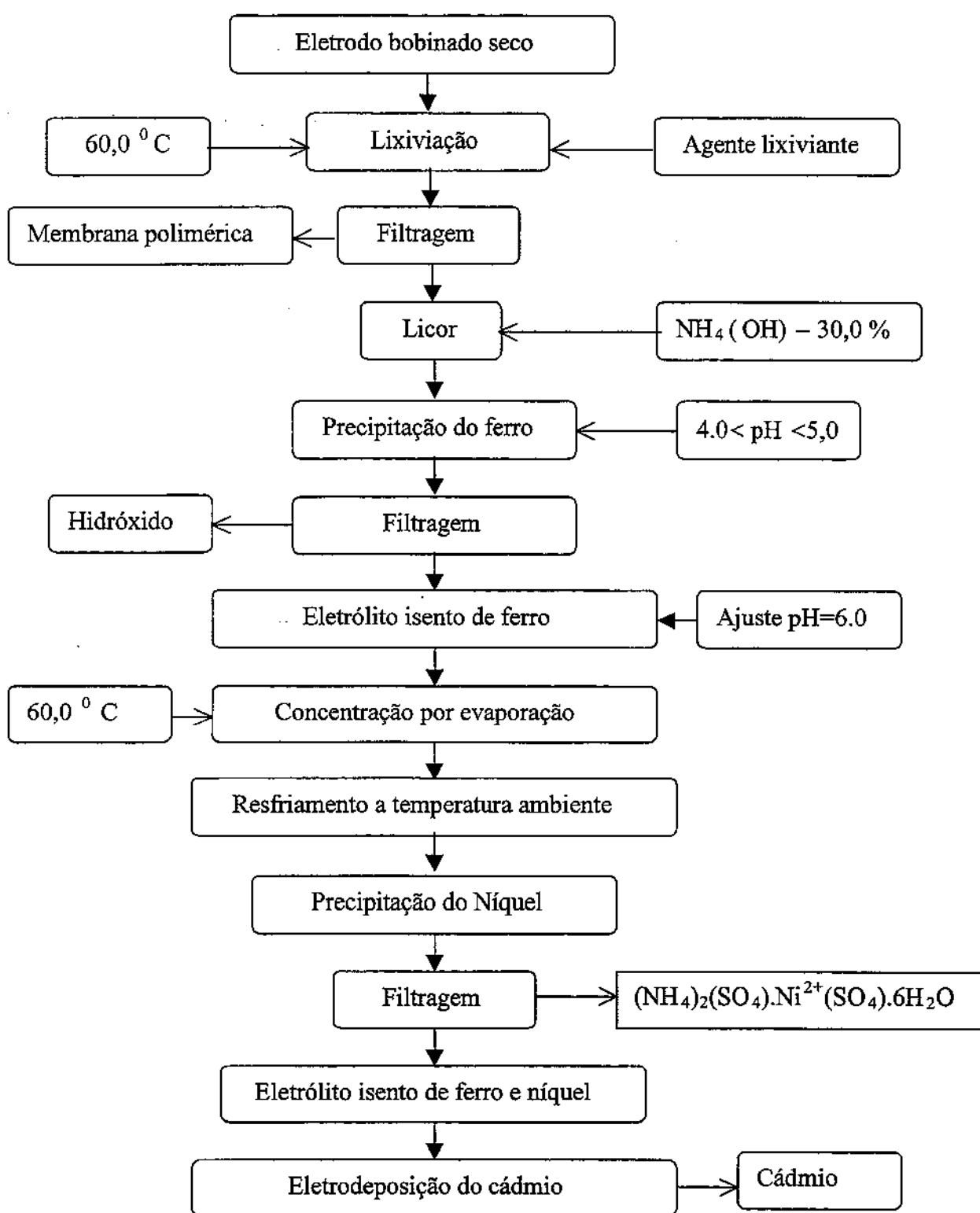


Figura 05 Fluxograma das etapas químicas para o processo proposto.

3.2 - DESCRIÇÃO DAS OPERAÇÕES FÍSICAS DO PROCESSO PROPOSTO

3.2 1-AMOSTRAGEM

Inicialmente das 300 cápsulas de baterias fornecidas, 100 foram aleatoriamente selecionadas, mantendo apenas a semelhança da cápsula plástica de maneira que as baterias apresentassem as mesmas formas geométricas cilíndricas.

3.2 2-CODIFICAÇÃO

Devido as cápsulas serem fabricadas em diversos países principalmente Japão e México e em menor escala China, estas foram numeradas e codificadas de acordo com o rótulo de série de fabricação do país de origem, conforme **Tabela A1** do. **Anexo A**

3.2 3-DESCARREGAMENTO ELÉTRICO

Após a codificação, as cápsulas com capacidade de 6,0 V (informadas pelos respectivos Países de fabricação) foram submetidas individualmente a um processo de descarregamento elétrico contínuo, consistindo no esgotamento total da voltagem destas baterias, monitorando a redução da intensidade de corrente elétrica em cada cápsula. Este processo garantiu que os eletrodos destas baterias apresentassem as mesmas composições

3.2 4-DESCAPSULAMENTO

O descapsulamento foi realizado manualmente nas cem cápsulas previamente amostradas exigindo nesta operação equipamentos de proteção específicos como máscaras, luvas, óculos e vestimenta. O descapsulamento foi realizado em local externo a laboratórios e prédios com auxílio de uma microretífica portátil marca DREMEL modelo 3955 com rotação variável de 5.000 a 30.000 r.p.m., 125W, 115 V acoplada ao kit “cut-off wheel nº 409”, e também de ferramentais básicos como alicates, chaves de fenda, estiletes, fitas adesivas, etc...

3.2.5-COMPOSIÇÃO DAS CÁPSULAS

Os componentes das cápsulas das baterias após o descapsulamento foram selecionados em três categorias

- Plásticos (cápsula, invólucro protetor das baterias e isolantes dos circuitos internos)
- Circuitos (eletrônicos e elétricos)
- Baterias cilíndricas

Sendo cada componente pesado individualmente em uma balança analítica de fabricação MARTE, modelo AL-200 com leitura até milésimo de grama, sendo esta composição mostrada na **Tabela A1** do **Anexo A.**, e verificamos que a soma dos teores dos três componentes não totalizam 100 % estando compreendidos entre 99,5 e 100,3 %, e estas diferenças foram ocasionadas pelo descapsulamento ter sido realizado manualmente.

3.2.6-DIMENSÕES DAS BATERIAS

Após o descapsulamento, verificou-se a existência de quatro baterias por cápsula, todas de forma geométrica cilíndrica. De cada cápsula foi selecionada aleatoriamente uma bateria e com auxílio de paquímetro foram medidas as dimensões diâmetro e altura individualmente e calculadas as respectivas médias, mostrada na **Tabela A2** do **Anexo A**

3.2.7-COMPOSIÇÃO DOS MATERIAIS CONSTITUINTES DAS BATERIAS Ni-Cd

Para determinação da composição dos materiais constituintes destas baterias, dez baterias escolhidas aleatoriamente foram submetidas ao processo de abertura de maneira semelhante a operação de descapsulamento, sendo os componentes identificados como invólucros externos de aço incluindo peças metálicas de ventilação e eletrodos bobinados, sendo estas composições e a respectiva média mostrada na **Tabela 08**

TABELA 08 – Composição dos materiais constituintes das baterias Ni-Cd

Código	Invólucro externo e peças metálicas de ventilação (%massa)	Eletrodo bobinado (% massa)
28	24,65	75,34
24	24,32	75,67
62	24,40	75,59
39	25,07	74,92
63	24,07	74,92
29	25,31	74,68
83	25,79	74,21
58	24,06	75,93
78	24,23	75,76
53	25,45	74,54
Média	24,8	75,2

3.2.8-COMPOSIÇÃO DOS MATERIAIS CONSTITUINTES DOS ELETRODOS BOBINADOS COM REFERÊNCIA A BASE ÚMIDA

Os invólucros externos de aço incluindo as pequenas peças metálicas pertencentes ao mecanismo de segurança e de ventilação foram considerados descarte para o processo. Os eletrodos bobinados, considerados como matéria útil, foram separados manualmente com auxílio de lupa, esculpador odontológico modelo “Hollenback” e mini espátula, sendo identificados como:

- Substrato catódico (placa perfurada)
- Substrato anódico (placa perfurada)
- Massa ativa catódica
- Massa ativa anódica
- Separadores, também conhecidos como isoladores (membrana polimérica do tipo algodão sintético)

A separação manual das massas ativas catódicas e anódicas após os eletrodos terem sido submetidos a operação de secagem foi dificultada pois elas tornaram-se frágeis e misturaram. As membranas dos separadores tornaram-se quebradiças, inviabilizando o cálculo da composição em base seca, obrigando a optarmos pelo cálculo em base úmida, sendo estas composições provenientes de dois eletrodos e as respectivas médias estão mostradas na **Tabela 09**.

TABELA 09 – Composição dos eletrodos bobinados de baterias Ni-Cd com referência a base úmida, e as respectivas médias

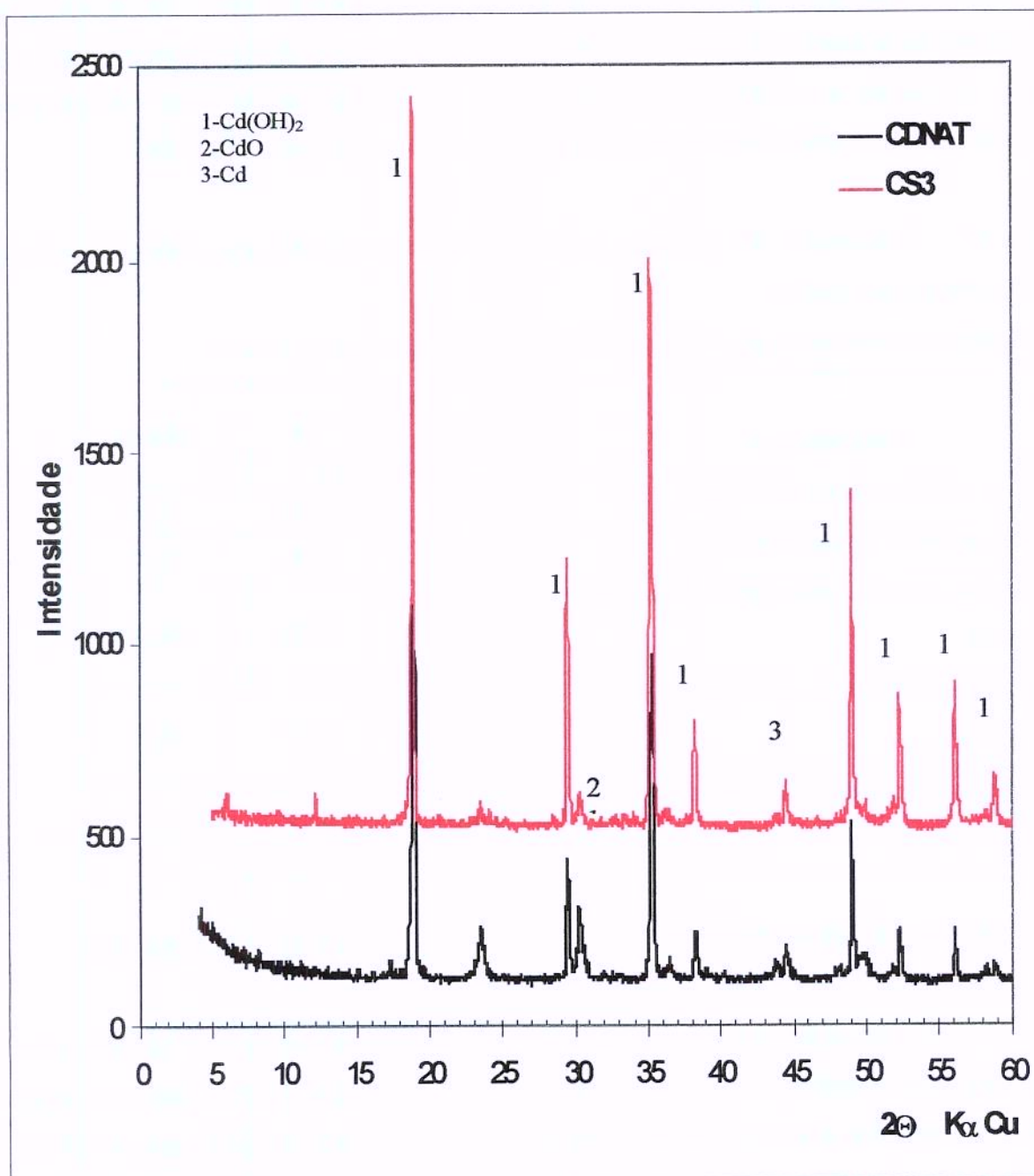
- Eletrodos provenientes das baterias codificadas com os números 23 e 99

Componentes	Baterias		Média
	23	99	
	% em massa		
Substrato catódico (placa perfurada)	11,78	12,03	11,90
Substrato anódico (placa perfurada)	11,02	11,82	11,42
Massa ativa catódica (massa ativa de níquel) pasta cinza	36,15	35,84	36,00
Massa ativa anódica (massa ativa de cádmio) pasta preta	35,79	35,24	35,51
Separadores (membrana polimérica do tipo algodão sintético)	5,32	5,10	5,21

3.2.9-IDENTIFICAÇÃO DOS CONSTITUINTES DOS ELETRODOS BOBINADOS

Para a identificação dos constituintes (fases sólidas) existentes nas massas ativas catódicas, anódicas, substratos catódico e anódico, após a separação manual, amostras destas fases foram submetidas a análise por difratometria de Raio X sendo os difratogramas obtidos interpretados com os softwares APD (Automated Powder Diffraction) Diffrac AT V.3.1 e V.5.0, e fichas PDF (Powder Diffraction File) do ICDD (International Center for Diffraction Data) existentes no Centro de Geociências da UFPA.

As amostras das massas ativas anódicas e catódicas obtidas após abertura denominadas de “in natura” foram comparadas com amostras após operação de secagem e estas comparações estão ilustradas nas **Figuras 6 e 7**



**FIGURA 06 - Espectro de difração de Raio – X da massa ativa anódica
CDNAT – Amostra “in natura”
CS3 - Amostra após secagem**

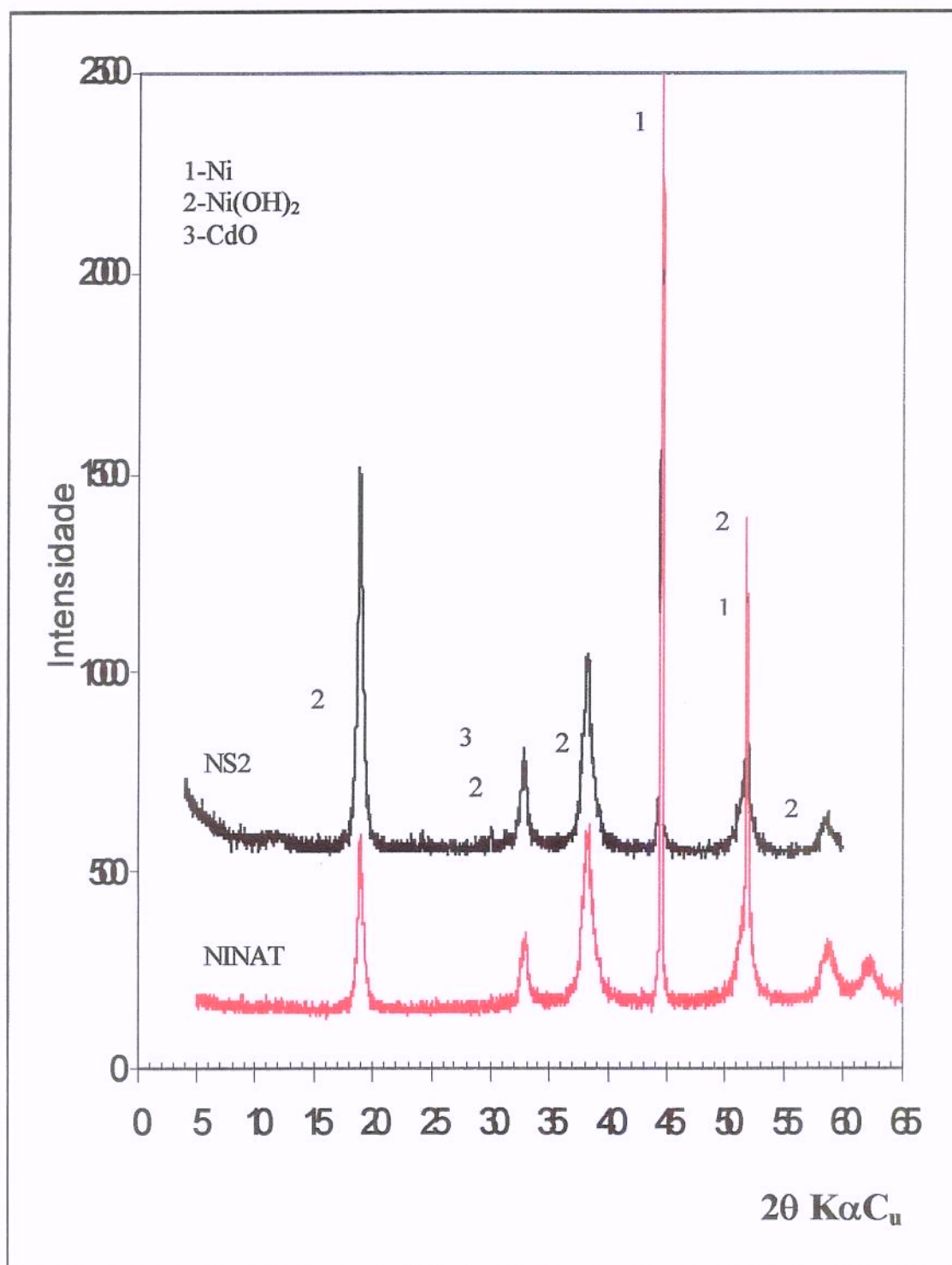


FIGURA 07 - Espectro de difração de Raio – X da massa ativa catódica
NINAT-1 – Amostra “in natura”
NS2 – Amostra após secagem

Para a determinação dos constituintes dos substratos catódicos e anódicos, amostras das telas de aço perfuradas foram submetidas individualmente a processo de decapagem ácida, neutralização com solução diluída de Na(OH), seguido de lixamento e polimento e encaminhadas a ensaios por difratometria por Raio X. Os respectivos espectros estão apresentados na **Figura 8**. As dimensões destas telas determinadas com auxílio de paquímetro e micrometro estão mostradas na **Tabela 10** e os diâmetros dos orifícios destas telas determinados pelo sistema de processamento de imagem Nephot e Leica Q – 500 MC existente no laboratório de caracterização de materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPA, estão representados pelas microfotografias nas **Figuras 09 e 10**

As condições operacionais consideradas para a realização dos ensaios difratométricos foram :

- Equipamento: Difratometro PW 3750, marca Phillips
- Tubo Anódico de cobre
- Tensão do Gerador: 45 KV
- Corrente do Gerador: 35,0 mA
- Comprimento da Onda: $1,54066 \text{ \AA} \text{ Cu} - K\alpha$
- Monocromador
- Janela: 1°
- Velocidade de varredura $0,04^\circ (2\theta) / \text{seg}$
- Angulo de varredura $(2\theta) [0^\circ - 60^\circ]$

Para a determinação da composição química da liga metálica, amostras destes substratos utilizadas nos ensaios difratométricos de Raio X também foram encaminhadas para análise por Espectroscopia por Energia Dispersiva, (E.D.S.) utilizando o microscópio eletrônico marca Jeol modelo JXA – 840A com sistema de microanálise existente no laboratório de microscopia eletrônica e de varredura, da UNICAMP - FEM para determinação dos teores de ferro, níquel e cádmio, sendo estas composições e as respectivas médias mostradas na **Tabela 11**

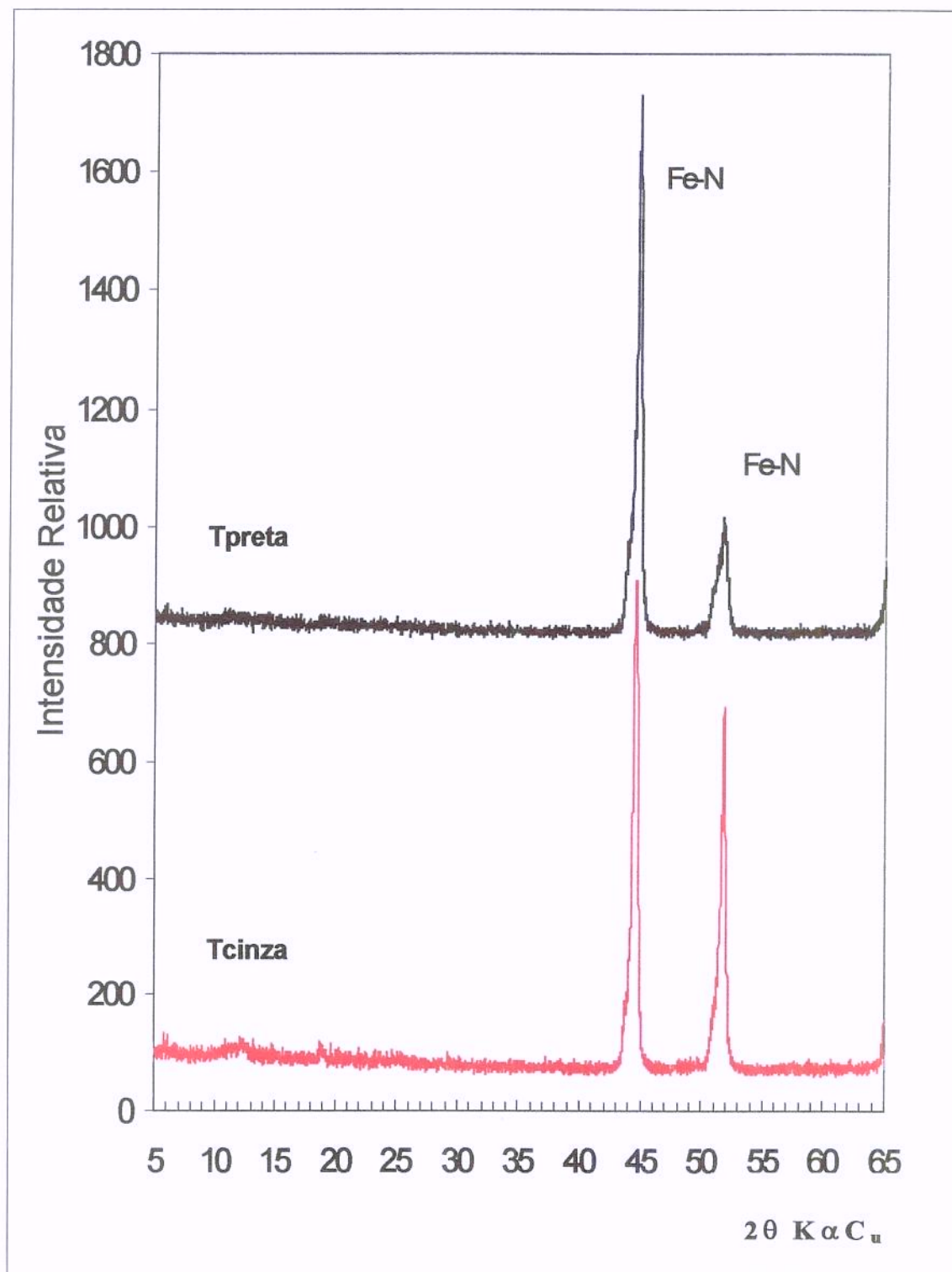


FIGURA 08 Espectro de difração de Raio-X dos substratos catódicos e anódicos
T cinza Substrato catódico
T preta Substrato anódico

TABELA 10 – Dimensões dos substratos catódicos e anódicos provenientes dos eletrodos bobinados de baterias Ni-Cd

Dimensões	Substrato catódico	Substrato anódico
Comprimento (mm)	72,31	68,79
Largura (mm)	41,30	41,27
Espessura (mm)	0,26	0,26
Diâmetro (mm)	1,50	1.53

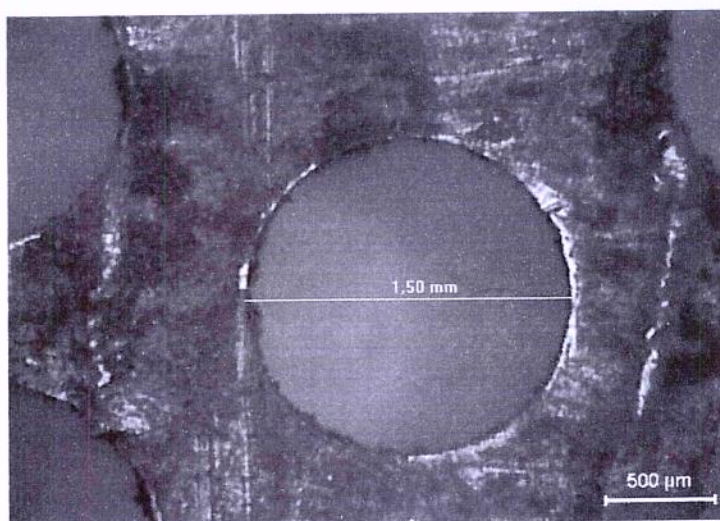


FIGURA 09 – Imagem obtida por microscopia ótica do substrato catódico e determinação do diâmetro do orifício da tela

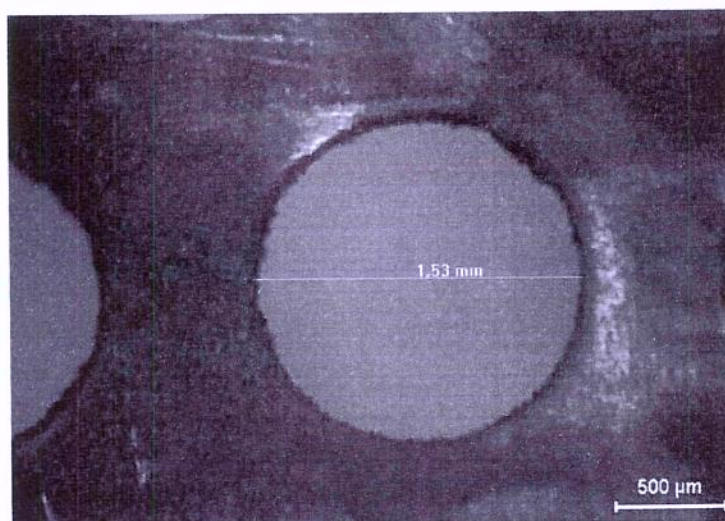


FIGURA 10 - Imagem obtida por microscopia ótica do substrato anódico e determinação do diâmetro do orifício da tela

TABELA 11 – Composição média da liga metálica dos substratos catódicos e anódicos.

- Análise realizada por E.D.S.

	% Ferro	% Níquel	% Cádmio
Substrato catódico	91,45	8,55	Não detectado
Substrato anódico	91,53	8,47	Não detectado

3.2.10-SECAGEM

Esta operação foi realizada para determinação da umidade relativa existente nos constituintes dos eletrodos bobinados “in natura”, utilizando a técnica de secagem por raios infravermelhos. O objetivo no cálculo da porcentagem de água existente nos eletrodos e eletrólito é a consideração na estequiometria do cálculo da relação: **Massa de Sólidos / Volume de Líquido**, necessária na operação hidrometalúrgica de lixiviação [BARTOLLOZZI, et al 1995]

O cálculo da umidade relativa foi realizado através do equipamento de marca GEHARA modelo BG-1000 com aquecimento contínuo, fixando o “off set “ a temperatura de 110⁰ C. Após sua estabilização iniciou-se o ensaio, colocando o eletrodo “in natura” na câmara de aquecimento e registrando este peso, considerado como peso inicial da amostra, em seguida regulou-se o timer” para um intervalo de tempo de 10 minutos registrando as respectivas perdas de massa durante tempo total de 60 minutos sendo que a partir do tempo de 50 minutos a umidade relativa permaneceu inalterada.

Com os dados obtidos, a umidade relativa foi determinada com relação a base seca através da equação:

$$X \%_{bs} = \left(\frac{M_t - M_i}{M_i} \right) 100$$

Onde:

X%_{bs} - Umidade relativa com relação a base seca em %

M_t - Massa do eletrodo “in natura” no tempo “t” do experimento em gramas.

M_i - Massa do eletrodo em tempos _i determinados com intervalos de dez minutos em gramas

3.3- DESCRIÇÃO DAS OPERAÇÕES QUÍMICAS DO PROCESSO PROPOSTO

3.3.1- ABERTURA ÁCIDA DOS ELETRODOS BOBINADOS

A escolha do agente ácido foi fundamentado na seletividade de solubilização dos compostos de ferro, cádmio e níquel existentes nas massas ativas e nas liga metálica ferro-níquel; bem como dos componentes existentes nos eletrólitos e insolúvel (inerte) para a membrana polimérica dos separadores. Estes testes denominados de qualitativos estão discriminados no **Anexo B** e na **Tabela B1**. A proporção definida do agente ácido utilizada na abertura foi de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4 = 1 (100\text{ml}) / 2.(200 \text{ ml})$

3.3.2- DETERMINAÇÃO DOS TEORES DOS METAIS FERRO, NIQUEL, e CÁDMIO NOS ELETRODOS BOBINADOS.

Cinco baterias do tipo A escolhidas aleatoriamente descapsuladas foram abertas para a retirada dos eletrodos bobinados seguindo-se a operação de secagem em estufa a 110°C , por um período de tempo de 90 minutos para a retirada da umidade (devido a indisponibilidade do equipamento de marca GEHARA modelo BG-1000.). Estes eletrodos foram colocados individualmente em um reator de vidro de capacidade 500 ml, com volume padronizado de mistura ácida em 300 ml ($\sim 2/3$ da capacidade), para um tempo de solubilização estabelecido de 2 horas. Após resfriamento a temperatura ambiente, estas soluções foram submetidas individualmente a filtração para retirada da membrana polimérica, sendo os respectivos filtrados diluídos para um litro e armazenados em frascos de plásticos e as membranas poliméricas foram secas em estufa à $45,0^\circ \text{C}$ por 12,0 horas e pesadas.

As determinações das massas individuais de cada eletrodo solubilizados estão mostradas no **Anexo C** e **Tabela C1** e as respectivas concentrações na **Tabela C2**. Com o objetivo de conhecer a variação com que os valores obtidos das concentrações individuais do filtrado

pudessem influenciar na concentração média, foi realizado um planejamento estatístico, resultando uma confiança de 92 % com relação a concentração média CM calculada e igual a 14,99 g/l que admitimos como 15 g/l sendo este desenvolvimento também mostrado no **Anexo C**

Objetivando a reprodutibilidade dos valores das concentrações obtidas e também a determinação dos teores médios dos metais ferro, níquel e cádmio nos filtrados, um eletrodo proveniente da bateria codificada como de nº 23 foi solubilizado isoladamente sob idênticas condições (como discriminado no **Anexo C**). Uma alíquota de 20 ml deste filtrado foi também encaminhada ao laboratório de análises químicas instrumentais, para determinação destes elementos metálicos por absorção atômica. Estes resultados e as respectivas médias são comparados com valores obtidos em literatura e estão mostrados na **Tabela 12**

TABELA 12– Teores médios dos metais ferro, níquel e cádmio, existentes nos eletrodos bobinados de baterias Ni-Cd

Metal	Composição¹	Composição²	Média	Literatura³
Cádmio	32,41 %	30,92 %	31,66 %	34,3 %
Ferro	18,49 %	19,05 %	18,77 %	20,0 %
Níquel	31,74 %	32,18 %	31,96 %	34,0 %
Outros	17,36 %	17,85 %	17,60 %	-

(1, 2)-Análises químicas realizadas nos filtrados utilizando como abertura mistura ácida na proporção $H_2SO_4 / HNO_3 = 2 (200ml) / 1 (100ml)$

(3)- [BARTOLLOZZI, L. M; BRACCINI, G; BONVINI, S; MARCONI, F. P; 1995]

Não cita os tipos de baterias Ni –Cd estudadas nem os respectivos fabricantes

As condições operacionais do equipamento foram:

- Espectrofotômetro de absorção atômica marca PERKIN ELMER
- Modelo: 3.300
- Feixe: duplo

O equipamento está acoplado a um PC com “software” da PERKIN ELMER-GEM, o qual otimiza o comprimento de onda, altura e alinhamento do feixe no queimador, automaticamente para obtenção da máxima leitura em absorbância.

3.4- LIXIVIAÇÃO

3.4.1- ESCOLHA DO AGENTE LIXIVIANTE

Como citado no anexo A o agente lixiviante definido foi a mistura HNO_3 / H_2SO_4 . Com este parâmetro definido foi realizado um estudo da solubilização dos diferentes componentes presentes no eletrodo bobinado que são apresentados a seguir.

3.4.2 ESTUDO DA SOLUBILIZAÇÃO DAS PRINCIPAIS FASES COMPONENTES EXISTENTES NOS ELETRODOS BOBINADOS PROVENIENTES DE BATERIA Ni – Cd, EM ÁCIDO SULFÚRICO.

Os espectros dos difratogramas de Raio X identificaram as principais fases sólidas metálicas existentes nas massas ativas catódicas, anódicas, substratos catódico e anódico dos eletrodos bobinados e foram classificados como: ligas metálicas, níquel e cádmio estando estas fases apresentadas na **Tabela 13**

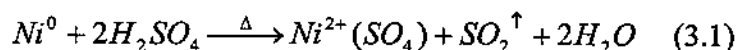
TABELA 13-Principais fases dos componentes metálicos existentes nos eletrodos bobinados provenientes de baterias Ni – Cd

Metal	Fases principais	Localização
Níquel	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ - Hidróxido de níquel	-Massa ativa catódica
	Ni – Níquel metálico	-Massa ativa catódica -Substrato catódico- -substrato anódico
Cádmio	$\text{Cd}(\text{OH})_2$ – Hidróxido de cádmio	-Massa ativa anódica
	CdO – Óxido de cádmio	-Massa ativa catódica -Massa ativa anódica
	Cd - Cádmio metálico	- Massa ativa anódica
Ligas metálicas	Fe –Ni	-Substrato catódico- -substrato anódico

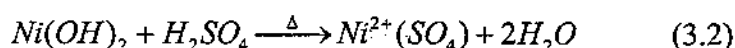
3.4.2.1 - NÍQUEL

Compostos identificados: Ni e $\text{Ni}(\text{OH})_2$

O metal níquel solubiliza na presença de ácido sulfúrico à quente, com formação do gás SO_2 e íons bivalente de sulfato de níquel, conforme a reação (3.1) [VOGEL, I. A; 1974]



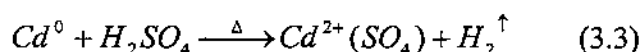
O hidróxido de níquel reage com o ácido sulfúrico resultando a formação de íons bivalente de sulfato de níquel, conforme a reação (3.2).



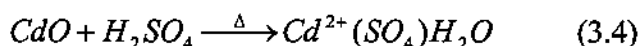
3.4.2.2 - CÁDMIO

Compostos identificados: Cd, CdO e Cd(OH)₂

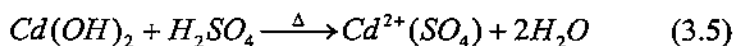
O metal cádmio é lentamente solubilizado pelo ácido sulfúrico resultando a formação de íons bivalente de sulfato de cádmio e de gás hidrogênio [SNELL, D. F; 1969] conforme a reação (3.3)



O óxido de cádmio é solubilizado pelo ácido sulfúrico resultando íons bivalente de sulfato de cádmio octahidratado $Cd^{2+}(SO_4).8H_2O$, que aquecido acima de 40 °C ocasiona perda de água de hidratação até obtenção do sulfato de cádmio mono hidratado $Cd^{2+}(SO_4).H_2O$, e este quando aquecido a 156 °C, forma o sulfato de cádmio anidro. $Cd^{2+}(SO_4)$ [SNELL, D. F; 1969]. No nosso trabalho a temperatura dos ensaios de lixiviação foi mantida em $60 \pm 2^\circ C$, e a reação do óxido de cádmio com o ácido sulfúrico pode ser representada pela reação (3.4)



O hidróxido de cádmio reage com o ácido sulfúrico resultando a formação de íons bivalente de sulfato de cádmio conforme a reação (3.5)

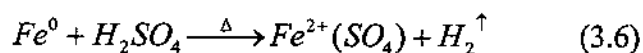


3.4.2.3 - LIGAS METÁLICAS

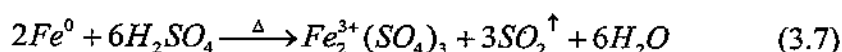
Ligas metálicas identificadas Fe-Ni

As ligas metálicas monofásicas são consideradas soluções sólidas e apresentam complexibilidade quanto a solubilização em meio ácido, devido em suas constituições apresentarem uma estrutura constituída de uma única fase por ligações metálicas [GARCIA, A; 2001]. Os espectros dos difratogramas de Raio X dos substratos anódicos e catódicos e análise por E.D.S. identificaram como ligas : Fe – Ni

O ferro, em ambas ligas sob forma de metal solubiliza com o ácido sulfúrico com formação de sulfato ferroso (Fe^{2+}) ou férrico (Fe^{3+}) de acordo com a concentração deste ácido. Para a concentração diluída resulta na formação de sulfato ferroso com liberação de gás hidrogênio conforme a reação (3.6) [VOGEL, I. A; 1974]



Para uma concentração ácida elevada (concentrada), resulta a formação de sulfato férrico com liberação de gás SO_2 conforme a reação (3.7)



3.4.3- DETERMINAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA DO AGENTE LIXIVIANTE

Os cálculos das quantidades estequiométricos de ácido sulfúrico necessárias para solubilizar um grama dos principais compostos metálicos de Ni, Cd e ligas metálicas existentes nos eletrodos bobinados estão mostrados na **Tabela 14**

TABELA 14 – Estequiometria das reações de solubilização dos principais compostos existentes nos eletrodos com ácido sulfúrico

Base: massa de ácido sulfúrico para solubilizar 1,0 grama dos compostos

Metal	Reação	Acido sulfúrico consumido
Níquel	$Ni^0 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} Ni^{2+}(SO_4) + SO_2^{\uparrow} + 2H_2O$	3,34 g de H_2SO_4 para solubilizar 1,0 g de Ni
	$Ni(OH)_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} Ni^{2+}(SO_4) + 2H_2O$	1,06 g de H_2SO_4 para solubilizar 1,0 g de $Ni(OH)_2$
Cádmio	$Cd^0 + H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} Cd^{2+}(SO_4) + H_2^{\uparrow}$	3,34 g de H_2SO_4 para solubilizar 1,0 g de CdNi
	$Cd(OH)_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} Cd^{2+}(SO_4) + 2H_2O$	0,68 g de H_2SO_4 para solubilizar 1,0 g de $Cd(OH)_2$
	$CdO + H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} Cd^{2+}(SO_4) + H_2O$	0,77 g de H_2SO_4 para solubilizar 1,0 g de CdO
Ligas Fe-Ni	$2Fe^0 + 6H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} Fe_2^{3+}(SO_4)_3 + 3SO_2^{\uparrow} + 6H_2O$	3,34 g de H_2SO_4 para solubilizar 1,0 g de Fe

Obs: Pesos atômicos utilizados

Cd – 112,4

Fe – 55,84

H – 1,00

Ni – 58,71

O – 16,00

S – 32,06

Analisando os dados obtidos na **Tabela 14** admitimos que:

- Para os compostos dos metais níquel e ferro solubilizados, assumimos que nos eletrodos em sua totalidade estejam sob a forma metálica, pois dentre os compostos identificados destes metais foram os que apresentaram maior consumo de ácido sulfúrico
- Nas ligas metálicas de Fe-Ni, o ferro e níquel presente estão nas formas metálica, e quando solubilizado com ácido sulfúrico admitimos que o ferro esteja na sua totalidade na forma de sulfato férrico $Fe_2(SO_4)_3$, porque quando comparamos com a formação do sulfato ferroso, verificamos que sob a forma de Fe^{3+} apresentou maior consumo de ácido sulfúrico

O estudo estequiométrico da quantidade de ácido sulfúrico necessária para solubilizar o eletrodo bobinado, foi fundamentado na redução de consumo (custo) de ácido para a lixiviação e também na redução do consumo de hidróxido de amônio para a precipitação dos íons férrico.

3.4.4-PREPARAÇÃO DO AGENTE LIXIVIANTE

Em uma proveta de 500 ml adicionamos os seguintes volumes para cada eletrodo separadamente conforme Tabela 15

TABELA 15 – Volumes de agente lixivante adicionados para cada eletrodo separadamente

	Eletrodos				
	01	20	24	27	86
Agente lixivante	Volumes adicionados em ml				
- Água destilada e deionizada	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
- H ₂ SO ₄ (90 – 95 %)	21,0	21,0	21,0	20,0	21,0
- HNO ₃ (65,0%)	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
- H ₂ O ₂ (30,0%)	2,10	2,00	2,00	2,00	2,00

E completamos o volume de 300 ml da proveta com água destilada deionizada

3.4.5-ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

Os ensaios consistiram na colocação de um eletrodo bobinado, seco e pesado individualmente, em um reator de 500 ml, adicionando em seguida 300 ml da solução de agente lixivante. Em seguida regulou-se o termostato da placa aquecedora para 60° C, iniciando contagem de tempo, sendo esta operação realizada em ambiente fechado com exaustão forçada (capela).

Após duas horas verificou-se que os constituintes do substrato anódico, substrato catódico, massa ativa anódica, massa ativa catódica e eletrólito, reagiram espontaneamente de uma forma não homogênea, apresentando reações exotérmicas alcançando temperaturas de 40 à 45 °C, não havendo necessidade de agitação. A temperatura interna do reator manteve-se em $60,0 \pm 3,0$ °C,

sendo monitorada durante o ensaio por meio de termômetro imerso na suspensão. Verificamos que durante os ensaios a membrana polimérica do separador permaneceu inalterada

A suspensão foi resfriada a temperatura ambiente, e submetida a filtração com o filtro acoplado a um balão volumétrico de capacidade 1L. A torta constituída da membrana foi submetida a lavagem com água destilada deionizada até completar o volume do balão, obtendo-se o filtrado, denominado de licor. A membrana polimérica foi seca em estufa 45,0 °C por 12,0 horas e posteriormente, submetida a pesagem para a determinação da concentração total de sólidos solubilizados, e as condições destes ensaios de lixiviação realizados estão discriminados a seguir :

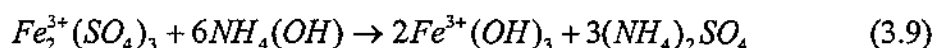
- Volume do reator – 500 ml
- Volume útil do reator ~ 2/3 da capacidade
- Relação massa de sólido / volume de líquido igual a (um eletrodo bobinado / 300ml de agente lixiviante)
- Tempo de reação no reator - 2,0 h
- Agente lixiviante estequiométrico (H_2SO_4 , HNO_3 , e H_2O_2)
- Temperatura - 60,0 °C
- Sem agitação
- Secagem do eletrodo bobinado em estufa à 110 °C por um período de 90 minutos.
- Obtenção da membrana polimérica dos separadores através de filtração e posterior secagem em estufa 45,0 °C por 12,0 horas

3.5- TRATAMENTO DO LICOR OBTIDO DA LIXIVIAÇÃO

O licor proveniente do filtrado da lixiviação contendo íons de ferro sob forma de sulfato férrico foi submetido a etapa de precipitação com hidróxido de amônio resultando a formação do precipitado hidróxido férrico. [[BERTOLLOZZI, L. M; 1995] estudando a reação de precipitação do sulfato férrico com hidróxido de sódio, esclareceu que esta reação se processa em meio ácido com o $\text{pH} < 5$, e para os ensaios utilizando hidróxido de amônio o pH variou de 3,17 a 4,30.

Os ensaios foram realizados com alíquotas de 500 ml provenientes dos licores de lixiviação dos eletrodos bobinados solubilizados com agente lixiviante estequiométrico, visando a obtenção de um volume reduzido de eletrólito isento de ferro. Esta condição é considerada vantajosa para a operação de eletrodeposição, e foi obtida utilizando a concentração de hidróxido de amônio fornecida pelo fabricante e igual a 30 %.

A precipitação do íon de Fe sob forma de hidróxido foi realizada em um reator de capacidade de 1000 ml pela adição de hidróxido de amônio (NH₄OH), sendo representada pela reação (3.9).



E as condições utilizadas nestes ensaios estão discriminadas como:

Do fabricante conhecemos:

1. Fabricante : Quimex
2. Gravidade específica : 0,91
3. Solução de amônio : 30,0 %
4. Alíquota de 500 ml de licor proveniente da solubilização do eletrodo com agente lixiviante estequiométrico
5. Temperatura ambiente
6. Agitação
7. Monitoramento do pH através de “phmetro” com o eletrodo imerso na suspensão desde o início até o término da precipitação do hidróxido
8. Adição de hidróxido de amônio através de bureta de 50,0 ml de capacidade graduada em cada 0,1 ml
9. Ensaio realizado utilizando exaustão forçada (capela)

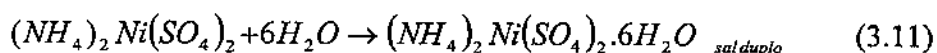
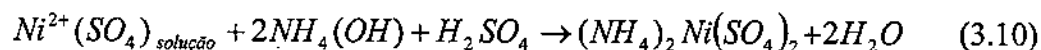
Após o término da reação de precipitação, a suspensão deste eletrodo permaneceu em repouso por 2,0 horas, antes de ser submetida a filtração, obtendo como torta o hidróxido de ferro, que foi considerado descarte para o processo. Amostra deste precipitado foi submetida a lavagem com água destilada deionizada seguida de secagem em estufa a 110,0^o C por 2,0 horas e

foi encaminhada para análise de caracterização por difratometria de Raio X, utilizando o Difrátometro PW 3750, marca Phillips.

A pureza do material foi determinada por E.D.S, utilizando o microscópio eletrônico marca Jeol modelo JXA – 840A.

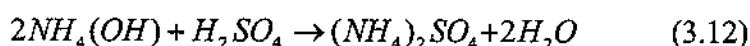
3.6- TRATAMENTO DO ELETRÓLITO ISENTO DE FERRO

O filtrado proveniente da precipitação do ferro denominado de eletrólito isento de ferro foi submetido a etapa de precipitação dos íons Ni^{2+} sob forma de $(NH_4)_2Ni^{2+}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ denominado de sal duplo de sulfato de amônio e níquel hexahidratado, podendo também ser representado pela fórmula química como $(NH_4)_2(SO_4) \cdot Ni^{2+}(SO_4) \cdot 6H_2O$ [ULLMANN, F; 1950] e posterior filtração. A formação deste sal de coloração verde pode ser representada pelas reações (3.10 e 3.11)

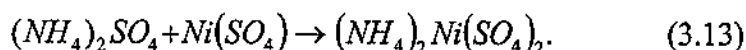


Também podendo ser representada em três etapas, pelas reações (3.12, 3.13 e 3.14)

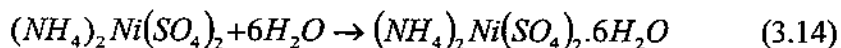
1. Formação do sulfato de amônio



2. Formação do sulfato duplo de amônio e níquel



3. Formação do sulfato duplo de amônio e níquel hexa hidratado



Os ensaios preliminares qualitativos para a obtenção deste sal, estão discriminados no Anexo E e foram realizados em séries, sendo que, cada ensaio de cada série com réplica. Os cálculos dos volumes estequiométricos de NH_4OH a 1 % necessários para promover a precipitação, estão mostrados também no Anexo E, Tabelas E1 e E2

A precipitação do sulfato duplo de amônio e níquel hexahidratado, em escala de laboratório proveniente dos eletrólitos isento de ferro foram obtidos individualmente para cada eletrodo sob as seguintes condições.

- Aliquota do eletrólito isento de ferro de 500 ml,
- Concentração de hidróxido de amônio 1,0 %
- Temperatura de concentração por evaporação do eletrólito 60 ° C, até redução de volume do eletrólito para ~ 165ml
- Resfriamento a temperatura ambiente
- Agitação
- Monitoramento do pH através de “phmetro” com o eletrodo imerso na suspensão
- Adição de hidróxido de amônio 1,0% através de bureta de 50 ml de capacidade graduada em cada 0,1 ml

Após o término da reação de precipitação, a suspensão permaneceu em repouso por 12,0, horas, antes de ser submetida a filtração, obtendo como torta o sulfato duplo de amônio e níquel hexahidratado, que foi submetida a secagem a temperatura ambiente, e encaminhada ao laboratório de microscopia eletrônica e de varredura da UNICAMP, para realizar análise por E.D.S. e DR X

3.7 – TRATAMENTO DO ELETRÓLITO ISENTO DE FERRO E NÍQUEL

Os filtrados obtidos da filtração dos precipitados do sulfato duplo de amônio e níquel provenientes de cada eletrodo bobinado, foram diluídos em balão volumétrico de 500,0 ml. Estas soluções foram misturadas entre si, passando a ser denominado de eletrólito isento de ferro e níquel. Esta solução foi utilizada para a obtenção do Cádmio por eletrodeposição.

Para conhecer as características do eletrólito, foram empregadas inicialmente as técnicas de voltametria cíclica e cronopotenciometria respectivamente. Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados com o objetivo de se estudar o comportamento de eletrodeposição e eletrodissolução do metal cádmio no eletrólito. Os parâmetros utilizados para realização dos

ensaios estão discriminados abaixo. Neste ensaio o potenciostato foi gerenciado com o software m270 – Research Electrochemical Software, versão 4.00

Parâmetros utilizados:

- Potenciostato: marca PARC – EG & G, modelo 273 A
- Potencial máximo catódico: -2,2 V
- Área catódica: 8,0 cm²
- Potenciais catódicos aplicado: -2,2 -2,0 -1,8 -1,6 -1,4 e -1,2 V
- Temperatura do eletrólito: 22,0 °C e 51,0 °C
- Catodo de aço inox de 8,0 cm² de área exposta, o qual recebeu o pré-tratamento descrito abaixo:
 1. Pré-lavagem
 2. Imersão em uma solução de detergente.
 3. Lavagem com água destilada e deionizada.
 4. Imersão em uma solução de éter sulfúrico.
 5. Secagem com ar comprimido.

Cronopotenciometria é uma técnica potenciostática onde se aplica uma corrente ou densidade de corrente fixa por um determinado tempo e avalia-se a variação do potencial. Para a realização destes ensaios foi necessário conhecer o valor da corrente constante a ser aplicada durante o teste, este valor foi obtido da literatura. As condições utilizadas para os ensaios foram:

- Densidade de corrente – 0,0375 A/cm²
- Tempo de análise 11,0 Ks (3 h 03 min)
- Temperatura de 50,0 ± 2,0 °C

3.8 - ELETRODEPOSIÇÃO DO CÁDMIO POR CORRENTE CONTINUA.

Estes ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos com capacidade de 250 ml, acoplada a uma bomba peristáltica operando com uma vazão de 3 ml/s de modo a promover a agitação do banho. O contra eletrodo utilizado foi uma placa de platina de dimensões 3 x 4 cm, o eletrodo de referência foi calomelano saturado, e o de trabalho foi

confeccionado a partir de uma placa de aço inox austenítico 302, com dimensões de 3 x 4 x 0,1 cm. O esquema desta célula é mostrada na **Figura 11** e os cálculos para dimensionamento dos eletrodos e os tempos estimados para a eletrodeposição do cádmio estão desenvolvidos e mostrados no **Anexo G**.

Para a eletrodeposição do cádmio as condições otimizadas e utilizadas foram:

1. **Densidade de Corrente** – A densidade de corrente continua aplicado foi de - 300,0 mA/8,0 cm² (-37,5 mA / cm²) aplicado entre o eletrodo de trabalho (catodo) e o contra eletrodo (anodo) tendo como referência o eletrodo de calomelano saturado.

2. **Tempo de Operação** - O tempo estimado de 10,4 Ks (2 h e 52 m) para eletrodepositar o cádmio foi calculado estando apresentado no Anexo G

3. **Massa de Cádmio** Existente no eletrólito. – Os ensaios foram realizados em alíquotas de 250,0 ml correspondendo a uma massa de 1,205 g de cádmio

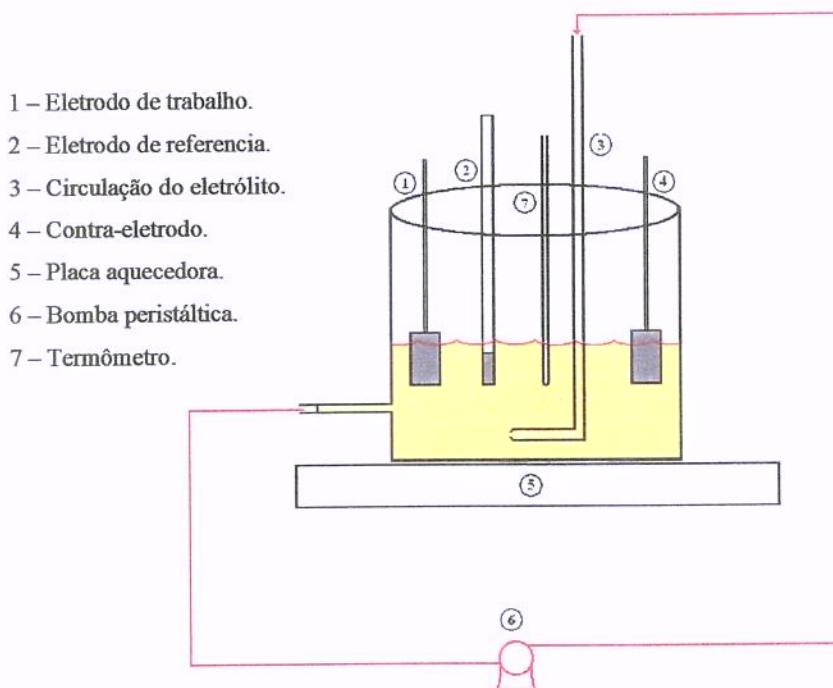


FIGURA11 - Esquema da célula eletrolítica

CAPÍTULO 4

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados obtidos e discussões sobre o processo proposto para a obtenção dos metais ferro sob a forma de hidróxido, níquel sob a forma de sulfato duplo de amônio e níquel hexahidratado e o cádmio sob a forma metálica obtido por eletrodeposição a partir de eletrodo bobinado de baterias Ni – Cd.

Os rendimentos em massa obtidos como produto, calculado pela comparação das concentrações obtidas no licor de lixiviação e no eletrólito (banho) após a eletrodeposição do cádmio.

O enquadramento do processo proposto na estratégia de gerenciamento de resíduos sólidos

4.1 - PROCESSO PROPOSTO

4.1.1 - DESCAPSULAMENTO

As cápsulas após descapsulamento manual apresentaram a seguinte composição média em massa: 20,5 % de materiais plásticos, 1,6 % de circuito elétricos e eletrônicos que foram

considerados descartes e 78 % de baterias Ni-Cd, que foram consideradas como matéria prima inicial para o processo proposto.

4.1.2 ABERTURA DAS BATERIAS

Os materiais constituintes das baterias Ni-Cd apresentaram a seguinte composição: 25 % em massa de invólucro metálico externo de aço, incluindo as peças metálicas de ventilação que foram consideradas descarte para o processo e 75 % em eletrodo bobinado.

4.1.3 - SECAGEM

A quantidade de água determinada nos eletrodos bobinados, em torno de 3,5 %, é proveniente da solução de hidróxido de potássio que constitui o eletrólito. O cálculo da umidade relativa para os eletrodos bobinados a respectiva média estão mostrados **Tabela 16**

TABELA 16 - Determinação da umidade relativa e a respectiva média dos eletrodos bobinados com referência a base seca

Tempo (minuto)	X _{bs} (%) (8)	X _{bs} (%) (64)	X _{bs} (%) (17)	X _{bs} (%) (99)	Média
-	3,80	3,39	3,14	3,10	3,35
10	1,88	1,51	1,44	1,78	1,65
20	0,75	0,79	0,69	0,72	0,73
30	0,14	0,20	0,20	0,13	0,16
40	0,0	0,07	0,07	0,0	0,035
50	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

(8, 64, 17, 99) código dos eletrodos das baterias submetidas aos ensaios

4.1.4- DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE AGENTE LIXIVIANTE NECESSÁRIO NA OPERAÇÃO DE LIXIVIAÇÃO

4.1.4.1 - ÁCIDO SULFÚRICO

Os cálculos das massas e os respectivos volumes de agente lixiviante calculados estequiometricamente para os cinco eletrodos estão desenvolvidos no **ANEXO D** e a **Tabela 17** apresenta a quantidade de massas ativas e de substratos solubilizadas originadas de cinco baterias

aleatoriamente escolhidos para obtenção do licor de lixiviação. Os cálculos utilizados na determinação da quantidade de ácido sulfúrico necessária para solubilizar os metais Fe Ni e Cd, estão mostrados nas Tabelas 18, 19 e 20

TABELA 17 – Massas de eletrodos solubilizados com agente lixiviante estequiométrico

Código da bateria	Eletrodo bobinado seco g	Membrana polimérica seca g	Massa de eletrodo solubilizada g
01	16,15	0,55	15,60
20	15,83	0,54	15,29
24	15,67	0,59	15,08
27	15,34	0,55	14,78
86	16,00	0,57	15,42

TABELA 18 – Massa de ácido sulfúrico estequiométrico para solubilizar o Fe metálico existente nos eletrodos bobinados

Eletrodo da bateria 01	Massa de ferro solubilizada: $15,604 \times 0,1877 = 2,92 \text{ g de Fe}$
	Massa de ácido sulfúrico estequiométrica $\frac{5,26 \text{ g de } H_2SO_4}{1,0 \text{ g de Fe}} \times 2,92 \text{ g de Fe} = 15,36 \text{ g de } H_2SO_4$
Eletrodo da bateria 20	Massa de ferro solubilizada: $15,29 \times 0,1877 = 2,87 \text{ g de Fe}$
	Massa de ácido sulfúrico estequiométrica $\frac{5,26 \text{ g de } H_2SO_4}{1,0 \text{ g de Fe}} \times 2,87 \text{ g de Fe} = 15,09 \text{ g de } H_2SO_4$
Eletrodo da bateria 24	Massa de ferro solubilizada: $15,081 \times 0,1877 = 2,83 \text{ g de Fe}$
	Massa de ácido sulfúrico estequiométrica $\frac{5,26 \text{ g de } H_2SO_4}{1,0 \text{ g de Fe}} \times 2,83 \text{ g de Fe} = 14,88 \text{ g de } H_2SO_4$
Eletrodo da bateria 27	Massa de ferro solubilizada: $14,784 \times 0,1877 = 2,77 \text{ g de Fe}$
	Massa de ácido sulfúrico estequiométrica $\frac{5,26 \text{ g de } H_2SO_4}{1,0 \text{ g de Fe}} \times 2,77 \text{ g de Fe} = 14,57 \text{ g de } H_2SO_4$
Eletrodo da bateria 86	Massa de ferro solubilizada: $15,429 \times 0,1877 = 2,89 \text{ g de Fe}$
	Massa de ácido sulfúrico estequiométrica $\frac{5,26 \text{ g de } H_2SO_4}{1,0 \text{ g de Fe}} \times 2,89 \text{ g de Fe} = 15,20 \text{ g de } H_2SO_4$

Obs. Massa total de ácido sulfúrico estequiométrica calculada foi:
 $(15,36)+(15,09)+(14,88)+(14,57)+(15,20) = 75,10 \text{ g}$

TABELA 19 – Massa de ácido sulfúrico estequiométrico para solubilizar o Ni metálico existente nos eletrodos bobinados

Eletrodo da bateria 01	Massa de níquel solubilizada: $15,604 \times 0,3196 = 4,98 \text{ g de Ni}$
	Massa de ácido sulfúrico estequiométrica $\frac{3,34 \text{ g de } H_2SO_4}{1,0 \text{ g de Ni}} \times 4,98 \text{ g de Ni} = 16,63 \text{ g de } H_2SO_4$
Eletrodo da bateria 20	Massa de níquel solubilizada: $15,29 \times 0,3196 = 4,88 \text{ g de Ni}$
	Massa de ácido sulfúrico estequiométrica $\frac{3,34 \text{ g de } H_2SO_4}{1,0 \text{ g de Ni}} \times 4,88 \text{ g de Ni} = 16,29 \text{ g de } H_2SO_4$
Eletrodo da bateria 24	Massa de níquel solubilizada: $15,081 \times 0,3196 = 4,82 \text{ g de Ni}$
	Massa de ácido sulfúrico estequiométrica $\frac{3,34 \text{ g de } H_2SO_4}{1,0 \text{ g de Ni}} \times 4,82 \text{ g de Ni} = 16,09 \text{ g de } H_2SO_4$
Eletrodo da bateria 27	Massa de níquel solubilizada: $14,784 \times 0,3196 = 4,72 \text{ g de Ni}$
	Massa de ácido sulfúrico estequiométrica $\frac{3,34 \text{ g de } H_2SO_4}{1,0 \text{ g de Ni}} \times 4,72 \text{ g de Ni} = 15,76 \text{ g de } H_2SO_4$
Eletrodo da bateria 86	Massa de níquel solubilizada: $15,429 \times 0,3196 = 4,93 \text{ g de Ni}$
	Massa de ácido sulfúrico estequiométrica $\frac{3,34 \text{ g de } H_2SO_4}{1,0 \text{ g de Ni}} \times 4,93 \text{ g de Ni} = 16,46 \text{ g de } H_2SO_4$

Obs. Massa total de ácido sulfúrico estequiométrica calculada foi:
 $(16,63)+(16,29)+(16,09)+(15,76)+(16,46) = 81,23 \text{ g}$

TABELA 20 – Massa de ácido sulfúrico estequiométrico para solubilizar o Cd metálico existente nos eletrodos bobinados

Eletrodo da bateria 01	Massa de cádmio solubilizada: $15,604 \times 0,3166 = 4,94 \text{ g de Cd}$
	Massa de ácido sulfúrico estequiométrica $\frac{0,87 \text{ g de } H_2SO_4}{1,0 \text{ g de Cd}} \times 4,94 \text{ g de Cd} = 4,29 \text{ g de } H_2SO_4$
Eletrodo da bateria 20	Massa de cádmio solubilizada: $15,290 \times 0,3166 = 4,84 \text{ g de Cd}$
	Massa de ácido sulfúrico estequiométrica $\frac{0,87 \text{ g de } H_2SO_4}{1,0 \text{ g de Cd}} \times 4,84 \text{ g de Cd} = 4,21 \text{ g de } H_2SO_4$
Eletrodo da bateria 24	Massa de cádmio solubilizada: $15,081 \times 0,3166 = 4,77 \text{ g de Cd}$
	Massa de ácido sulfúrico estequiométrica $\frac{0,87 \text{ g de } H_2SO_4}{1,0 \text{ g de Cd}} \times 4,77 \text{ g de Cd} = 4,14 \text{ g de } H_2SO_4$
Eletrodo da bateria 27	Massa de cádmio solubilizada: $14,784 \times 0,3166 = 4,68 \text{ g de Cd}$
	Massa de ácido sulfúrico estequiométrica $\frac{0,87 \text{ g de } H_2SO_4}{1,0 \text{ g de Cd}} \times 4,68 \text{ g de Cd} = 4,07 \text{ g de } H_2SO_4$
Eletrodo da bateria 86	Massa de cádmio solubilizada: $15,429 \times 0,3166 = 4,88 \text{ g de Cd}$
	Massa de ácido sulfúrico estequiométrica $\frac{0,87 \text{ g de } H_2SO_4}{1,0 \text{ g de Cd}} \times 4,88 \text{ g de Cd} = 4,24 \text{ g de } H_2SO_4$

Obs. Massa total de ácido sulfúrico estequiométrica calculada foi:
 $(4,29) + (4,21) + (4,14) + (4,07) + (4,24) = 20,95 \text{ g}$

4.1.4.2 - ÁCIDO NÍTRICO

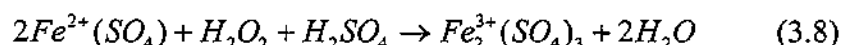
A utilização do ácido nítrico como agente lixiviante foi fundamentado em dois aspectos:

1. Garantir no licor da lixiviação o pH ácido para oxidar os íons ferroso à férrico
2. Acelerar a reação de solubilização dos substratos

A reação de solubilização das ligas metálicas dos substratos com ácido nítrico são exotérmicas, e testes qualitativos foram realizados com sucesso para concentrações de 10 , 5 e 2 %, (massa / volume) sendo escolhida a concentração de 2,0 %

4.1.4.3 - PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

A oxidação dos íons de Fe^{2+} à Fe^{3+} existentes no licor da lixiviação pode ser realizada pela adição de substâncias oxidantes em meio ácido, denominadas de agentes oxidantes e dentro deste grupo optamos pelo peróxido de hidrogênio, apresentando a vantagem de seu excesso ser eliminado por evaporação sob forma gasosa de hidrogênio e oxigênio, e a estequiometria para promover esta oxidação é representada pela reação (3.8) como: [VOGEL, I. A; 1974]



Admitimos que a quantidade total de ferro presente no filtrado esteja sob a forma de Fe^{2+} , e com esta massa calculamos a quantidade em sulfato ferroso e pela relação obtida descrita abaixo da equação (3.8) calculamos massa de peróxido de hidrogênio.

$$\frac{0,112 g de H_2O_2}{1,0 g de Fe(SO_4)}$$

A Tabela 21, apresenta um resumo dos materiais utilizados como agente lixiviante para os diferentes eletrodos e as respectivas massas e volumes

TABELA 21 – Massas e volumes estequiométricos calculados de agente lixiviante

-Ácido sulfúrico
-Ácido nítrico
-Peróxido de hidrogênio

	Eletrodo 01	Eletrodo 20	Eletrodo 24	Eletrodo 27	Eletrodo 86
Massa de H_2SO_4 g	36,28	35,59	35,11	34,40	35,90
Volume de H_2SO_4 ml	21,00	21,00	21,00	20,00	21,00
Massa de HNO_3 g	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Volume de HNO_3 ml	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Massa de H_2O_2 g	0,9	0,86	0,84	0,84	0,90
Volume de H_2O_2 ml	2,10	2,00	2,00	2,00	2,00

4.1.5 -PRECIPITAÇÃO DO FERRO SOB FORMA DE HIDRÓXIDO E OBTENÇÃO DO ELETRÓLITO ISENTO DE FERRO

Os cálculos estequiométricos de consumo de hidróxido de amônio para precipitação do hidróxido férrico estão desenvolvidos no **ANEXO E** e os consumos de hidróxido de amônio para precipitação do ferro em cada alíquota de cada eletrodo bobinado e os respectivos pH estão mostrados na **Tabela 22**

TABELA 22- Consumos de hidróxido de amônio para precipitação do ferro em cada alíquota de cada eletrodo bobinado e os respectivos pH

Alíquotas de 500,0 ml

	Eletrodo 01	Eletrodo 20	Eletrodo 24	Eletrodo 27	Eletrodo 86	Média
Consumo de NH ₄ OH ml	pH	pH	PH	PH	pH	pH
-	~0	~0	~0	~0	~0	~0
5,0	0,87	0,84	0,88	0,84	0,87	0,86
10,0	0,89	0,87	0,88	0,86	0,87	0,87
11,0	0,89	0,87	0,88	0,86	0,87	0,87
12,0	0,90	1,04	1,07	1,05	0,97	1,00
13,0	0,94	1,04	1,08	1,09	0,98	1,02
14,0	0,98	1,05	1,12	1,13	1,12	1,08
15,0	1,03	1,07	1,18	1,19	1,18	1,13
16,0	1,12	1,09	1,25	1,14	1,23	1,14
17,0	1,17	1,17	1,29	1,20	1,30	1,22
18,0	1,12	1,23	1,37	1,38	1,38	1,29
19,0	1,28	1,31	1,42	1,45	1,45	1,38
20,0	1,34	1,46	1,50	1,46	1,52	1,45
21,0	1,46	1,48	1,57	1,54	1,55	1,52
22,0	1,56	1,54	1,64	1,80	1,70	1,64
23,0	1,67	1,65	1,88	1,88	1,91	1,79
24,0	1,87	1,90	2,11	1,97	2,10	1,99
25,0	2,06	2,12	2,18	2,11	2,34	2,16
26,0	2,36	2,55	2,83	2,70	2,58	2,60
27,0	2,83	2,87	3,21	3,09	3,10	3,02
28,0	2,93	2,99	3,27*	3,20*	3,20*	3,11
28,5	2,99	3,08	3,30*	3,17*	3,30	3,16*
29,0	3,08	3,40*	3,27*	3,20*	3,45*	3,28*
30,0	3,33*	3,44*	4,12*	4,15*	4,30*	3,94*

* - Início da precipitação do ferro

Os cálculos estequiométricos para precipitação do ferro sob forma de hidróxido, para alíquotas padronizadas de 500 ml, mostraram necessitar um consumo em torno de 10,0 ml de hidróxido de amônio 30%. Entretanto, os resultados obtidos em laboratório e mostrados na **Tabela 22** demonstraram necessitar do triplo deste volume, devido: Ocorrência da reação do ácido livre com o hidróxido, resultando formação do sulfato de amônia que é solúvel. Necessidade da elevação do pH aproximadamente do valor zero do licor até o valores compreendidos entre 3 e 4 que é a faixa de reação de precipitação íons de ferro sob forma de hidróxido.

4.1.5.1 - Caracterização do hidróxido de ferro

O precipitado do hidróxido formado depois de lavado e seco, foi encaminhado para análise química por E.D.S e também para análise por difratometria de Raio X. e o resultado da análise mostrou a formação de uma fase sólida de baixa cristalinidade, não podendo ser identificada a forma do hidróxido formado. Entretanto, para a comprovação da formação do hidróxido, calcinamos este material à 900°C por uma hora e também submetemos a análise difratométrica para compará-lo com o material de baixa cristalinidade, sendo esta comparação mostrada no espectro na **Figura 12**. Este espectro mostrou somente a formação de dois óxidos: hematita $\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3$ e magnetita $\text{Fe}_3^{2,67+}\text{O}_4$, provenientes dos hidróxido precipitado.

A análise química por E.D.S, mostrada na **Tabela 23**, apresentou um teor de 7,5 % de enxofre proveniente do ácido sulfúrico do licor e metal o ferro com uma pureza de 92,5%,

TABELA 23 -- Análise química por E.D.S, realizada no precipitado de hidróxido

Metal	1ª leitura	2ª leitura	3ª leitura	Média
Ferro	92,83%	91,88%	92,84%	92,52%
Enxofre	7,17%	8,12%	7,16%	7,48%

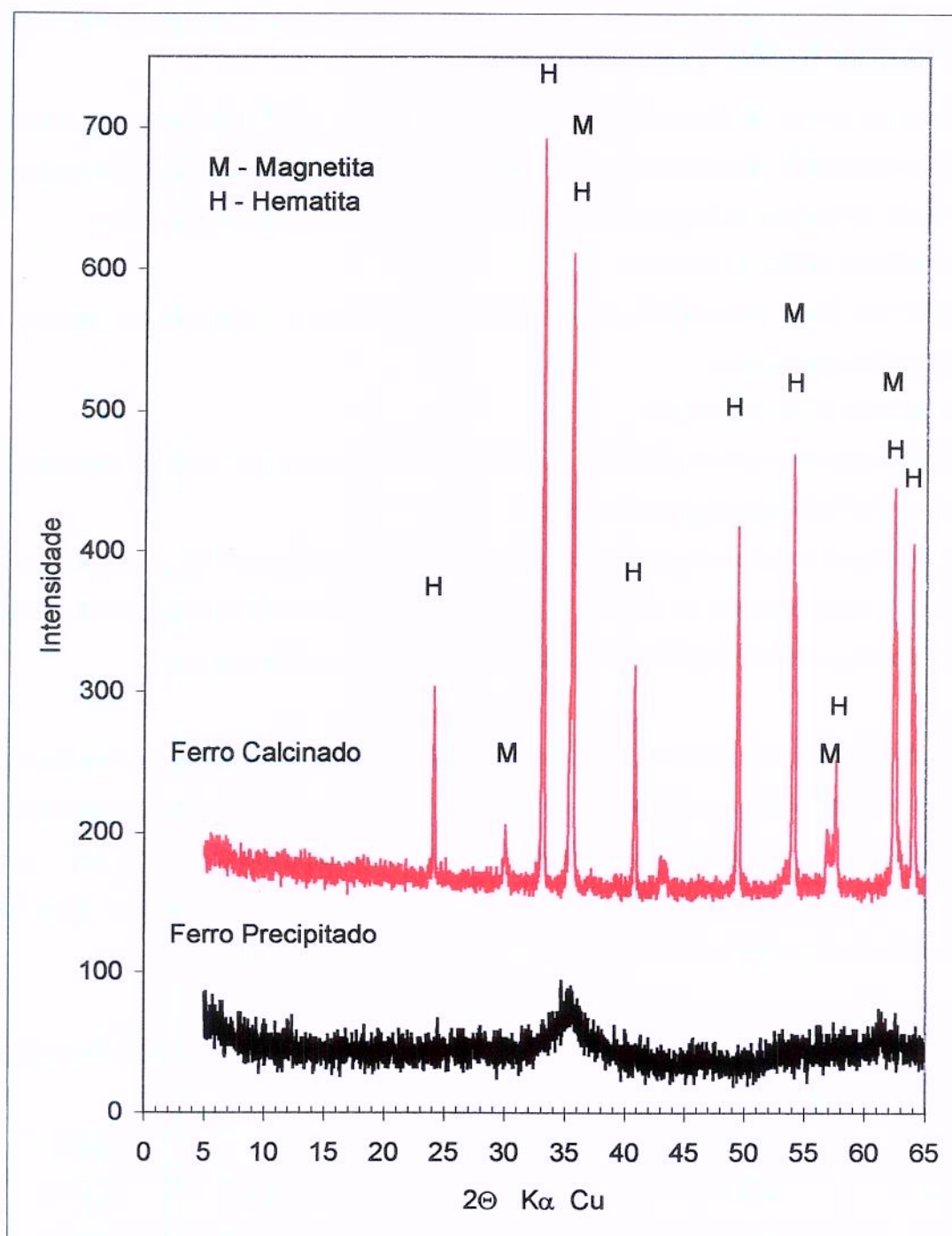


FIGURA 12 - Espectro de difração de Raio – X do ferro precipitado e calcinado

4.1.6 - PRECIPITAÇÃO DO NÍQUEL SOB FORMA DE SULFATO DUPLO DE NÍQUEL E AMÔNIO HEXA HIDRATADO

O eletrólito isento de ferro constituído de íons Ni^{+2} e Cd^{+2} sob forma de sulfato foi submetido a concentração por evaporação e posterior precipitação com formação do sal duplo de amônio e níquel. As etapas de formação deste composto pode ser discriminada como:

1. Formação do sulfato de amônio

O ácido sulfúrico livre proveniente da lixiviação, reage com o hidróxido de amônio com formação do sulfato de amônio .

2. Formação do sulfato de níquel.

O metal níquel reage com o ácido sulfúrico da lixiviação com formação do sulfato de níquel.

3. Formação do sal duplo de níquel e amônio

Os sulfatos de níquel e amônio formados na lixiviação em um pH entre $5 < \text{pH} < 6$, reagem com formação do sal sulfato duplo de amônio e níquel hexahidratado. Um indicativo da formação deste sal é a mudança da coloração do eletrólito que passa da cor verde para azul

. Esta solução foi submetida a concentração por evaporação, seguida de resfriamento à temperatura ambiente, e após o tempo de repouso de 12 horas, ocorre a precipitação do sal. A suspensão formada foi filtrada resultando como torta o precipitado contendo sal. Como o precipitado é solúvel em água não foi possível lavá-lo antes de encaminhamento para análise química por E.D.S. O resultado desta análise é apresentado na Tabela 24.

TABELA 24 – Análise química por E.D.S, realizada na primeira precipitação do sulfato duplo de amônio e níquel

Metal	1ª leitura	2ª leitura	3ª leitura	Média
Enxofre	46,90 %	50,36 %	48,66 %	48,66 %
Cádmio	22,57 %	24,86 %	23,61 %	23,61 %
Níquel	30,53 %	24,78 %	27,92 %	27,74 %

Os valores encontrados nesta análise mostraram haver um elevado teor de cádmio no sal formado proveniente do eletrólito. Assim, visando a redução deste metal no sal foi realizada uma reprecipitação (também denominada de segunda precipitação) do precipitado sob as mesmas

condições anteriores. A **Tabela 25.** apresenta os resultados da análise de E.D.S. para esta segunda precipitação. Como pode ser observado, os resultados mostraram ocorrer uma redução significativa no teor do metal cádmio e a análise difratométrica ilustrada na **Figura 13** comprovaram a inexistência de compostos de cádmio neste precipitado..

TABELA 25 – Análise química por E.D.S, realizada na segunda precipitação do sulfato duplo de amônio e níquel

Metal	1ª leitura	2ª leitura	3ª leitura	Média
Enxofre	53,81 %	51,81 %	56,68 %	54,10 %
Cádmio	1,91 %	1,77 %	0,77 %	1,48 %
Níquel	44,29 %	46,26 %	42,55 %	44,42 %

A identificação deste composto denominado de sulfato duplo de amônio e níquel hexahidratado, de fórmula $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot \text{Ni}^{2+}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi realizada por análise de difratometria de Raio X, e o respectivo espectro é mostrado na **Figura 13**

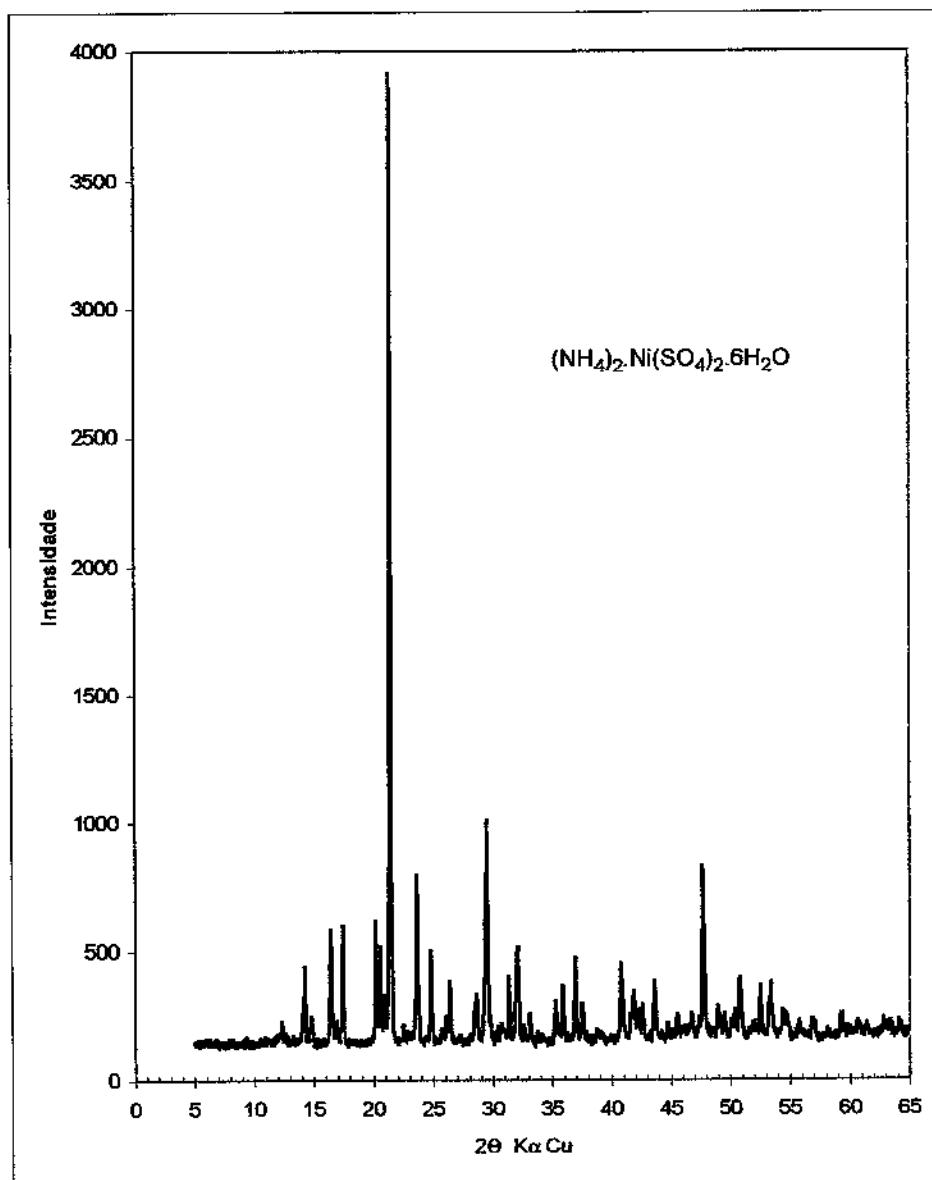


FIGURA 13 - Espectro de difração de Raio – X do precipitado do sulfato duplo de amônio e níquel hexahidratado

4.1.7 - OBTENÇÃO DO CÁDMIO METÁLICO POR ELETRODEPOSIÇÃO

O início dos estudos sobre a eletrodeposição do cádmio a partir do eletrólito isento de ferro e níquel constituído de íons Cd^{+2} sob forma de sulfato proveniente do filtrado da filtração do sulfato duplo de amônio e níquel hexahidratado, foi realizado através da técnica potenciodinâmica de voltametria cíclica utilizando platina como contra eletrodo e aço inoxidável 302 como eletrodo de trabalho. O potencial foi medido em relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado e o sistema eletroquímico nesta etapa foi mantido a temperatura de 22°C

Para se determinar os parâmetros corrente e potencial de deposição e dissolução da camada de cádmio, foram realizados ensaios de voltametria cíclica, a partir de um potencial em circuito aberto até seis potenciais catódicos: $-2,2\text{V}$, $-2,0\text{V}$, $-1,8\text{V}$, $-1,6\text{V}$, $-1,4\text{V}$ e $-1,2\text{V}$ em função do eletrodo de calomelano saturado

As curvas de voltametria cíclica sobreposta (voltamogramas) mostraram que para a varredura reversa até o potencial anódico, atingiu o valor 0 (zero) V sendo os ensaios interrompidos após a formação dos picos de dissolução das camadas depositada. A **Figura 13** ilustra os ensaios realizados a temperatura de 22°C , mostrando que o potencial catódico máximo atingiu $-2,5\text{ V}$ e anódico $0,0\text{ V}$. e que a parte anódica da voltametria cíclica revelou um aumento na intensidade do pico de dissolução proporcional potencial aplicado, indicando um aumento do conteúdo de cádmio depositado em função do aumento do potencial catódico atingido.

Os resultados destes ensaios definiram os intervalos dos parâmetros potencial e corrente. O gráfico da **Figura 14** ilustra que o intervalo entre -1 e $-2,25\text{ V}$ correspondem aos valores aproximados de corrente entre -60 e -325 mA . Estes intervalos garantiram a não ocorrência da dissolução do cádmio, compreendido entre $-0,6 < E (\text{V}) < -0,4$.

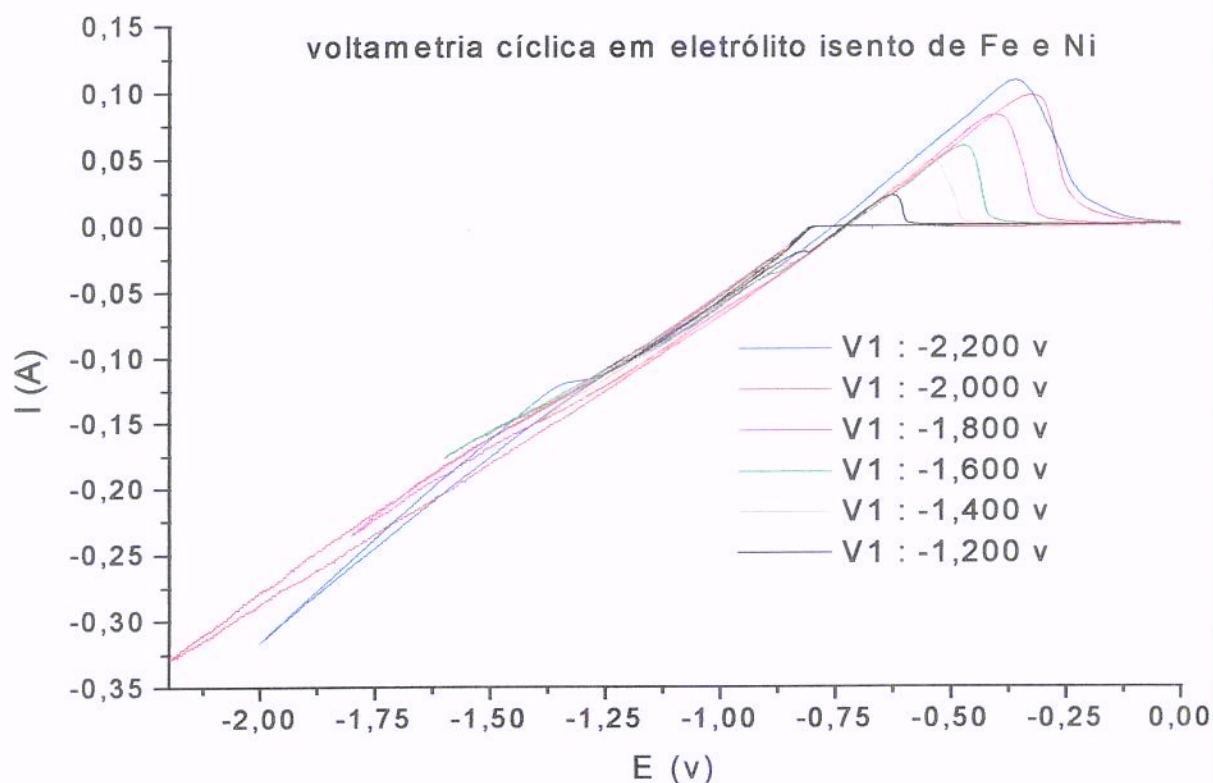


FIGURA 14 - Voltametrias Cíclicas realizadas a temperatura de 22^o C

4.1.7.1-DETERMINAÇÃO DA INTENSIDADE E DENSIDADE DE CORRENTE

[BARTOLOZZI, L. M; et al 1995], estudando a deposição do cádmio em eletrólitos de sulfato de cádmio e níquel concluiu que para uma amperagem constante otimizada em 300 mA, a variação do potencial catódico foi 0,04 volts quando comparado com o eletrodo de calomelano saturado. Esta amperagem fornece uma densidade de corrente igual a 0,0375 A/cm² que foi adotada nos ensaios de eletrodeposição.

4.1.7.2. CRONOPOTENCIOMETRIA

Definido o valor da densidade de corrente, foi realizado ensaio cronopotenciométrico, que consistiu na aplicação da intensidade de corrente constante de 300 mA ou da densidade igual

0,0375 A/cm² durante 3 horas e 30 minutos aproximadamente, resultando numa representação gráfica da variação do potencial em função do tempo. A variação da temperatura influencia na densidade de corrente, e esta elevação ocasiona aumento a densidade de corrente e conseqüentemente na taxa de deposição. A temperatura definida para os ensaios de deposição foi de 50⁰C,

O objetivo do ensaio de cronopotenciometria foi a possibilidade de estabelecer o estreitamento da faixa do potencial de trabalho para deposição do cádmio como ilustra a **Figura 15**

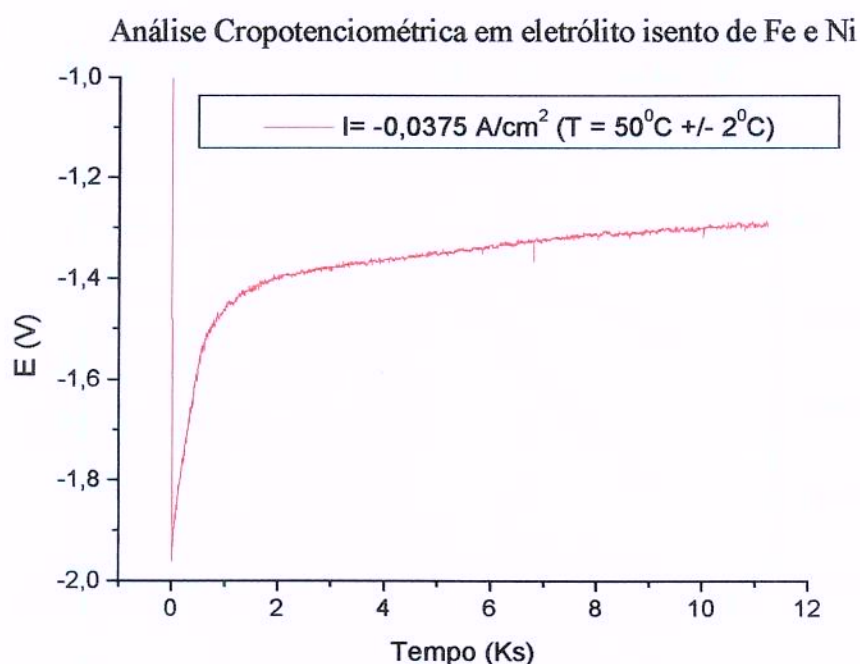


FIGURA 15 Ensaio de cronopotenciometria realizado a temperatura de 50 °C

O gráfico da **Figura 15** mostra a variação do potencial com intervalo tempo e observa-se que para 11 Ks (3h 5m) este potencial tende a se estabilizar em um valor próximo de - 1,3 V. O intervalo considerado como de segurança ficou compreendido entre - 1,9 e - 1,3 V e o valor escolhido prático foi a média aritmética entre eles igual a -1,6 V ,

4.1.7.3. - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA ELETRODEPOSIÇÃO DO CÁDMIO

A influência da temperatura no processo de eletrodeposição foi avaliada através de dois ensaios de voltametria cíclica para o potencial de $-1,6$ V, para duas diferentes temperaturas de 22 e 50 °C. Como pode ser observado na **Figura 16**, a parte anódica da voltametria revelou um aumento significativo do pico de dissolução indicando que o aumento da temperatura interferiu favoravelmente no processo de deposição do cádmio

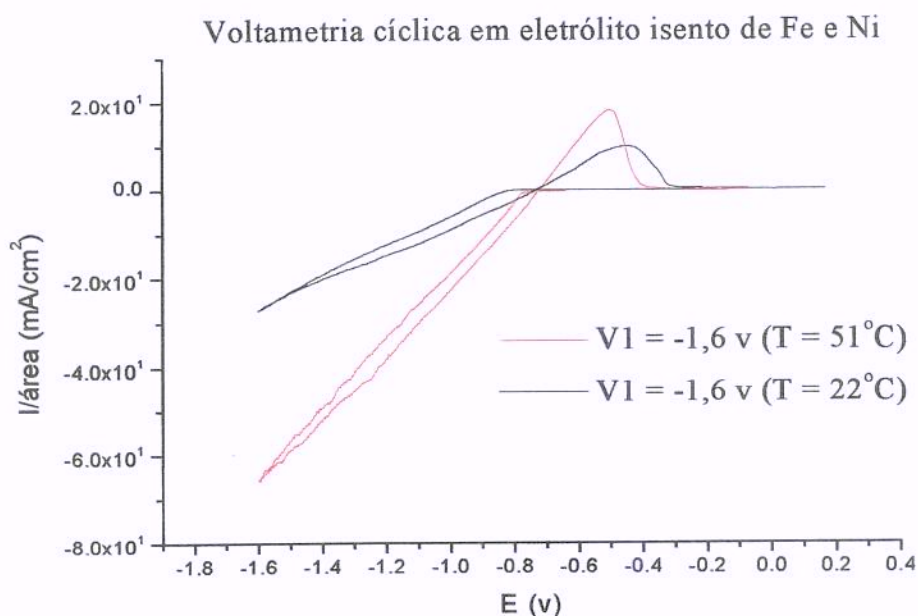


FIGURA 16 – Comparação entre as voltametrias cíclicas realizadas a $-1,6$ V às temperaturas de 22°C e 50°C

Definidos os parâmetros densidade de corrente e potencial, os ensaios de deposição do cádmio programados para um intervalo de tempo de 10,4 Ks (2h 52m) resultaram em depósitos de cor cinza escuro, após secagem à $60,0$ °C em estufa por um período de 6 h foram encaminhados para análise química por E.D.S, e estes valores estão apresentados na **Tabela 26**

TABELA 26 – Análise química por E.D.S, realizada no depósito de cádmio obtido por corrente contínua

Metal	1ª leitura	2ª leitura	3ª leitura	Média
Cádmio	96,83%	96,58%	96,98%	96,13%
Ferro	3,17%	3,42%	3,02%	3,20

4.2 – RENDIMENTO CALCULADO EM MASSA PARA O PROCESSO PROPOSTO

O cálculo do rendimento para o processo proposto, representado pela comparação das concentrações dos metais ferro, níquel e cádmio obtidas no licor de lixiviação e também no eletrólito (banho) após a eletrodeposição do cádmio, estão mostrados na **Tabela 27**. Estas análises foram realizadas no INSTITUTO DE QUÍMICA – UNICAMP com a técnica de Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma com Acoplamento Induzido.

TABELA 27 – Determinação dos rendimentos dos metais Fe, Ni e Cd

Metal	Concentração no licor	Concentração no eletrólito	Rendimento
Ferro	2856*ppm	—	100,0%
Níquel	4856**ppm	820ppm	83,0%
Cádmio	4823***ppm	2040 ppm	57,0%

*Obtido pela média dos valores da Tabela E1 do Anexo E

**Obtido pela média dos valores da Tabela F1 do Anexo F

***Obtido pela média dos valores da Tabela G1 do Anexo G

4.3 – ENQUADRAMENTO DO PROCESSO PROPOSTO NA ESTRATÉGIA DE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Os compostos constituintes das baterias Ni – Cd classificados como Resíduos Sólidos Classe I –Perigosos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas(ABNT), [Norma NBR-10004 (1987)], estão enquadrados no Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos, que inclui na sua estratégia os itens: Redução na fonte, Reutilização do material aproveitável tal como

descarte, Reciclagem do material e Disposição final. O enquadramento do processo proposto nesta estratégia pode ser representado como:

1-Redução na fonte

Para este item, também denominado de Redução de resíduos na sua origem, verificou-se que o processo proposto apresentou uma redução de cerca de 22 % entre a massa da cápsula considerada como descarte pela empresa e a massa da cápsula considerada descarte do processo,

2-Reutilização do material aproveitável tal como descartado

Este item pode ser entendido como de reuso dos materiais em atividades menos nobres ou em outras finalidades, de maneira a prolongar o ciclo de vida do produto descartado. O enquadramento do processo proposto neste item é evidenciado pelos produtos descartáveis resultantes com aplicações em:

- Plásticos –Agregados para construção civil
- Invólucros externos – Matéria prima para fabricação de ligas metálicas

3-Reciclagem dos materiais com valor econômico

O processo objetivou a obtenção dos compostos metálicos de Fe, Ni e Cd com valores agregados discriminados abaixo e as principais aplicações:

- FERRO – Obtido sob forma de hidróxido de cor marrom – vermelho utilizado principalmente como pigmento para tintas e indústrias cerâmica
- NÍQUEL – Obtido sob forma de sulfato duplo de amônio e níquel hexahidratado, de coloração azul, tem aplicação em indústria têxteis e indústria de couro (o Brasil não produz este sal e importa a um valor de R\$ 250,00 / 500 g)
- CÁDMIO – Obtido sob a forma metálica com aplicação em revestimento contra corrosão, aços especiais para reatores e baterias e pilhas Ni-Cd

4-Reciclagem Energética

Este item também conhecido como sendo gerador de energia, proveniente pela redução de volume dos resíduos pela combustão e/ou eliminação de todo o conteúdo orgânico causador do impacto negativo quando levado a aterros, e neste item incluímos o processo através da redução de plásticos provenientes das cápsulas

5-Disposição do Resíduo Final

O resíduo final que não encontra potencial de valorização, não deve conter compostos patogênicos prejudiciais à saúde pública e para este item o processo proposto não se enquadra porque:

O teor máximo permissível de metal cádmio como efluente líquido não deve ultrapassar 0,5 mg / L e o valor obtido no eletrólito após a eletrodeposição do cádmio foi de 2,04 g / L

O teor máximo permissível de metal níquel como efluente líquido não deve ultrapassar 3,98 mg / L e o valor obtido no eletrólito após a eletrodeposição do cádmio foi de 0,82 g / L. Portanto constitui-se em efluente que exige outros tratamentos de segregação ou sua disposição deverá ocorrer em aterros classe I

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- O processo químico hidrometalúrgico proposto para recuperação dos metais ferro, níquel e cádmio constante das operações de lixiviação ácida precipitação e eletrodeposição utilizando como matéria prima eletrodos bobinados de baterias de Ni-Cd provenientes de telefonia celular, demonstrou ser viável tecnicamente obtendo como produto final compostos com valores agregados sob a forma de hidróxido de ferro, sulfato duplo de amônio e níquel hexahidratado e cádmio metálico.

- O processo apresentou um rendimento em massa de

- ~ 100 % para o metal ferro
- ~ 83 % para o metal níquel
- ~ 57 % para o metal cádmio

- Sob o ponto de vista ambiental, o enquadramento do processo proposto com relação as estratégias de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos satisfizeram os itens

- Redução na fonte – Apresentou uma redução de 22 % da massa da cápsula considerada descarte pela empresa

- Reutilização do Material aproveitável como Descarte – O reuso dos materiais em atividades menos nobres ou em outras facilidades de maneira a prolongar o ciclo de vida do produto descartado, estão representados pelas matérias primas obtidas resultantes do descapsulamento com aplicação para a construção civil e matérias primas para ligas metálicas.

- Reciclagem dos Materiais com Valor Econômico – Os produtos finais, obtidos sob forma de compostos metálicos com valores agregados, apresentam aplicações nas indústrias de pigmentos para tintas e vernizes, indústria cerâmica, indústrias têxteis e couro e revestimentos de corrosão.

- Reciclagem Energética – A eliminação do conteúdo orgânico causador do impacto negativo quando levado a aterros está representado pela redução dos plásticos provenientes das cápsulas consideradas como descarte.

Sugestão para futuros trabalhos

- Possibilidade de adequar o processo para outros tipos de baterias
- Possibilidade de recristalizações sucessivas do sal de níquel, objetivando aumentar os tamanhos dos cristais, facilitando a filtração com redução destes no filtrado aumentando o rendimento final para este metal.
- Melhoria no processo para eletrodeposição do cádmio, estudando as variáveis tempo, geometria dos eletrodos, densidade de corrente e concentração do eletrólito individualmente e/ou efeitos sinérgicos entre eles.
- Obtenção do cobalto, existente no eletrólito final do processo por técnicas de extração líquido-líquido ou eletrodeposição seletiva

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Este levantamento bibliográfico foi realizado utilizando-se da pesquisa através dos bancos de dados Nacionais e Internacionais disponibilizados pelo SBU (Sistemas de Bibliotecas da Unicamp) descritos abaixo, com o objetivo de pesquisar e selecionar publicações impressas e eletrônicas consideradas de interesse ao desenvolvimento da pesquisa em questão.

- **Acervus**
- **Probe**
- **Web of Science**
- **Erl**
- **Scielo**

A relação da bibliografia selecionada por ano de publicação e já consultada , considerada de interesse para este trabalho, com período de abrangência de 1990 à 2001, foi selecionados, seguindo um critério de prioridade onde se destaca os assuntos baterias cádmio – níquel, processos de reciclagem e meio ambiente.

1. Arthur, I.Vogel, Química Analítica Qualitativa 5ª editora Mestre Jou, 1974 pp 665
2. Bartolozzi, L.M.; Braccini, G.; Bonvini, S.; Marconi, F.P.. Hydrometallurgical recovery process for nickel-cadmium spent batterie... *Jornal of Power Sources*, v 55, p.247-250.

3. Bernard, M.C; Cortes, R; Takenout, P; Bernard, P; Senyarrich, S. Structural defects and electrochemical reactivity of β - Ni (OH)₂ . *Jornal of Power Sources*, v 63, p2.47-254. 1996
4. Burri, R ; Weber, A. The Wimmis project... *Jornal of Power Sources*, v 57, p.31-
5. Carvalho,S.M.L. Gerenciamento de Resíduos Hospitalares e Avaliação da Secagem como Método de Redução de Volume e Grau de Periculosidade. 2003. 197f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP , São Paulo, S.P.
6. Crompton,.T.R. Battery Reference Book. 2. ed. Butterworthmh Heinemann Ltd pp 19/3 a 19/5 1995 – ENGLAND - Londres
7. Data Energyzer : “Nickel – Metal Hydride”
<http://www.dataenergyzer.com/batteryinfo/application-manual/nickel-metalhydrite.htm>,
acessado em agosto de 2002.
8. Enciclopédia of Industrial Chemical Analysis (SNEEL,D.F.) v.8 U.S.A. ed.John Willey & Sons Inc, 1969 pp 46
9. Espinosa, D.C.R, Tenório, J.A.S. Reciclagem de Pilhas e Baterias no Mundo. Seminário de Reciclagem de Metais Não Ferrosos (ABM) –Outubro 2000 São Paulo - SP.
10. Espinosa, D.C.R. Reciclagem de Baterias de Níquel - Cádmio. 2002. 195f. dissertação (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, SP.
11. Fahrni, H.P. Battery – recycling as part of the Swiss waste management concept *Jornal of Power Sources*, v 57, p.47-49. 1995 *
12. Frohlich, S ; Sewing, D. The Batenus for recycling mixed battery waste... *Jornal of Power Sources*, v 57, p.27-30 1995
13. Garcia, A..Solidificação – Fundamentos e Aplicação 1ed. Editora Unicamp, 2001 pp 399
14. Genesti, W. Situation in the European Community and Germany concerning regulation about used batteries with an outlook on other countries *Journal of Power Sources*, v 57, p.13-17. 1995
15. Isidor Buchaman – Chapter 1: “When was the battery invented?”
<http://www.buchmann.ca/chapter1>. acessado em fevereiro de 2002

16. Jayshree, R.S ; Kamath, P.V ; Subbanna, G.N. The effect of cristallinity on the reversible discharge capacity of nickel hydroxide... *Journal of the Electrochemical Society*, v 147, n° 6, p.2029-2032. 2000
17. Kiehne, H.A. Battery Tecnology Handbook. 2. ed. Marcel Dekk, Inc pp 229 a 235 1989 - USA
18. Lankey, R.L. Materials Management and Recycling for Nickel – Ccadmium Batteries. 1998. 212f. Dissertação (Doctor of Philosophy in Civil and Enviroment Engineering) --Carnegie Mellon University, Pittsburg, USA .
19. LIANA JOHN . , “Artigo Avulso (jornalista) : Reciclagem de pilhas e baterias ainda é incipiente” Responsável pela a Área Ambiente, Ciência e Tecnologia na Agência de Estado de São Paulo. – fonte: Governo do Estado de São Paulo – acessado em maio 2002
20. Meador, W.R The Pecos project... *Journal of Power Sources*, v 57, p.53-57 1995
21. Oliveira, D.C. Reciclagem de Pilhas. 2002. 133f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, S.P.
22. Reciclagem de Pilhas e Baterias; <http://www.neoambiental.com.br/htmlnoticias-reportagem> acessado em 2002
23. Ruetschi, P. Energy storage and the enviroment : the role of battery technology. *Jornal of Power Sources*, v 42, p.1-7. 1993 *
24. Singh, D. Characteristis and effect of γ NiOOH on cell performance and method to quantify it in nickel electodes... *Journal of the Electrochemical Society*, v 145, n° 1, p.116-120 1998
25. The UnMuseum –“The Baghdad Battery; <http://www.unmuseum.org/baterry./htm> cessado em 2004
26. Ullmann,. F ..Enciclopédia de Química Industrial 2ed editora Gustavo Gili seção II Tomo III 1950 (pp265 à 268,276e 291)

ANEXOS

ANEXO A

DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS CÁPSULAS DAS BATERIAS Ni-Cd E AS DIMENSÕES MÉDIAS DESTAS BATERIAS

TABELA1 - Composição das cápsulas de baterias de Cd-Ni descartáveis de telefonia celular

Ordem	Código	País	% Plásticos (em massa)	% Circuito (em massa)	% Baterias (em massa)
01	SNN4057X-K705 Z	Japão	19,61	2,03	77,95
02	SNN4019E-TUZI,21	México	22,34	1,75	75,82
03	SNN419-426MUXJ	México	21,03	1,64	77,15
04	SNN4057E-PK506D	Japão	19,33	1,96	78,60
05	SNN4057F-TUCF27	Japão	17,34	1,73	80,80
06	SNN4057E-PK501C	Japão	19,62	1,92	78,31
07	SNN4019C-432T2D	México	23,14	2,03	74,50
08	SNN4019C-425MuxL	Japão	20,36	1,66	77,78
09	SNN4057F-TKIL32	Japão	18,46	1,58	79,78
10	SNN4019C-433T2D	México	22,78	2,01	75,03
11	SNN4019E-7D70121	México	22,54	1,20	76,06
12	SNN4019C-PD528D1#	México	22,11	1,71	75,94
13	SNN4057D-PK412D3#	Japão	19,10	1,42	78,00
14	SNN4057E-TUZI22XG	Japão	18,93	1,03	79,72
15	SNN4057D-MKKG5L	Japão	19,35	1,57	78,901
16	SNN4057D-MKK6AA4	Japão	18,25	1,58	80,04
17	SNN40129C-507T1D	México	23,25	1,28	75,03
18	SNN4057D-MKKG9F	Japão	18,71	1,57	67,73
19	SNN4019E-XD703Z1#	Japão	19,27	2,01	76,97
20	SNN4019E-VD705BD	México	20,38	1,67	77,57
21	SNN4057C-408KUV3	Japão	17,02	1,60	81,17
22	SNN4057D-PK411D3	Japão	19,52	1,64	78,76
23	SNN7019E-XD36YIAHB	México	20,91	1,88	77,05
24	SNN4019E-CUBB1CCH	Japão	20,79	1,75	77,23
25	SNN4019E-XD64Z2	México	21,78	1,37	76,53
26	SNN4019E-507MD9452	Japão	22,42	1,73	75,63
27	SNN4019E-VUADBFGJ	Japão	20,68	1,99	77,21
28	SNN4019-CUB51*CC1A	México	21,18	1,76	76,89
29	SNN4019E-TD6321GBB	México	21,80	1,75	76,27
30	SNN4SNN057D-505MK	Japão	15,57	1,55	79,11
31	SNN4027-TUZ%FEE	Mexi	22,18	1,97	75,70
32	SNN4057F-XK705ZHC	Japão	19,96	2,00	77,79
33	SNN4019E-VUABCJGJ	Japão	20,95	2,08	76,67
34	SNN4531A-VD535F%F	México	22,07	1,75	75,85
35	SNN4019C-TD54921FC	México	23,80	1,53	74,73
36	SNN7058D-444P	México	19,27	1,82	78,68
37	SNN4057F-TKHC22HC	Japão	25,16	1,68	79,40
38	SNN4057F-VK507ANB	Japão	18,53	1,59	79,47
39	SNN4019E-VUADBGDJ	Japão	20,99	1,77	77,07
40	SNN4019E-TUAB25DB	México	22,45	1,86	75,55
41	SNN4057EPK508D2#FE	Japão	19,19	1,95	78,45
42	SNN1957EPK510C1#G	Japão	19,61	1,93	78,21

Continuação da Tabela A1

43	SNN4057D-444MKKB	Mexico	18,71	1,61	79,31
44	SNN4019C-TD50821EE	Mexico	22,59	2,00	75,21
45	SNN4057D-428MKLJ	Japão	19,02	1,53	79,36
46	SNN4027E-XUBFY1C1J	Japão	21,73	1,95	76,18
47	SNN4019E-VUZLBLGC	Japão	18,73	1,69	79,44
48	SNN4019E-VUAD9MGJ	Japão	21,31	1,78	76,72
49	SNN4019C-PD527D2#F	Mexico	22,08	1,71	74,62
50	SNN4019E-VUAD9MG	Japão	17,92	1,63	80,30
51	SNN4057E-VUAD9MGJ	Japão	18,82	1,74	79,36
52	SNN4019E-TUABG2%G	Japão	22,58	1,90	75,29
53	SNN4019E-TUAG21GE	Japão	22,35	1,88	75,64
54	SNN5077A-VK8035MA1	Japão	18,44	1,62	79,80
55	SNN4057C-339DK	Japão	20,00	1,77	78,11
56	SNN4057D-348TLK	Japão	19,55	1,70	78,56
57	57SNN4057F-VK612M	Japão	17,80	1,59	80,44
58	SNN4019E-VUZIBJFEC	Japão	22,28	1,77	75,85
59	SNN4019E-VUZK9LGA	Japão	21,79	1,72	76,39
60	SNN4057E-VUZIACFEE	Japão	17,91	1,43	80,54
61	ENN4019C-453T2D	Japão	23,07	2,08	74,66
62	SNN4019E-VUAABKGC	Japão	21,18	1,67	76,00
63	S/C	China	21,24	1,75	76,87
64	SNN4019'MUYJ6MEFC	Japão	22,96	1,73	75,19
65	SNIX4019E-MUYJ6MEF	Japão	20,39	1,69	78,24
66	SNN4057E-425PKL	Japão	2012	1,79	78,02
67	SNN4019C-433T1D	México	23,36	1,52	74,71
68	SNN4058D-PK407D3EE	Japão	18,82	1,80	79,12
69	SNN4057E-VUZI3KFFB	Japão	18,21	1,50	80,17
70	SNN4019E-VUZIBJFEC	Japão	18,31	1,30	70,29
71	SNN4057F-XK706XZAI	Japão	19,71	1,97	78,14
72	SNN4057D-TKKK23FA	Japão	19,52	1,36	78,73
73	SNN4019C-PD514C3#E	Mexico	22,69	1,69	75,38
74	SNN4019D-PD531F#FB	Mexico	23,87	1,69	78,79
75	SNN4057D-443MKKA	Japão	19,13	1,53	79,15
76	SNN44058E-VUZHEF05	Mexico	18,64	1,64	80,08
77	SNN4048D-PK406D2EE	Japão	19,12	1,55	79,02
78	SNN4019E-TD641G2GC	México	22,55	1,14	76,06
79	SNN4019E-VUZEDL%F	Japão	22,12	1,84	75,82
80	SNN4057E-TKJL15%GB	Japão	19,05	1,63	79,25
81	SNN4019C-FAC	Japão	23,63	1,74	74,77
82	SNN4150B-432MKLL	Mexico	18,57	1,61	79,56
83	SNN4019C-MUYJ9JFAB	Japão	23,51	1,20	74,86
84	SNN4150CTKJL12%GB	Japão	19,37	1,57	78,95
85	SNN4149B-501MD9447	Japão	19,56	1,77	76,65

Continuação da Tabela A1

86	SNN4059C-224T2K	Japão	20,42	1,63	77,72
87	SNN4057D-MKKJABEF	Japão	18,46	1,10	79,61
88	SNN4057D-501MKKD	Japão	18,89	1,54	79,42
89	SNN4019E-VUABGCJ	Japão	21,20	1,77	76,82
90	SNN4027E-CUBC*CCH	Japão	20,00	1,71	77,18
91	SNN4057E-PK509D1#FE	Japão	19,44	1,96	78,46
92	SNN4057E-TUZJ.12%FF	Japão	17,96	1,46	80,25
93	SNN4057D-PK412O3#F	Japão	19,50	1,69	78,89
94	SNN4019C-442T2O	Mexico	23,24	2,09	74,39
95	SNN4057D-451PK	Japão	20,50	1,74	77,88
96	SNN4057D-PK412D3#F	Japão	19,41	1,58	78,60
97	SNN4057FTRIG12GEJ	Japão	17,49	1,43	79,04
98	SNN4057F-VW8015GA1	Japão	18,80	1,08	79,74
99	SNN4019C-MUYJEFA	Japão	22,99	1,77	75,08
100	SNN4057F-VK7129AAI	Japão	18,11	1,67	80,01

TABELA A2 - Dimensões médias das baterias de Ni – Cd

Comprimento mm	Diametro mm
50,00	13,50

ANEXO B

ENSAIOS QUALITATIVOS PARA SOLUBILIZAÇÃO ÁCIDA DOS ELETRODOS BOBINADOS.

Os testes iniciais denominados de **qualitativos** foram realizados, para cada eletrodo bobinado, submetidos a abertura (solubilização) individualmente com três ácidos: sulfúrico, nítrico e clorídrico sendo que o ácido sulfúrico 30,0 % à 60,0° C foi o escolhido para as condições pré-estabelecidas, demonstrando sua viabilidade quanto a solubilização, bem como o menos custoso, sendo o resultados destes testes mostrado na **Tabela B1**.

TABELA B1 – Ensaios Qualitativos para escolha do agente lixiviante ácido

Condição dos ensaios

Tempo estabelecido 2,0 horas

Volume de ácido adicionado 300,0 ml

Ácido	Temperatura ambiente	Temperatura 60,° C
H ₂ SO ₄ - 30,0 %	-Elevada solubilização das massas ativas -Baixa solubilização dos Substratos	-Solubilização total das massas ativas -Elevada solubilização dos Substratos
HCl - 30,0 %	Muito baixa solubilização das massas ativas e substratos	-Baixa solubilização das massas ativas e dos substratos
HNO ₃ - 30,0 %	Reações exotérmica de solubilização para as massas ativas e substratos	-Reações muito violentas de solubilização para as massas ativas e substratos

Destes testes definimos o H₂SO₄ como sendo o principal agente lixiviante, entretanto, utilizando a mistura ácida HNO₃ e H₂SO₄ ocorreu aceleração na solubilização dos substratos

ANEXO C

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DE SÓLIDOS SOLUBILIZADOS PROVENIENTES DE ELETRODOS BOBINADOS DE BATERIAS Ni – Cd

A **Tabela C1** mostra as massas individuais de sólidos solubilizados obtidos de cinco eletrodos bobinados provenientes de baterias Ni – Cd escolhidas aleatoriamente e a **Tabela C2** as respectivas concentrações.

TABELA C1– Massa de eletrodos bobinados solubilizados provenientes de baterias Ni-Cd

Código	Bateria gr	Invólucro Metálico g	Eletrodo bobinado g (1)	Eletrodo seco g	Água evaporada g (2)
28	21,349	5,502	15,847	15,265	0,582
24	21,590	4,875	16,715	16,209	0,506
62	21,540	5,429	16,111	15,501	0,610
39	21,233	5,096	16,137	15,623	0,514
63	21,265	5,485	15,780	15,248	0,532

Membrana polimérica seca g	Eletrodo solubilizado g (3)
0,524	14,724
0,595	15,614
0,583	14,918
0,561	15,062
0,567	14,681

Observações com relação a tabela B1

- (1) Calculado pela diferença entre o peso da bateria (g) e o invólucro metálico (g).
- (2) Calculado pela diferença entre o peso do eletrodo bobinado (g) e o peso do eletrodo seco (g)
- (3) Calculado pela diferença entre o eletrodo seco (g) e a membrana polimérica (g)

TABELA C2– Cálculo das concentrações individuais de sólidos nos filtrados

Bateria Código	Eletrodo solubilizado (g)	Volume de ácido adicionado H ₂ SO ₄ - 200ml ; HNO ₃ -100ml	Volume total de filtrado (ml)	Concentração de sólidos no filtrado (g / L)
28	14,724	300,0	1000,0	C1 = 14,724
24	15,614	300,0	1000,0	C2 = 15,614
62	14,918	300,0	1000,0	C3 = 14,918
39	15,062	300,0	1000,0	C4 = 15,062
63	14,681	300,0	1000,0	C5 = 14,681

Planejamento estatístico e avaliação dos resultados com relação a média da concentração de sólidos no filtrado proveniente de baterias Ni – Cd do tipo A

1-Cálculo da concentração média C_M

$$C_M = \frac{\sum_{i=1}^5 C_i}{n} = 14,998 \quad C_i = \text{Concentrações nos filtrados individuais}$$

$n = \text{número de elementos} = 5$

Composição dos eletrodos bobinados de provenientes de baterias do tipo A

2-Cálculo da Variância S^2

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^5 (C_i - C_M)^2}{n-1} = 0,1402$$

3-Cálculo do Desvio Padrão

$$S = \sqrt{0,05314} = 0,3744$$

4-Cálculo do Grau de Liberdade

v - Graus de liberdade definido como $(n-1) = 4$

Observações

1- Como $n < 20$, utilizou-se o teste estatístico com distribuição “t”

2- Uma amostra aleatória retirada de uma distribuição é representada pela equação [BUTTON, S. 2001]*

$$t = \frac{\bar{y} - \mu}{S/\sqrt{n}} (*)$$

* Notas de aulas da disciplina IM-317 Metodologia para Planejamento Experimental e Análise de Resultados ministrada no 2º semestre de 2001

Onde :

μ - média da população representada pela concentração média $C_M = 19,998$ g/l

y - valor médio da amostra admitindo como sendo os valores das concentrações C_i

g/l

S - desvio padrão = 0,2305

n - número de ensaios = 5

Adaptando a equação (*) para o caso da solubilização ácida, temos:

$$t = \frac{C_i - C_M}{S/\sqrt{n}}$$

1ª Condição

Concentração máxima

$C_i = C_2 = 15,614$ g/l

$$t = \frac{15,614 - 14,998}{0,3769/\sqrt{5}} = 3,663$$

Para o valor de $t = 3,663$ e com grau de liberdade = 4 calculamos o valor de α através de tabela [BUTTON., SÉRGIO] igual a 0,8984 % que aproximamos para 1,0%

2ª Condição

Concentração mínima

$C_i = C_3 = 14,681$ g/l

$$t = \frac{14,681 - 14,998}{0,3769/\sqrt{5}} = -1,8847$$

Devido a simetria da curva de Gauss utilizamos o valor de $t = + 1,8847$ e com grau de liberdade = 4 calculamos o valor de α através de tabela [BUTTON., SÉRGIO] igual a 6,98 % que adotamos 7,0

Pelos resultados obtidos, concluímos que existe uma probabilidade de 92,0 % de acerto para os resultados compreendidos entre os valores máximo e mínimo da concentração

ANEXO D

**DETERMINAÇÃO DOS VOLUMES ESTEQUIOMÉTRICOS DE
ÁCIDO SULFÚRICO, ÁCIDO NÍTRICO E PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO UTILIZADO COMO AGENTE LIXIVIANTE NA
SOLUBILIZAÇÃO DE ELETRODOS BOBINADOS DE BATERIAS Ni
– Cd**

D.1 – CÁLCULO DO VOLUME ESTEQUIOMÉTRICO DE H_2SO_4

- Fabricante Merck
- Gravidade específica 1,84
- Pureza 95 – 98 %

Admitindo que este ácido esteja com 95,0 % de pureza calculamos esta massa estequiométrica, representada pelo volume de H_2SO_4 (95,0%) como

$$\frac{\text{Densidade} \times \text{Pureza}}{100} \Leftrightarrow \left[\frac{g \text{ de } H_2SO_4}{1,0 \text{ ml de } H_2SO_4 (\text{Pureza})} \right]$$

$$\frac{1,84 \times 95}{100} \Leftrightarrow \left[\frac{1,748 \text{ g de } H_2SO_4}{1,0 \text{ ml de } H_2SO_4 (95,0\%)} \right]$$

$$1,748 \text{ g } H_2SO_4 \longleftrightarrow 1,0 \text{ ml } H_2SO_4 (95,0\%)$$

$$36,28 \text{ g } H_2SO_4 \longleftrightarrow X_1 \text{ (Volume correspondente a massa do eletrodo 01)}$$

$$X_1 = 20,75 \text{ ml que admitimos } 21,00 \text{ ml}$$

$$35,59 \text{ g } H_2SO_4 \longleftrightarrow X_2 \text{ (Volume correspondente a massa do eletrodo 20)}$$

$$X_2 = 20,36 \text{ ml que admitimos } 21,00 \text{ ml}$$

$$35,11 \text{ g } H_2SO_4 \longleftrightarrow X_3 \text{ (Volume correspondente a massa do eletrodo 24)}$$

$$X_3 = 20,08 \text{ ml que admitimos } 21,00 \text{ ml}$$

$$34,40 \text{ g } H_2SO_4 \longleftrightarrow X_4 \text{ (Volume correspondente a massa do eletrodo 27)}$$

$$X_4 = 19,67 \text{ ml que admitimos } 20,00 \text{ ml}$$

$$35,90 \text{ g } H_2SO_4 \longleftrightarrow X_5 \text{ (Volume correspondente a massa do eletrodo 27)}$$

$$X_5 = 20,53 \text{ ml que admitimos } 21,00 \text{ ml}$$

D.2 – CÁLCULO DO VOLUME ESTEQUIOMÉTRICO DE HNO_3

- Fabricante Merck
- Gravidade específica 1,40
- Pureza 65 %

$$\frac{\text{Densidade} \times \text{Pureza}}{100} \Leftrightarrow \left[\frac{g \text{ de } \text{HNO}_3}{1,0 \text{ ml de } \text{HNO}_3 (\text{Pureza})} \right]$$

$$\frac{1,40 \times 65}{100} \Leftrightarrow 0,91 \frac{g \text{ HNO}_3}{\text{ml HNO}_3 (65,0\%)}$$

$$0,91 \text{ g HNO}_3 \quad \longleftrightarrow \quad 1,0 \text{ ml HNO}_3 (65,0\%)$$

Cálculo da Massa de ácido nítrico

1. O volume de total de agente lixiviante, foi admitido como sendo de 300,0 ml
2. Concentração de ácido nítrico neste agente - 2,0 % (massa/volume)

A massa de ácido nítrico existente no volume de 300,0 ml de lixiviante a uma concentração de 2,00 % é igual a :

$$300,0 \text{ ml} \times \frac{2,0 \text{ g HNO}_3}{100,0 \text{ ml}} = 6,0 \text{ g}$$

Cálculo do volume de ácido nítrico a uma concentração de 2,00%

O volume de ácido nítrico à 65,0 % para obtenção de uma concentração de 2,00 % no agente lixiviante para cada eletrodo ,é calculada como:

$$0,91 \text{ g HNO}_3 \quad \longleftrightarrow \quad 1,0 \text{ ml HNO}_3 (65,0\%)$$

$$6,0 \text{ g HNO}_3 \quad \longleftrightarrow \quad X_1 \text{ (Volume correspondente de HNO}_3 \text{ no eletrodo 01)}$$

$$X_1 = 6,59 \text{ ml que admitimos } 7,00 \text{ ml}$$

$$6,0 \text{ g HNO}_3 \quad \longleftrightarrow \quad X_2 \text{ (Volume correspondente de HNO}_3 \text{ no eletrodo 20)}$$

$$X_2 = 6,59 \text{ ml que admitimos } 7,00 \text{ ml}$$

$$6,0 \text{ g HNO}_3 \quad \longleftrightarrow \quad X_3 \text{ (Volume correspondente de HNO}_3 \text{ no eletrodo 24)}$$

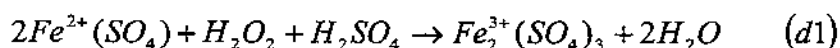
$$X_3 = 6,59 \text{ ml que admitimos } 7,00 \text{ ml}$$

$$6,0 \text{ g HNO}_3 \quad \longleftrightarrow \quad X_4 \text{ (Volume correspondente de HNO}_3 \text{ no eletrodo 27)}$$

$$\begin{array}{ccc}
 X_4=6,59 \text{ ml que admitimos } 7,00\text{ml} & & \\
 6,0 \text{ g HNO}_3 & \longleftrightarrow & X_5 \text{ (Volume correspondente de HNO}_3 \text{ no eletrodo 86)} \\
 X_5=6,59 \text{ ml que admitimos } 7,00\text{ml} & &
 \end{array}$$

D 3 – CÁLCULO DO VOLUME ESTEQUIOMÉTRICO DE H₂O₂

A cálculo da massa estequiométrica de peróxido de hidrogênio necessária para promover a oxidação dos íons de Fe²⁺ à Fe³⁺ existentes nos licores de lixiviação dos eletrodos bobinados foi determinada através da reação



Admitindo que a quantidade total de ferro existente nos licores de lixiviação existentes dos substratos catódicos e anódicos proveniente dos eletrodos bobinados esteja na forma de sulfato ferroso Fe²⁺(SO₄), calculamos a massa de sulfato ferroso individualmente em cada eletrodo através da relação, $\frac{2,72 \text{ g de Fe(SO)}_4}{1,0 \text{ g de Fe}}$ sendo estes valores mostrados na **Tabela D1**

TABELA D1 – Massa de sulfato ferroso existente em cada eletrodo tipo A

Eletrodo	Massa total de ferro existente nos substratos	Massa total de ferro representada em sulfato ferroso ¹
01	15,604 x 0,1877 = 2,92 g de Fe	2,92 x 2,72 = 7,94 g de Fe(SO ₄)
20	15,29 x 0,1877 = 2,87 g de Fe	2,87 x 2,72 = 7,80 g de Fe(SO ₄)
24	15,081 x 0,1877 = 2,83 g de Fe	2,83 x 2,72 = 7,69 g de Fe(SO ₄)
27	14,784 x 0,1877 = 2,77 g de Fe	2,77 x 2,72 = 7,53 g de Fe(SO ₄)
86	15,429 x 0,1877 = 2,89 g de Fe	2,89 x 2,72 = 7,86 g de Fe(SO ₄)

A cálculo da massa estequiométrica de peróxido de hidrogênio necessária para promover a oxidação do sulfato ferroso a sulfato férrico, existentes nos licores de lixiviação dos eletrodos bobinados foi determinada através da reação química (d1) que apresenta a seguinte relação:

$$\frac{0,112 \text{ g de H}_2\text{O}_2}{1,0 \text{ g de Fe(SO}_4\text{)}}$$

e estas massas estão representadas na **Tabela D2**

TABELA D2 – Massa estequiométrica de peróxido de hidrogênio necessária para promover oxidação do sulfato ferroso a férrico nos licores de lixiviação dos eletrodos bobinados do tipo A

Eletrodo	Massa total de ferro representada em sulfato ferroso ¹	Massa estequiométrica de peróxido de hidrogênio
01	$2,92 \times 2,72 = 7,94 \text{ g de Fe(SO}_4\text{)}$	$0,112 \times 7,94 = 0,9 \text{ g de H}_2\text{O}_2$
20	$2,87 \times 2,72 = 7,80 \text{ g de Fe(SO}_4\text{)}$	$0,112 \times 7,80 = 0,86 \text{ g de H}_2\text{O}_2$
24	$2,83 \times 2,72 = 7,69 \text{ g de Fe(SO}_4\text{)}$	$0,112 \times 7,69 = 0,84 \text{ g de H}_2\text{O}_2$
27	$2,77 \times 2,72 = 7,53 \text{ g de Fe(SO}_4\text{)}$	$0,112 \times 7,53 = 0,84 \text{ g de H}_2\text{O}_2$
86	$2,89 \times 2,72 = 7,86 \text{ g de Fe(SO}_4\text{)}$	$0,112 \times 7,86 = 0,9 \text{ g de H}_2\text{O}_2$

Do fabricante conhecemos :

- Fabricante: Perdrogen
- Gravidade específica ~ 1,43
- Pureza 30,0 %
- pH = 4,0

O cálculo da massa estequiométrica de peróxido de hidrogênio representada pelo volume de H_2O_2 (30,0%) foi calculada como

$$\frac{\text{Densidade} \times \text{Pureza}}{100} \Leftrightarrow \left[\frac{\text{g de H}_2\text{O}_2}{1,0 \text{ ml de H}_2\text{O}_2 (\text{Pureza})} \right]$$

$$\frac{1,43 \times 30}{100} \Leftrightarrow 0,429 \frac{\text{g H}_2\text{O}_2}{\text{ml H}_2\text{O}_2 (30,0\%)}$$

$$0,429 \text{ g H}_2\text{O}_2 \quad \longleftrightarrow \quad 1,0 \text{ ml H}_2\text{O}_2 (30,0\%)$$

$$0,90 \text{ g H}_2\text{O}_2 \quad \longleftrightarrow \quad X_1 \text{ (Volume correspondente a massa do eletrodo 01)}$$

$$X_1 = 2,09 \text{ ml que admitimos } 2,10 \text{ ml}$$

$$0,86 \text{ g H}_2\text{O}_2 \quad \longleftrightarrow \quad X_2 \text{ (Volume correspondente a massa do eletrodo 20)}$$

$$X_2 = 1,88 \text{ ml que admitimos } 2,00 \text{ ml}$$

$$0,84 \text{ g H}_2\text{O}_2 \quad \longleftrightarrow \quad X_3 \text{ (Volume correspondente a massa do eletrodo 24)}$$

$$X_3 = 1,95 \text{ ml que admitimos } 2,00 \text{ ml}$$

$$0,84 \text{ g H}_2\text{O}_2 \quad \longleftrightarrow \quad X_4 \text{ (Volume correspondente a massa do eletrodo 27)}$$

$X_4 = 1,95$ ml que admitimos 2,00ml

0,90 g H_2O_2 $\longleftrightarrow$ X_5 (Volume correspondente a massa do eletrodo 86)

$X_5 = 2,00$ ml

ANEXO E

**DETERMINAÇÃO DOS VOLUMES ESTEQUIOMÉTRICOS DE
HIDRÓXIDO DE AMÔNIO UTILIZADO PARA PRECIPITAÇÃO DO
HIDRÓXIDO DE FERRO EXISTENTE NO LICOR DE LIXIVIAÇÃO
PROVENIENTES DOS ELETRODOS BOBINADOS DE BATERIAS Ni
– Cd**

E.1 – CÁLCULO DO VOLUME ESTEQUIOMÉTRICO DE NH_4OH

Conhecemos:

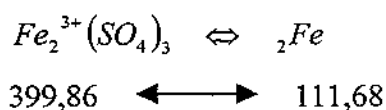
- Fabricante Quimex
- Gravidade específica 0,91
- Pureza 30,0 %

Calculamos da massa estequiométrica, representada pelo volume de NH_4OH (30,0%)

$$\frac{\text{Densidade} \times \text{Pureza}}{100} \Leftrightarrow \left[\frac{\text{g de } \text{NH}_4\text{OH}}{1,0 \text{ ml de } \text{NH}_4\text{OH} (\text{Pureza})} \right]$$

$$\frac{0,91 \times 30}{100} \Leftrightarrow \left[\frac{0,273 \text{ g de } \text{NH}_4\text{OH}}{1,0 \text{ ml de } \text{NH}_4\text{OH} (30,0\%)} \right]$$

A **TABELA 18** nos mostra a massa total individual de ferro solubilizada para cada um dos cinco eletrodos bobinados escolhidos, e para estes cálculos assumimos que as massa de ferro estão sob a forma de $\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_3$, podendo então relacionar estas massa como:

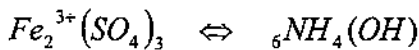
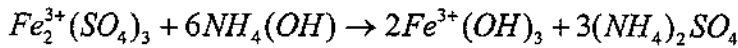


e estas determinações estão apresentadas na **TABELA E1**.

TABELA E1 – Massa de ferro representada em sulfato férrico existente nos substratos dos eletrodos bobinados do tipo A

Eletrodo	Massa total de ferro existente nos substratos	Massa total de ferro representada em sulfato férrico, existente no licor
01	$15,604 \times 0,1877 = 2,92 \text{ g de Fe}$	$2,92 \times 3,58 = 10,453 \text{ g de } \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
20	$15,29 \times 0,1877 = 2,87 \text{ g de Fe}$	$2,87 \times 3,58 = 10,274 \text{ g de } \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
24	$15,081 \times 0,1877 = 2,83 \text{ g de Fe}$	$2,83 \times 3,58 = 10,131 \text{ g de } \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
27	$14,784 \times 0,1877 = 2,77 \text{ g de Fe}$	$2,77 \times 3,58 = 9,91 \text{ g de } \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
86	$15,429 \times 0,1877 = 2,89 \text{ g de Fe}$	$2,89 \times 3,58 = 10,346 \text{ g de } \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

O cálculo da massa de hidróxido de amônio estequiométrico necessária para precipitar o hidróxido férrico, foi desenvolvido de acordo com a reação abaixo, com alíquotas de 500,0 ml de licor



5,228 g $Fe_2(SO_4)_3 \longleftrightarrow Y_1$ (Massa $NH_4 OH$ necessária para precipitar o hidróxido férrico existente na alíquota do licor do eletrodo 01)

$$Y_1 = 2,745 \text{ g de } NH_4 OH$$

5,137 g $Fe_2(SO_4)_3 \longleftrightarrow Y_2$ (Massa $NH_4 OH$ necessária para precipitar o hidróxido férrico existente na alíquota do licor do eletrodo 20)

$$Y_2 = 2,697 \text{ g de } NH_4 OH$$

5,065 g $Fe_2(SO_4)_3 \longleftrightarrow Y_3$ (Massa $NH_4 OH$ necessária para precipitar o hidróxido férrico existente na alíquota do licor do eletrodo 24)

$$Y_3 = 2,660 \text{ g de } NH_4 OH$$

$$399,86 \longleftrightarrow 210$$

4,955 g $Fe_2(SO_4)_3 \longleftrightarrow Y_4$ (Massa $NH_4 OH$ necessária para precipitar o hidróxido férrico existente na alíquota do licor do eletrodo 27)

$$Y_4 = 2,602 \text{ g de } NH_4 OH$$

5,173 g $Fe_2(SO_4)_3 \longleftrightarrow Y_5$ (Massa $NH_4 OH$ necessária para precipitar o hidróxido férrico existente na alíquota do licor do eletrodo 86)

$$Y_5 = 2,716 \text{ g } NH_4 OH$$

E os respectivos volume foram calculados pela relação

$0,273 \text{ g } NH_4 OH \longleftrightarrow 1,0 \text{ ml } NH_4 OH (30,0\%)$

$$2,745 \text{ g } NH_4 OH \longleftrightarrow X_1 \text{ (Volume } NH_4 OH (30,0\%) \text{ para o eletrodo 01)}$$

$$X_1 = 10,05 \text{ ml}$$

$$2,697 \text{ g } NH_4 OH \longleftrightarrow X_2 \text{ (Volume } NH_4 OH (30,0\%) \text{ para o eletrodo 20)}$$

$X_2 = 9,8796$ ml que admitimos 21,00ml

2,660 g NH_4OH $\longleftrightarrow$ X_3 (Volume NH_4OH (30,0%) para o eletrodo 24)

$X_3 = 9,74$ ml

2,602 g NH_4OH $\longleftrightarrow$ X_4 (Volume NH_4OH (30,0%) para o eletrodo 27)

$X_4 = 9,531$ ml

2,716 g NH_4OH $\longleftrightarrow$ X_5 (Volume NH_4OH (30,0%) para o eletrodo 86)

$X_5 = 9,948$ ml

ANEXO F

**TESTES QUALITATIVOS PARA DETERMINAÇÃO DOS
VOLUMES ESTEQUIOMÉTRICOS DE HIDRÓXIDO DE AMÔNIO
NECESSÁRIO PARA PRECIPITAÇÃO DO SULTATO DUPLO DE
AMÔNIO E NÍQUEL HEXA HIDRATADO EXISTENTES NOS
ELETRÓLITOS ISENTOS DE FERRO**

F.1 – ENSAIOS QUALITATIVOS PARA PRECIPITATAÇÃO DO SULFATO DUPLO DE AMÔNIO E NÍQUEL HEXA HIDRATADO

F.1.1 - Primeira série de ensaios

Foi realizada, assumimos as condições discriminadas como:

- Aliquota do eletrólito isento de ferro 25,0 ml
- Concentração de hidróxido de amônio 10,0 %
- Temperatura ambiente
- Agitação
- Monitoramento do pH através de “phmetro” com o eletrodo imerso na suspensão
- Adição de hidróxido de amônio através de bureta de 50,0 ml de capacidade graduada em cada 0,1 ml

Observações obtidas sobre esta série de ensaios

- 1 – Mudança da cor do eletrólito para azul na faixa do pH entre 5,1 e 5,4
- 2 – A solução permaneceu em repouso por 12,0 horas
- 3 – Não sendo verificado precipitado de níquel

F.1.2 - Segunda série de ensaios

Foi realizada, assumimos as condições discriminadas como

- Aliquota do eletrólito isento de ferro de 50,0 ml e 100ml
- Concentração de hidróxido de amônio 5,0 %
- Temperatura ambiente
- Agitação
- Monitoramento do pH através de “phmetro” com o eletrodo imerso na suspensão
- Adição de hidróxido de amônio através de bureta de 50,0 ml de capacidade graduada em cada 0,1 ml

Observações obtidas sobre esta série de ensaios

- 1 – Mudança da cor do eletrólito para azul na faixa do pH entre 5,4 e 5,5
- 2 – A solução permaneceu em repouso por 12,0 horas

3 – Não sendo verificado precipitado de níquel

F.1.3 - Terceira série de ensaios

Foi realizada, assumimos as condições discriminadas como

- Aliquota do eletrólito isento de ferro de 25,0 ml, 50ml e 100,0 ml
- Concentração de hidróxido de amônio 1,0 %
- Temperatura ambiente
- Agitação
- Monitoramento do pH através de “phmetro” com o eletrodo imerso na suspensão
- Adição de hidróxido de amônio através de bureta de 50,0 ml de capacidade graduada em cada 0,1 ml

Observações obtidas sobre esta série de ensaios

- 1 – Mudança da cor do eletrólito para azul na faixa do pH entre 5,3 e 5,6
- 2 – A solução permaneceu em repouso por 12,0 horas
- 3 – Quantidade muito reduzida de cristais de precipitado de níquel

F.1.4 – Quarta série de ensaios

Para quarta série de ensaios as condições pré definidas levamos em consideração a concentração do eletrólito por evaporação, assumimos as condições discriminadas como:

- Aliquota do eletrólito isento de ferro de 25,0 ml,
- Concentração de hidróxido de amônio 1,0 %
- Temperatura de concentração por evaporação do eletrólito 60,0 ° C , até redução de volume de eletrólito para ~1/3
- Resfriamento a temperatura ambiente
- Agitação
- Monitoramento do pH através de “phmetro” com o eletrodo imerso na suspensão
- Adição de hidróxido de amônio através de bureta de 50,0 ml de capacidade graduada em cada 0,1 ml

Observações obtidas sobre esta série de ensaios

- 1 – Mudança da cor do eletrólito para azul durante a concentração por evaporação
- 2 – Precipitação do níquel sob forma de $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot \text{Ni}^{2+}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sulfato duplo de Amônio e Níquel na faixa de pH 5,5

F1.5 – Quinta série de ensaios

Para a quinta série de ensaios as condições pré definidas foram as seguintes :

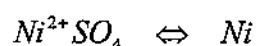
- Aliquota do eletrólito isento de ferro de 50,0 ml, 100,0 ml, 250,0 ml e 500,0 ml
- Concentração de hidróxido de amônio 1,0 %
- Temperatura de concentração por evaporação do eletrólito 60,0 ° C, até redução de volume do eletrólito para 1/3 do inicial
- Resfriamento a temperatura ambiente
- Agitação
- Monitoramento do pH através de “phmetro” com o eletrodo imerso na suspensão
- Adição de hidróxido de amônio através de bureta de 50,0 ml de capacidade graduada em cada 0,1 ml

Observações obtidas sobre esta série de ensaios

- 1 – Mudança da cor do eletrólito para azul durante a concentração por evaporação
- 2 – Precipitação do níquel sob forma de $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot \text{Ni}^{2+}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na faixa de pH 5,3 e 5,6
- 3 – Reprodutividade de todos os ensaios

F.2- DETERMINAÇÃO DOS VOLUMES ESTEQUIOMÉTRICOS DE HIDRÓXIDO DE AMÔNIO NECESSÁRIO PARA PRECIPITAÇÃO DO SULTATO DUPLO DE AMÔNIO E NÍQUEL HEXA HIDRATADO EXISTENTES NOS ELETRÓLITOS ISENTOS DE FERRO

A TABELA 20 nos mostra a massa total individual de níquel solubilizada para cada um dos cinco eletrodos bobinados escolhidos, e para estes cálculos assumimos que estas massa de níquel estão sob a forma de $\text{Ni}^{2+} \text{SO}_4$ podendo então relacionar estas massa como:

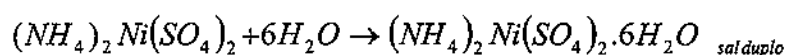
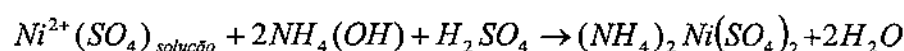


e estas determinações estão apresentadas na **TABELA F1**.

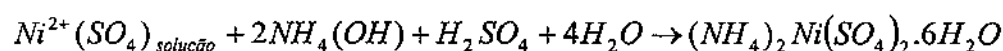
TABELA F1 – Massa de Níquel representada em sulfato de níquel existente nos substratos dos eletrodos bobinados do tipo A

Eletrodo	Massa total de níquel existente nos substratos	Massa total de níquel representada em sulfato de níquel, existente no eletrólito
01	$15,604 \times 0,3196 = 4,98$ g de Ni	$4,98 \times 2,63 = 13,09$ g de $NiSO_4$
20	$15,29 \times 0,3196 = 4,88$ g de Ni	$4,88 \times 2,63 = 12,83$ g de $NiSO_4$
24	$15,081 \times 0,3196 = 4,82$ g de Ni	$4,82 \times 2,63 = 12,76$ g de $NiSO_4$
27	$14,784 \times 0,3196 = 4,72$ g de Ni	$4,72 \times 2,63 = 12,41$ g de $NiSO_4$
86	$15,429 \times 0,3196 = 4,93$ g de Ni	$4,93 \times 2,63 = 12,96$ g de $NiSO_4$

O cálculo da massa de hidróxido de amônio estequiométrico necessária para precipitar o sulfato duplo de amônio e níquel hexa hidratado foi desenvolvido de acordo com a reação abaixo, **com alíquotas de 500,0 ml** de eletrólito isento de ferro



Pode também ser representada como:



6,545 g de $NiSO_4$ $\longleftrightarrow$ Z_1 (Massa $NH_4 OH$ necessária para precipitar o sulfato de níquel existente na alíquota do eletrólito isento de ferro do eletrodo 01)

$$Z_1 = 2,958 \text{ g de } NH_4 OH$$

6,415 g de $NiSO_4$ $\longleftrightarrow$ Z_2 (Massa $NH_4 OH$ necessária para precipitar o sulfato de níquel existente na alíquota do eletrólito isento de ferro do eletrodo 20)

$Z_2 = 2,90$ g de NH_4OH

6,38 g de $\text{NiSO}_4 \longleftrightarrow Z_3$ (Massa NH_4OH necessária para precipitar o sulfato de níquel existente na alíquota do eletrólito isento de ferro do eletrodo 24)

$Z_3 = 2,883$ g de NH_4OH

6,205 g de $\text{NiSO}_4 \longleftrightarrow Z_4$ (Massa NH_4OH necessária para precipitar o sulfato de níquel existente na alíquota do eletrólito isento de ferro do eletrodo 27)

$Z_4 = 2,80$ g de NH_4OH

6,48 g de $\text{NiSO}_4 \longleftrightarrow Z_5$ (Massa NH_4OH necessária para precipitar o sulfato de níquel existente na alíquota do eletrólito isento de ferro do eletrodo 86)

$Z_5 = 2,92$ g NH_4OH

CÁLCULO DO VOLUME ESTEQUIOMÉTRICO DE NH_4OH

Do fabricante conhecemos:

- Fabricante Quimex
- Gravidade específica 0,91
- Pureza 30,0 %

Admitindo esta pureza calculamos esta massa estequiométrica, representada pelo volume de NH_4OH (30,0%) como

$$\frac{\text{Densidade} \times \text{Pureza}}{100} \Leftrightarrow \left[\frac{\text{g de } \text{NH}_4\text{OH}}{1,0 \text{ ml de } \text{NH}_4\text{OH} (\text{Pureza})} \right]$$

$$\frac{0,91 \times 30}{100} \Leftrightarrow \left[\frac{0,273 \text{ g de } \text{NH}_4\text{OH}}{1,0 \text{ ml de } \text{NH}_4\text{OH} (30,0\%)} \right]$$

E os respectivos volume foram calculados pela relação

$0,273 \text{ g } \text{NH}_4\text{OH} \longleftrightarrow 1,0 \text{ ml } \text{NH}_4\text{OH} (30,0\%)$

2,958 g NH_4OH $\longleftrightarrow$ W_1 (Volume de NH_4OH necessário para precipitar o sulfato duplo de níquel existente na alíquota do eletrólito isento de ferro do eletrodo 01)

Volume NH_4OH (30,0%) para o eletrodo 01)

$$W_1 = 10,83 \text{ ml}$$

2,90 g NH_4OH $\longleftrightarrow$ W_2 (Volume de NH_4OH necessário para precipitar o sulfato duplo de níquel existente na alíquota do eletrólito isento de ferro do eletrodo 20)

Volume NH_4OH (30,0%) para o eletrodo 20)

$$W_2 = 10,62 \text{ ml}$$

2,883 g NH_4OH $\longleftrightarrow$ W_3 (Volume de NH_4OH necessário para precipitar o sulfato duplo de níquel existente na alíquota do eletrólito isento de ferro do eletrodo 24)

Volume NH_4OH (30,0%) para o eletrodo 24)

$$W_3 = 10,56 \text{ ml}$$

2,80 g NH_4OH $\longleftrightarrow$ W_4 (Volume de NH_4OH necessário para precipitar o sulfato duplo de níquel existente na alíquota do eletrólito isento de ferro do eletrodo 27)

Volume NH_4OH (30,0%) para o eletrodo 27)

$$W_4 = 10,25 \text{ ml}$$

2,92 g NH_4OH $\longleftrightarrow$ W_5 (Volume de NH_4OH necessário para precipitar o sulfato duplo de níquel existente na alíquota do eletrólito isento de ferro do eletrodo 86)

Volume NH_4OH (30,0%) para o eletrodo 86)

$$W_5 = 10,69 \text{ ml}$$

E o volume estequiométrico de NH_4OH (1,0 %) necessário para precipitar o sulfato duplo de níquel existente nas alíquotas dos eletrólitos isento de ferro provenientes dos cinco eletrodos estão informados na TABELA F2

TABELA F2 – Volumes estequiométricos de NH_4OH (30,0 %) e NH_4OH (1,0 %) necessário para precipitar o sulfato duplo de níquel existente nas alíquotas dos eletrólitos isento de ferro provenientes dos eletrodos

Eletrodo	Volume de NH_4OH (30,0 %) ml	Volume de NH_4OH (1,0 %) ml
01	10,83	32,49
20	10,62	31,86
24	10,56	31,68
27	10,25	30,75
86	10,69	32,07

ANEXO G

DETERMINAÇÃO DAS DIMENSÕES DO ELETRODO DE TRABALHO E O TEMPO ESTIMADO PARA ELETRODEPOSITAR O METAL CÁDMIO

G.1 – CÁLCULO DA MASSA DE CÁDMIO EXISTENTE NO ELETRÓLITO, ISENTO DE FERRO E NÍQUEL PROVENIENTE DOS ELETRODOS BOBINADOS

A TABELA G1, mostra os cálculos da massa de cádmio solubilizado em cada eletrodo bobinado e a respectiva média considerada como a existente no eletrólito isento de ferro e níquel.

Eletrodo	Massa do eletrodo	Teor médio de cádmio	Massa de cádmio solubilizada
01	15,604 g	31,66 %	4,940 g
20	15,290 g	31,66 %	4,840 g
24	15,081 g	31,66 %	4,774 g
27	14,784 g	31,66 %	4,680 g
86	15,429 g	31,66 %	4,884 g
Média			4,823 g

Como os ensaios foram realizados com alíquotas de 250,0 ml, temos:

$$\frac{4,823}{1000} \times 250,0 = 1,205 \text{ g de cádmio}$$

G.2 – CÁLCULO DA ÁREA DO ELETRODO DE TRABALHO E ESTIMATIVA DO TEMPO PARA DEPOSITAR 1,205 G DE CÁDMIO

1-Admitindo o crescimento da camada depositada de cádmio como de $\frac{1,0 \mu}{\text{min uto}}$ (dado

prático), **determinamos a relação** $\frac{\text{g de cádmio depositada}}{\text{cm de camada depositada}} = A\rho$

ρ = densidade do cádmio $\frac{\text{g de cádmio}}{\text{cm}^3 \text{ de cádmio}}$

A = Área total da camada depositada cm^2

Admitindo $A = 4,0 \text{ cm}^2$

$$8,65 \times 4,0 = 34,6 \frac{\text{g de cádmio depositada}}{\text{cm de camada depositada}}$$

Admitindo $A = 5,0 \text{ cm}^2$

$$8,65 \times 5,0 = 43,25 \frac{\text{g de cádmio depositada}}{\text{cm de camada depositada}}$$

Admitindo $A = 6,0 \text{ cm}^2$

$$8,65 \times 6,0 = 51,9 \frac{\text{g de cádmio depositada}}{\text{cm de camada depositada}}$$

Admitindo $A = 7,0 \text{ cm}^2$

$$8,65 \times 7,0 = 60,55 \frac{\text{g de cádmio depositada}}{\text{cm de camada depositada}}$$

Admitindo $A = 8,0 \text{ cm}^2$

$$8,65 \times 8,0 = 69,2 \frac{\text{g de cádmio depositada}}{\text{cm de camada depositada}}$$

Admitindo $A = 9,0 \text{ cm}^2$

$$8,65 \times 9,0 = 77,85 \frac{\text{g de cádmio depositada}}{\text{cm de camada depositada}}$$

Admitindo $A = 10,0 \text{ cm}^2$

$$8,65 \times 10,0 = 86,5 \frac{\text{g de cádmio depositada}}{\text{cm de camada depositada}}$$

2- Cálculo da **relação** $\frac{\text{g de cádmio depositada}}{\text{min uto}}$

podendo ser representada como:

$$\frac{\text{g de cádmio depositada}}{\text{cm de camada depositada}} \times \frac{10^{-4} \text{ cm de camada depositada}}{\text{min uto}} = \frac{\text{g de cádmio depositada}}{\text{min uto}}$$

Admitindo $A = 4,0 \text{ cm}^2$

$$34,6 \times 10^{-4} = 34,6 \times 10^{-4} \frac{\text{g de cádmio depositada}}{\text{minuto}}$$

Admitindo $A = 5,0 \text{ cm}^2$

$$43,25 \times 10^{-4} = 43,25 \times 10^{-4} \frac{\text{g de cádmio depositada}}{\text{minuto}}$$

Admitindo $A = 6,0 \text{ cm}^2$

$$51,90 \times 10^{-4} = 51,9 \times 10^{-4} \frac{\text{g de cádmio depositada}}{\text{minuto}}$$

Admitindo $A = 7,0 \text{ cm}^2$

$$60,55 \times 10^{-4} = 60,55 \times 10^{-4} \frac{\text{g de cádmio depositada}}{\text{minuto}}$$

Admitindo $A = 8,0 \text{ cm}^2$

$$69,2 \times 10^{-4} = 69,2 \times 10^{-4} \frac{\text{g de cádmio depositada}}{\text{minuto}}$$

Admitindo $A = 9,0 \text{ cm}^2$

$$77,85 \times 10^{-4} = 77,85 \times 10^{-4} \frac{\text{g de cádmio depositada}}{\text{minuto}}$$

Admitindo $A = 10,0 \text{ cm}^2$

$$86,5 \times 10^{-4} = 86,5 \times 10^{-4} \frac{\text{g de cádmio depositada}}{\text{minuto}}$$

A estimativa do tempo para depositar 1,205 g de cádmio foi calculada como:

Admitindo $A = 4,0 \text{ cm}^2$

$$\begin{array}{lcl} 34,6 \times 10^{-4} \text{ g de cádmio depositada} & \longleftrightarrow & 1,0 \text{ minuto} \\ 1,205 \text{ g de cádmio depositada} & \longleftrightarrow & \text{Ko} \end{array}$$

$$K_0 = 348 \text{ minutos}$$

Admitindo $A = 5,0 \text{ cm}^2$

$43,256 \times 10^{-4} \text{ g de cádmio depositada} \longleftrightarrow 1,0 \text{ minuto}$

$1,205 \text{ g de cádmio depositada} \longleftrightarrow K_1$

$$K_1 = 278 \text{ minutos}$$

Admitindo $A = 6,0 \text{ cm}^2$

$51,90 \times 10^{-4} \text{ g de cádmio depositada} \longleftrightarrow 1,0 \text{ minuto}$

$1,205 \text{ g de cádmio depositada} \longleftrightarrow K_2$

$$K_2 = 232 \text{ minutos}$$

Admitindo $A = 7,0 \text{ cm}^2$

$60,55 \times 10^{-4} \text{ g de cádmio depositada} \longleftrightarrow 1,0 \text{ minuto}$

$1,205 \text{ g de cádmio depositada} \longleftrightarrow K_3$

$$K_3 = 319 \text{ minutos}$$

Admitindo $A = 8,0 \text{ cm}^2$

$69,2 \times 10^{-4} \text{ g de cádmio depositada} \longleftrightarrow 1,0 \text{ minuto}$

$1,205 \text{ g de cádmio depositada} \longleftrightarrow K_4$

$$K_4 = 174 \text{ minutos}$$

Admitindo $A = 9,0 \text{ cm}^2$

$77,85 \times 10^{-4} \text{ g de cádmio depositada} \longleftrightarrow 1,0 \text{ minuto}$

$1,205 \text{ g de cádmio depositada} \longleftrightarrow K_5$

$$K_5 = 154 \text{ minutos}$$

Admitindo $A = 10,0 \text{ cm}^2$

$86,50 \times 10^{-4} \text{ g de cádmio depositada} \longleftrightarrow 1,0 \text{ minuto}$

$1,205 \text{ g de cádmio depositada} \longleftrightarrow K_6$

$$K_6 = 139 \text{ minutos}$$

Optamos pelas seguintes condições

- Pelas dimensões dos eletrodos de trabalho escolhemos como área total $8,0 \text{ cm}^2$, que corresponde a $4,0 \text{ cm}^2$ de cada face ($3,0 \times 1,33$) cm
- Para esta área escolhida estimamos um tempo de 144 minutos (10.440 segundos ou $10,4 K_s$) para depositar $1,205 \text{ g}$ de cádmio.