

Pilhas e baterias portáteis: legislação, processos de reciclagem e perspectivas

RESUMO

Neste artigo, a composição metálica de pilhas e baterias portáteis usadas no país é apresentada, bem como os efeitos adversos à saúde causados pelos metais constituintes. Além disso, faz-se uma comparação entre as principais legislações em vigor no mundo e os processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos desenvolvidos para o tratamento deste tipo de resíduo. Embora os processos hidrometalúrgicos sejam normalmente mais complexos e apresentem um número maior de etapas que os pirometalúrgicos, verifica-se uma tendência no desenvolvimento de rotas hidrometalúrgicas mais novas para o tratamento de pilhas e baterias, pois estas são normalmente mais econômicas, eficientes, consomem menos energia e apresentam alta seletividade.

PALAVRAS-CHAVE: reciclagem de pilhas e baterias; legislação ambiental; hidrometalurgia; pirometalurgia.

ABSTRACT

In this paper, the recovery of spent batteries is focused. The metallic composition of batteries commonly used in Brazil as well as the adverse effects to health which are caused by such metals is presented. In addition, a comparison between the most representative environmental regulations around the world is made. Pyrometallurgical and hydrometallurgical recycling processes are discussed. Despite the later processes are comparatively more complex, a trend in the development of hydrometallurgical methods applied to recover metals from spent batteries is verified because they are more economical, flexible, more economical in terms of energy consumption and high selective to treat complex materials.

KEYWORDS: recycling of spent batteries; environmental regulations; hydrometallurgy; pyrometallurgy.

Danuzia Pereira Mantuano

Engenharia Química com mestrado em Engenharia Química pela UFMG.
E-mail: danuzapm@yahoo.com.br)

Denise Croce Romano Espinosa

Engenheira Metalurgista e doutora em Engenharia Metalúrgica pela USP, é docente do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.
E-mail: espinosa@usp.br

Eliane Wolff

Engenheira Química com doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG.
E-mail: wolffeliane@gmail.com

Marcelo Borges Mansur

Engenheiro Químico com doutorado em Engenharia Química pela COPPE-UFRJ, é docente do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.
E-mail: marcelo.mansur@demet.ufmg.br

Wilfrid Keller Schwabe

Engenheiro Químico pela Universidad Técnica Federico Santa Maria (Chile) e doutor em Materiais inorgânicos não-metálicos pela Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (Alemanha), é docente do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.
E-mail: keller@desa.ufmg.br

INTRODUÇÃO

De acordo com a Resolução nº 401 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, em vigor desde 04/11/2008 e que regulamenta os critérios e padrões para o gerenciamento ambientalmente adequado de pilhas e baterias no Brasil, pilhas são definidas como “geradores eletroquímicos que possibilitam a descarga de corrente elétrica, mediante conversão de energia química”. Durante o seu funcionamento, apresentado detalhadamente por Bocchi *et al.* (2000), o material que constitui o eletrodo negativo da pilha (anodo) oxida-se espontaneamente, liberando elétrons, enquanto que o material do eletrodo positivo (catodo) reduz-se usando estes elétrons. O eletrólito é um condutor iônico através do qual se dá a transferência de elétrons, e pode ser líquido, sólido ou pastoso. Ainda segundo esta resolução, pilhas são classificadas como primárias (não recarregáveis) ou secundárias (recarregáveis); a esta última classe, e ainda a conjuntos de pilhas interligadas em série ou paralelo, denomina-se bateria.

Dentre os vários tipos de pilhas primárias usadas comercialmente no Brasil, destacam-se as de zinco-carbono, alcalinas e a de prata; no grupo de pilhas secundárias ou baterias, destacam-se as de chumbo, níquel-cádmio (Ni-Cd), níquel-metal-hidreto (Ni-MH) e de lítio (íon ou polímero). As características principais destes dispositivos, incluindo vantagens e desvantagens, encontram-se reunidas na Tabela 1.

Estima-se no Brasil um consumo anual de 1,2 bilhão de unidades, ou aproximadamente 6 unidades/ano/habitante; nos Estados Unidos, Japão e Europa, o consumo *per capita* é ainda maior, da ordem de 10 a 15 unidades/ano. Em 2008 havia mais de 3,3 bilhões de celulares no mundo e hoje mais da metade da população mundial

possui um aparelho; na Índia, em 2009, eram mais de 500 milhões de celulares, um aumento de 51,4% sobre o ano anterior. Diante destes números, e sabendo-se que pilhas e baterias são constituídas por metais pesados diversos (vide composição típica por tipo de pilha/bateria na Tabela 2), vislumbra-se um grave problema ambiental quando tais dispositivos perdem sua eficiência e precisam ser substituídos. Neste cenário, o que fazer com pilhas e baterias descarregadas?

Segundo a Resolução CONAMA nº 401, a destinação ambientalmente adequada de pilhas e baterias é aquela que “minimiza os riscos ao meio ambiente e adota procedimentos técnicos de coleta, recebimento, reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final de acordo com a legislação ambiental vigente”. Como ação paliativa, recomenda-se sempre dar preferência às pilhas recarregáveis, já que estas possuem maior vida útil que as pilhas primárias. Mesmo assim, pilhas e baterias necessitam de disposição adequada, caso contrário os metais constituintes podem contaminar os lençóis freáticos do solo e ser incorporados à cadeia alimentar nos seres vivos, causando o efeito de bioacumulação. Os principais problemas causados à saúde humana devido à presença destes metais encontram-se resumidos na Tabela 3. Nos aterros sanitários a presença de metais pesados dificulta o tratamento do chorume, enquanto que a incineração de pilhas e baterias pode gerar contaminação atmosférica. Portanto, a solução para o problema passa obrigatoriamente pela conscientização/educação da população e aplicação de legislações que regulamentem a fabricação, coleta, disposição e tratamento tecnologicamente sustentável deste tipo de resíduo.

LEGISLAÇÃO NO BRASIL E NO MUNDO

A preocupação com pilhas e baterias usadas culminou, na década de 90, no estabelecimento de legislações em diversos países. De uma maneira geral, estas focavam principalmente as baterias Ni-Cd, muito usadas em telefones celulares àquela época, e na redução progressiva de mercúrio, chumbo e cádmio em alguns tipos de pilhas. Atualmente, questões como coleta, redução de outros metais pesados, eliminação de metais potencialmente tóxicos como mercúrio, e reciclagem, constituem pontos comuns em muitas resoluções em vigor em diversos países.

Política nacional para pilhas e baterias

A primeira lei dedicada ao uso consciente de pilhas e baterias no Brasil (e também na América Latina) foi a Resolução CONAMA nº 257, de 22/07/1999, que estabeleceu a obrigatoriedade de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final adequada de pilhas e baterias contendo chumbo, cádmio, mercúrio e seus compostos (Art. 2º), assim como aos produtos eletroeletrônicos que as continham integradas em sua estrutura de forma não substituível. Além de atribuir aos fabricantes e importadores a responsabilidade pelo tratamento e/ou disposição final das pilhas e baterias devolvidas pelos usuários aos estabelecimentos comerciais, esta Resolução impôs a redução gradativa, entre 01/01/2000 a 01/01/2001, dos limites de mercúrio, cádmio e chumbo na composição de pilhas e baterias.

Após um longo período em discussão, a Resolução CONAMA nº 257 deu lugar à Resolução CONAMA nº 401, atualmente em vigor no Brasil. Esta última estabelece uma diminuição ainda mais significativa

nos teores de mercúrio, chumbo e cádmio nas pilhas e baterias portáteis, nas baterias chumbo-ácido, automotivas e industriais, e nas pilhas e baterias dos sistemas eletro-químicos Ni-Cd e óxido de mercúrio (relacionadas nos capítulos 85.06 e 85.07 da Nomenclatura Comum do Mercosul), fabricadas e comercializadas no território nacional, assim como os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado. Além da redução nos componentes químicos, a Resolução CONAMA nº 401 pretendeu dar mais efetividade à responsabilidade pós-consumo dos fabricantes e importadores de pilhas e baterias, segundo à qual estes passam a obrigar-se pelo ciclo total de seus produtos, e não somente até serem adquiridos pelos consumidores. Segundo o seu artigo 3º, cabe aos fabricantes e importadores: (i) estarem inscritos no Cadastro Técnico Federal de Atividades Potencialmente Poluidoras ou Utilizadoras dos Recursos Ambientais do IBAMA, (ii) apresentarem anualmente laudo físico-químico de composição das pilhas e baterias ao IBAMA; e (iii) apresentarem, ao órgão ambiental estadual no prazo de até 12 meses, plano de gerenciamento de pilhas e baterias usadas. A resolução ainda determina que os estabelecimentos que comercializam pilhas e baterias, bem como a rede de assistência técnica autorizada, devem obrigatoriamente (Art. 19) no prazo de até 24 meses, conter pontos de recolhimento adequados para receberem esses dispositivos dos usuários; e que cabe aos mesmos encaminharem esse material, em sua totalidade, aos fabricantes ou importadores, responsáveis pela sua destinação ambientalmente adequada (Art. 6º). A forma de controle do recebimento e da destinação final fica a cargo do IBAMA, que tem também prazo de até 24 meses para estabelecer a Instrução Normativa.

A norma prevê ainda que nos materiais publicitários e nas

embalagens de pilhas e/ou baterias fabricadas no Brasil ou importadas, deve constar de forma clara, visível e em língua portuguesa, a simbologia indicativa da destinação adequada, as advertências sobre os riscos à saúde humana e ao meio ambiente, bem como a necessidade de, após seu uso, serem encaminhadas aos revendedores ou à rede de assistência técnica autorizada. Ainda, os fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes de pilhas e baterias, ou de produtos que as contenham para seu funcionamento, serão incentivados, em parceria com o poder público e a sociedade civil, a promover campanhas de educação ambiental, bem como pela veiculação de informações sobre a responsabilidade pós-consumo e por incentivos à participação do consumidor neste processo.

Atualmente os fabricantes/importadores de pilhas e baterias no Brasil não dispõem de tecnologia própria para tratar esse tipo de resíduo, com exceção das baterias de chumbo-ácido. As empresas fornecedoras de telefones celulares possuem canais reversos estruturados para o retorno da bateria, do aparelho celular e seus acessórios, por meio das lojas de assistência técnica e pontos de venda. Quando coletados, são enviados para empresas recicladoras, a fim de ser efetuado o retorno do material ao ciclo produtivo, porém a divulgação para os usuários ainda é deficiente. A SUZAQUIM, empresa recicladora instalada em Suzano (SP), produz pigmentos à base de óxidos e sais metálicos usando pilhas, baterias industriais ou de celular, lâmpadas fluorescentes e borras galvânicas como matéria-prima.

Legislação internacional

A legislação americana considera que somente os comerciantes com vendas anuais superiores a US\$ 1 milhão estão obrigados a cumprir suas exigências.

Cabe à Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) o estabelecimento de diretrizes para orientar campanhas de educação ambiental e para o manuseio, transporte e disposição final das pilhas e baterias usadas. Esta poderá ainda autuar fabricantes, em até US\$ 10.000,00, ao constatar o não cumprimento da padronização da rotulagem e fácil remoção das pilhas e baterias dos equipamentos que as contenham. Segundo a *Rechargeable Battery Recycling Corporation*, em 2009 foram coletadas 25.000 t de baterias recarregáveis nos Estados Unidos e Canadá.

Já a política europeia é ampla, valendo para todos os países membros da Comunidade Europeia, e inclui metas a serem cumpridas até o ano de 2016. A legislação japonesa foi impulsionada mais pela restrição imposta pela União Europeia e pelos Estados Unidos do que por iniciativa própria. Na Tabela 4 estão sumariadas as principais determinações da legislação nos Estados Unidos, União Europeia e Japão.

MÉTODOS DE RECICLAGEM E REUTILIZAÇÃO DE PILHAS E BATERIAS

Devido a constantes pressões políticas, sociais e legislações ambientais que regulamentam a destinação de pilhas e baterias em diversos países, alguns processos de tratamento foram desenvolvidos visando a reciclagem deste tipo de sucata. Uma revisão técnica detalhada dos diversos processos é encontrada em Bernardes *et al.* (2004), Espinosa *et al.* (2004) e Mantuano (2005).

Inicialmente, para promover a reciclagem de pilhas e baterias é necessário fazer a segregação das mesmas por tipo. Como a composição química deste resíduo é bastante variável (vide Tabelas 1 e 2), a maioria dos processos de reciclagem foi desenvolvida para

tratar apenas um ou poucos tipos de pilhas ou baterias. Por exemplo, em geral, um processo que trata pilhas zinco-carbono e alcalinas não admite contaminação com baterias Ni-Cd. Entretanto, o que se tem observado nos sistemas de coleta é a mistura de pilhas e baterias dada à falta de conhecimento da população do tipo de pilha ou bateria que está se descartando. Infelizmente, não há uma correlação entre o tamanho ou o formato das pilhas e baterias com a sua composição, o que dificulta a sua segregação por tipo. Portanto, na maioria dos processos de tratamento é necessária uma etapa prévia de classificação (ou triagem) para que cada tipo de pilha ou bateria seja tratado por um método específico. Esta etapa, aliada à coleta propriamente dita e ao transporte, aumentam o custo total da reciclagem. À exceção das baterias Ni-MH, em geral, os processos de reciclagem de pilhas e baterias não se pagam, sendo, atualmente, viáveis apenas por obrigações legais ou financiados.

Principais rotas de processamento

Os processos de reciclagem de pilhas e baterias são constituídos basicamente por duas etapas principais: preparação da sucata e processamento metalúrgico.

Na etapa de preparação da sucata, faz-se inicialmente a triagem do material, separando-o por tipo de pilha ou bateria. A triagem pode consistir de diversas etapas para aumentar a eficiência de separação, podendo conter etapas de separação manual e a utilização de equipamentos desenvolvidos especificamente para este fim que empregam diversas técnicas para separação, como separação mecânica por tamanho, campo magnético, imagens de raios-X, sensores óticos para leitura eletrônica de códigos localizados no corpo do material coletado. Após a triagem, é feito o condicionamento

físico do material, geralmente utilizando-se operações típicas de tratamento de minérios, como britagem, cominuição, separação magnética, separação eletrostática, separação em meio denso. A britagem envolve a desfragmentação da sucata de modo a separar as carcaças (metálica e plástica) do material interno das pilhas que contém os metais a serem tratados; esta operação também pode ser manual, a depender da escala da unidade de tratamento. A cominuição, por sua vez, tem o objetivo de diminuir a granulometria da sucata, liberando, assim, os diversos tipos de materiais componentes da sucata. As outras operações citadas têm por intuito separar alguns desses materiais com características específicas, por exemplo, a separação magnética é empregada para separar os materiais magnéticos (como ferro, níquel e suas ligas) dos não magnéticos, a separação eletrostática para separar materiais condutores e não condutores, e a separação em meio denso para separar materiais com densidades diferentes. Assim, esta etapa tem como objetivo concentrar a fração onde se encontram os metais de interesse usando apenas métodos físicos, sendo, por isto, de menor custo. Portanto, mesmo limitadas quanto à eficiência, tais operações podem baratear substancialmente o custo do processamento subsequente.

O processamento metalúrgico pode seguir por duas rotas distintas, pirometalúrgica ou hidrometalúrgica, ou ainda empregar técnicas híbridas de hidro e pirometalurgia para a obtenção de metais ou seus compostos. A pirometalurgia é a forma mais antiga de se produzir metais. Há milhares de anos, o homem aprendeu a construir fornos, usar o fogo para fundir rochas e produzir metais. A hidrometalurgia é bem mais recente, surgiu na época dos alquimistas, quando as propriedades ácidas e básicas das substâncias se

tornaram conhecidas e começaram a ser usadas. Um resumo com os principais processos desenvolvidos para o tratamento de pilhas e baterias encontra-se apresentado na Tabela 5.

Rota Pirometalúrgica

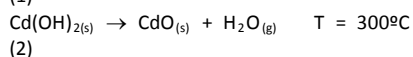
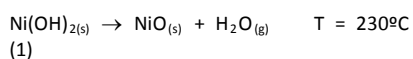
Na rota pirometalúrgica são empregadas técnicas nas quais se utilizam altas temperaturas para o processamento da sucata visando a recuperação dos metais de interesse, como mostrado esquematicamente na Figura 1 para o tratamento de baterias Ni-Cd. Durante o aquecimento da sucata podem ocorrer reações de decomposição, de redução ou evaporação do metal ou composto.

Por via pirometalúrgica também é possível tratar pilhas zinco-carbono, já que os pontos de ebulição dos principais metais constituintes (mercúrio, zinco e manganês) são bastante distintos entre si. Os principais eventos térmicos que podem acontecer durante o aquecimento deste tipo de pilha são evaporação da água, do mercúrio e seus compostos e do zinco e seus compostos. Após a evaporação da água, tem-se a eliminação do mercúrio que possui ponto de ebulição relativamente baixo. Frenay e Feron (1990) constataram que a eliminação térmica de mercúrio (que se encontra associado aos íons cloreto do eletrólito) deve ser realizada a 600°C, enquanto Xia e Li (2004) verificaram que temperaturas em torno de 450°C são suficientes para a remoção total de mercúrio sob vácuo. Após a descontaminação do mercúrio, pode-se recuperar o zinco também por destilação, porém em temperaturas acima de 907°C, que é o ponto de ebulição do zinco. Como a reação global de descarga de uma pilha alcalina ou seca pode ser expressa como $Zn + 2 MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + ZnO$, espera-se encontrar no resíduo, além de Zn metálico, ZnO, MnO₂ e Mn₂O₃. O ZnO, quando aquecido acima de 920°C à

pressão atmosférica e na presença de um redutor (como o carbono presente na composição das pilhas secas e alcalinas), é reduzido segundo a reação $ZnO + CO \rightarrow Zn_{(v)} + CO_2$. Como a temperatura em que ocorre a redução é maior que a temperatura de ebulição do Zn, o zinco formado encontra-se na forma de vapor. Desta forma, a temperatura dos processos de tratamento de pilhas deve ser superior a 920°C para possibilitar a recuperação da maior parte do zinco. O manganês, por sua vez, permanece em fase sólida, sendo que durante o aquecimento ocorre a pré-redução dos óxidos de manganês a MnO devido à presença de carbono. O material que não é evaporado neste processo é composto principalmente de MnO e ferro proveniente dos invólucros das pilhas.

Os processos pirometalúrgicos para tratamento de poeiras de aciaria elétrica (ou resíduos contendo zinco) que podem tratar pilhas secas ou alcalinas consistem basicamente em se fazer a mistura do resíduo cominuído juntamente com um agente redutor à base de carbono. Este material pode ser aglomerado na forma de pelotas dependendo do processo. A seguir, a mistura é colocada num forno de redução de soleira rotativa ou num forno rotativo, que opera em temperaturas de até 1350°C. No processo, os metais voláteis como o chumbo e o zinco são capturados no sistema de tratamento de gases.

Dentre as baterias recarregáveis, as de Ni-Cd são as que apresentam processos de reciclagem mais antigos. Os processos clássicos de reciclagem destas baterias são pirometalúrgicos e se baseiam na destilação do cádmio, nas quais acontecem as seguintes reações de decomposição dos hidróxidos metálicos:



O processo de reciclagem pode ocorrer com ou sem a presença de um agente redutor (em geral algum tipo de carvão). Sem a presença de redutor, é necessário que a pressão total do sistema seja cerca de 10^{-4} bar para que a decomposição do CdO ocorra à 850-900°C, gerando cádmio no estado vapor. Entretanto, na presença de redutor, a redução dos óxidos de níquel e cádmio é termodinamicamente possível a temperaturas relativamente mais baixas (inferiores a 510°C). A temperatura de ebulição do cádmio metálico é 767°C, assim, acima desta temperatura, o cádmio produzido está na forma de vapor.

Os processos pirometalúrgicos para a reciclagem de baterias Ni-Cd ocorrem em temperaturas da ordem de 900°C, a vácuo, com atmosfera inerte ou ainda com atmosfera redutora. Desta forma, o cádmio que evapora não reoxida durante a condensação, sendo obtido, como produto, cádmio metálico com mais de 99,9% de pureza, que pode ser usado em diversas aplicações, inclusive para fazer novas baterias Ni-Cd. Outro produto deste processo é um material contendo ferro, níquel e cobalto que é vendido para a fabricação de aço inoxidável. Os processos pirometalúrgicos de reciclagem de baterias Ni-Cd também aceitam trabalhar com baterias Ni-MH misturadas na carga, entretanto apenas o níquel é recuperado na forma de uma liga contendo ferro, níquel e cobalto, sendo que os elementos terras-raras (normalmente lantanídeo, neodímio e praseodímio) contidos neste tipo de bateria não são recuperados.

Rota Hidrometalúrgica

A reciclagem de pilhas e baterias por via hidrometalúrgica consiste basicamente na lixiviação ácida ou básica da sucata (proveniente da etapa de preparação da sucata) para que os

metais sejam transferidos do sólido para uma solução aquosa. Esta solução, então, passa por uma ou mais etapas de purificação e, posteriormente, os metais podem ser recuperados tanto na forma metálica pura como na de compostos, por exemplo, hidróxidos ou sais. Na Figura 2 é mostrado um diagrama de blocos simplificado das etapas de um processo hidrometalúrgico aplicado ao tratamento de pilhas e baterias. Neste diagrama não foram incluídas etapas de espessamento e filtração das soluções que invariavelmente aparecem após as etapas de lixiviação e precipitação.

Nos processos hidrometalúrgicos, o zinco pode ser recuperado através de eletrólise, entretanto a presença de impurezas na solução pode afetar tanto o processo de eletrólise quanto a qualidade do zinco produzido; por exemplo, se houver cádmio na solução, haverá a co-deposição dos dois metais, diminuindo a pureza do zinco obtido. Assim, as etapas de purificação da solução de zinco são essenciais ao sucesso da operação. As principais técnicas de purificação utilizadas para este fim são: extração por solventes, troca iônica, precipitação e cementação, dentre outras. Estes métodos caracterizam-se por serem seletivos, permitindo a purificação da solução no metal de interesse.

Na extração por solventes usa-se uma fase orgânica para separar o metal de interesse da solução aquosa, ficando o solvente orgânico carregado com o metal que se pretende separar. A fase orgânica, então, passa por uma etapa de reextração, ou seja, o metal que estava na fase orgânica é transferido para uma outra fase aquosa, isenta de outros metais. Desta maneira, após as etapas de extração e reextração, obtém-se duas fases aquosas, uma é a solução original sem o metal que foi separado e a outra é aquela na qual o metal separado é concentrado. A troca iônica funciona de maneira

análoga, porém a solução é colocada em contato com uma resina sólida que captura o metal de interesse. Após esta etapa de carregamento, a resina passa para a etapa de eluição, que consiste em retornar o metal de interesse para uma solução aquosa distinta. Desta maneira, obtém-se duas soluções, semelhantes àquelas obtidas na extração por solventes. A precipitação, por sua vez, pode ser feita de várias maneiras, mas no caso de reciclagem de pilhas e baterias o principal método utilizado é a precipitação seletiva dos metais por variação de pH via adição de reagentes específicos como soda (NaOH), cal (CaO), barrilha (Na₂CO₃), dentre muitos outros. Já a cementação é uma técnica que utiliza uma reação de deslocamento. Para tal, adiciona-se um metal menos nobre à solução que reduz o íon de metal mais nobre, por exemplo $Ni^{2+} + Zn_{(s)} \rightarrow Ni_{(s)} + Zn^{2+}$.

Na reciclagem de pilhas secas e alcalinas, em geral, o ferro é eliminado da solução por precipitação de Fe(OH)₃ com o aumento do pH da solução para cerca de 4,0 e com o auxílio de um agente oxidante. A técnica tradicional de purificação de soluções de Zn para a retirada de cádmio, cobalto e níquel é a cementação, entretanto o uso de extração por solventes e troca iônica vem se tornando cada vez mais frequente. Posteriormente à etapa de purificação, o zinco é recuperado por eletrólise. Uma das vantagens dos processos hidrometalúrgicos de pilhas é que o zinco é recuperado na forma metálica e com alta pureza, enquanto que em vários processos pirometalúrgicos, este metal é recuperado na forma de óxido, obtendo-se portanto um produto com menor valor agregado.

O processo hidrometalúrgico para a reciclagem de baterias Ni-Cd é semelhante ao processo de reciclagem de pilhas. A sucata contendo as baterias Ni-Cd é moída e o material lixiviado em meio ácido obtendo-se uma solução que contém principalmente níquel,

cádmio e ferro. O ferro é precipitado da mesma maneira que na reciclagem de pilhas secas e alcalinas, enquanto que níquel e cádmio são separados por extração por solventes e posteriormente recuperados por eletrólise.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O que se verifica, de uma maneira geral, é que os processos hidrometalúrgicos são normalmente mais complexos e apresentam um número maior de etapas que os pirometalúrgicos. No entanto, as rotas hidrometalúrgicas são mais econômicas e eficientes, consomem menos energia, possuem elevada seletividade para os metais, logo estão se tornando cada vez mais freqüentes no tratamento de pilhas e baterias. Além disso, há a possibilidade de recuperação dos agentes lixivantes e extratantes empregados, que podem ser reciclados e reutilizados diversas vezes em circuito fechado, além de não emitirem gases poluentes como fazem os processos pirometalúrgicos.

Conard (1992) estudou diversas formas de utilização de tecnologia hidrometalúrgica buscando o desenvolvimento sustentável. Foram mostrados exemplos de diversos processos que objetivam manter água e ar limpos, reduzir o gasto energético, recuperar metais de resíduos através da remoção de metais pesados provenientes de efluentes e processos alternativos, em contraposição com processos pirometalúrgicos, para se diminuir o consumo de energia. Ainda nesse sentido, Gupta e Mukherjee (1990) atentam para o caráter finito dos recursos naturais existentes e para o fato de que boa parte das reservas tradicionais de minérios já se encontra na iminência da exaustão. Há, mais do que nunca, a necessidade de se desenvolver formas econômicas de se processar minérios complexos de baixo teor na crosta terrestre e, ainda, incluir

fontes secundárias de recursos, como resíduos diversos e materiais descartados de outros processos, como fontes de metais. Continuando suas observações, os autores indicam a reciclagem de materiais da indústria eletroeletrônica como um grande alvo para o processamento hidrometalúrgico.

REFERÊNCIAS

- BERNARDES, A.M.; ESPINOSA, D.C.R.; TENÓRIO, J.A.S. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. *Journal of Power Sources*, v. 130, p. 291-298, 2004.
- BOCCHI, N.; FERRACIN, L.C.; BIAGGIO, S.R. Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental. *Química Nova na Escola*, n. 11, p. 3-9, 2000.
- CONAMA, Ministério do Meio Ambiente, <http://www.mma.gov.br>
- CONARD, B.R. The role of hydrometallurgy in achieving sustainable development. *Hydrometallurgy*, v. 30, p. 1-28, 1992.
- ESPINOSA, D.C.R., BERNARDES, A.M., TENÓRIO, J.A.S. An overview on the current process for the recycling of batteries. *Journal of Power Sources*, v. 135, p. 311-319, 2004.
- FRENAY, J.; FERON, S. Domestic battery recycling in Western Europe. In: 2nd International Symposium in Recycling of Metals and Engineered Materials. The Minerals, Metals & Materials Society, v. 2, p. 639-647, 1990.
- GUPTA, C.K.; MUKHERJEE, T.K. *Hydrometallurgy in extraction processes*. CRC Press, Inc. Estados Unidos, 1990.
- MANTUANO, D.P. Desenvolvimento de uma rota processual hidrometalúrgica para a recuperação de metais provenientes de baterias de celular descarregadas.

Dissertação de Mestrado,
UFMG, Belo Horizonte, 203p,
2005.

SILVA, C.N.; AFONSO, J.C.
Processamento de pilhas do
tipo botão. *Química Nova*, v. 31,
n. 6, 2008.

USEPA, United States Environmental
Protection Agency,
Implementation of the mercury-
containing and rechargeable
battery management act.
[http://www.epa.gov/epaoswer/
hazwaste/recycle/battery.txt](http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/recycle/battery.txt).

VELOSO, L.R.S.; RODRIGUES,
L.E.O.C.; FERREIRA, D.A.;
MAGALHÃES, F.S.; MANSUR,
M.B. Development of a
hydrometallurgical route for the
recovery of zinc and manganese
from spent alkaline batteries.
Journal of Power Sources, v.
152, p. 295-302, 2005.

XIA, Y.-Q.; LI, G.-J. The BATREC
process for reclaiming used
batteries. *Waste Management*,
v. 24, p. 359-363, 2004.

Lista de Figuras

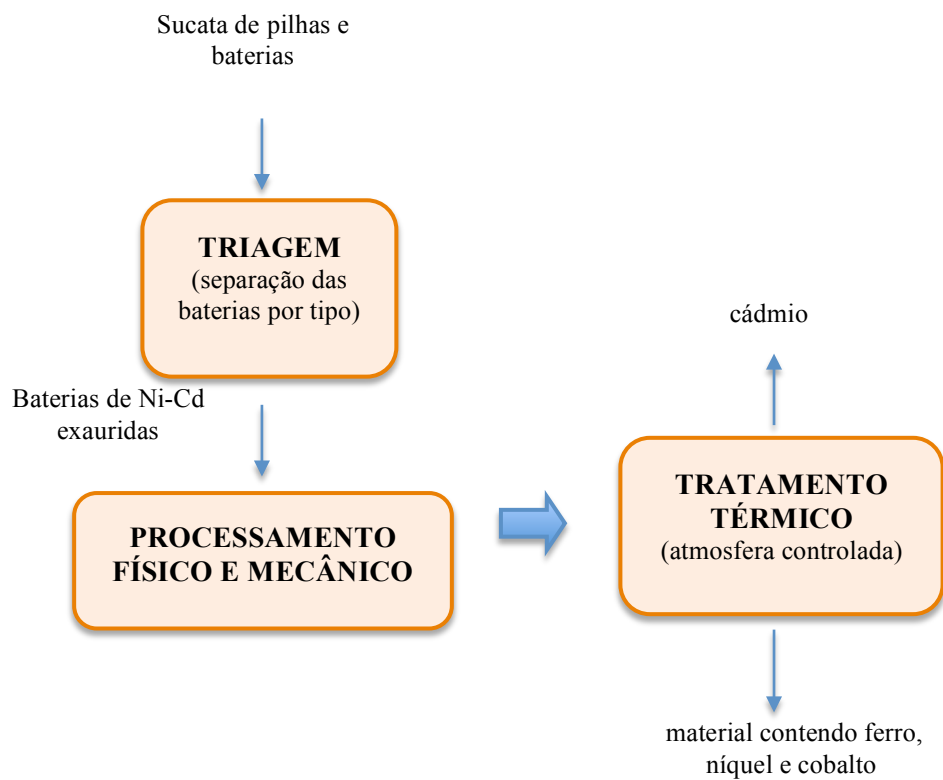


Figura 1: Esquema geral para a reciclagem de baterias Ni-Cd por rota pirometalúrgica.

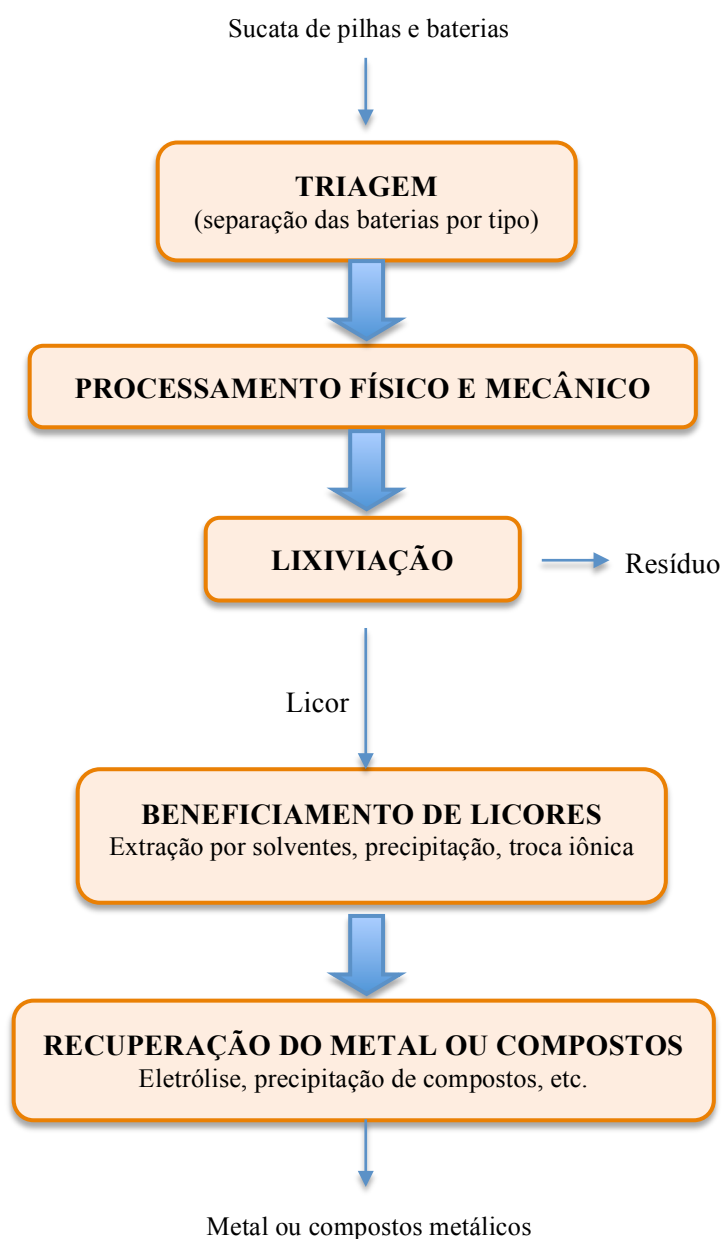


Figura 2: Esquema geral para a reciclagem de pilhas e baterias por rota hidrometalúrgica.

Lista de Tabelas

Tabela 1: Principais características de algumas pilhas e baterias usadas comercialmente (Adaptado de Mantuano, 2005).

Tipo de pilha ou bateria	Anodo/ Eletrodo negativo	Catodo/ Eletrodo positivo	Eletrólito	Vantagens	Desvantagens
Zinco-carbono	Zinco	Dióxido de manganês	Amoníaco, cloreto de zinco e água	Melhor serviço a baixas temperaturas; boa resistência a vazamentos e eficiência alta com descarga pesada.	Intensa formação de gases.
Alcalina	Zinco	Dióxido de manganês	Hidróxido de potássio	Densidade de corrente mais alta; bom desempenho para descargas intermitente e contínua; boa resistência a vazamentos; boa resistência ao choque.	Custo inicial mais alto que a pilha zinco-carbono e custos de operação ligeiramente mais altos.
Prata	Zinco	Óxido de prata	Hidróxido de potássio ou de sódio	Baixíssima taxa de auto-descarga.	Apresentam baixa capacidade de fornecimento de energia.
Chumbo	Chumbo	Óxido de chumbo	Ácido sulfúrico	Econômicas. Não precisam de manutenção.	Possui chumbo.
Níquel-cádmio	Cádmio	Hidróxido de níquel	Hidróxido de potássio	Podem ser conservadas em estoque tanto carregadas quanto recarregadas. Alguns modelos realizam até 30.000 ciclos de cargas e descargas.	Possui cádmio.
Níquel-metal-hidreto	MmNi _{3,5} Co _{0,7} Mn _{0,4} Al _{0,3} (AB ₅) V ₁₅ Ti ₁₅ Zr ₂₀ Ni ₂₈ Cr ₅ Co ₅ Fe ₆ Mn ₆ (AB ₂)	Hidróxido de níquel, óxido de cobalto e aditivos	Hidróxido de potássio	Possuem mais energia por unidade de volume e peso comparadas às baterias Ni-Cd. Não contém cádmio.	O custo de produção é maior que a Ni-Cd, mas menor que a bateria de lítio.
Lítio-ion	Carbono	LiCoO ₂	Solventes orgânicos e/ou soluções salinas (LiPF ₆)	Apresentam maior densidade de energia, maior vida útil e maior tensão nominal.	Menor ciclo de vida dentre as baterias de celular, entre 100 e 600 cargas. Custo elevado.
Lítio-polímero	Lítio metálico	LiFePO ₄ ou LiMn ₃ O ₆	Polímero, óxido de polietileno e LiCF ₃ SO ₃	Permite flexibilidade de confecção em diferentes formatos e em configurações mais finas.	Ciclo de vida e eficiência baixos.

Tabela 2: Composição típica de pilhas e baterias (Veloso *et al.*, 2005; Silva e Afonso, 2008).

Elemento	Zinco-carbono ¹	Alcalina ²	Ni-Cd ²	Ni-MH ²	Lítio ²
Al			0,019	0,5-2,0	4,6-24
Cd			15-20		
Co			0,600	2,5-4,3	12-20 ^a
Cu					5-10
Fe	0,2-1,0	0,17	29-40	20-25	4,7-25
K		5,5-7,3			
La				1,4-6,6	
Li					1,5 ^b -5,5 ^c
Mn	23-30	26-33	0,083	0,81-3,0	10-15 ^d
Nd				0,96-4,1	
Ni	0,007	0,010	15-20	25-46	12-15 ^e
V					15-20 ^c
Zn	5	12-21	0,060	0,092-1,6	

Nota: ¹ Inclui somente o pó preto interno seco; ² Considerando toda a bateria.

^a Lítio-íon (Co); ^b Lítio-íon (Co, Ni, Mn); ^c Lítio-polímero (V); ^d Lítio-íon (Mn); ^e Lítio-íon (Ni).

Tabela 3: Principais efeitos à saúde de metais presentes em pilhas e baterias (Adaptado de Mantuano, 2005).

Metais	Principais efeitos à saúde	Cuidados especiais
Cádmio	A meia-vida do cádmio em seres humanos é de 20-30 anos, acumula-se principalmente nos rins, fígado e ossos, podendo levar a disfunções renais e osteoporose. Além disso, é comprovadamente um agente cancerígeno e teratogênico, podendo, também, causar danos ao sistema reprodutivo.	O contato com agentes oxidantes fortes, como nitratos e HNO ₃ , provoca incêndio ou explosão. Determinados compostos de cádmio, principalmente clorato e bromato, podem explodir sob a ação do calor, por choque ou por contato com produtos redutores.
Chumbo	Quando ingerido, pode provocar prejuízo ao cérebro e ao sistema nervoso central. Também pode causar anemia, disfunção renal, dores abdominais, problemas pulmonares, elevar a pressão arterial, além de ser um agente teratogênico.	A inalação do pó ou dos gases gerados durante o processo para a obtenção do chumbo metálico ou em reações químicas é tóxica. Certos compostos de chumbo, como clorato e bicromato, podem explodir sob a ação do calor, por choque ou por contato com produtos redutores.
Cobalto	Causa lesões pulmonares e no sistema respiratório, distúrbios hematológicos, lesões e irritações na pele, distúrbios gastrointestinais e alterações cardíacas. Possível agente carcinogênico em seres humanos.	Metal estável, não há riscos se armazenado e estocado adequadamente.
Lítio	Causa disfunções renais e respiratórias, disfunções do sistema neurológico, queimaduras em contato com pele e mucosas, além de ser um agente teratogênico.	Reage violentamente com a água, liberando gás H ₂ , altamente inflamável.
Manganês	O excesso acumulado no fígado e no sistema nervoso central provoca alterações no metabolismo central, gerando sintomas como os do Mal de <i>Parkinson</i> . A concentração no sistema respiratório enfraquece o organismo, tornando-o sujeito à incidência de pneumonia.	Apresenta incompatibilidade com água, ácidos fortes, fósforo e agentes oxidantes fortes.
Mercúrio	Uma intoxicação aguda pode ter efeitos corrosivos violentos na pele e nas membranas da mucosa, náuseas fortíssimas, vômito, dor abdominal, diarreia com sangue, danos aos rins e morte em um período aproximado de 10 dias. Já uma intoxicação crônica gera sintomas neurológicos como tremores, vertigens, irritabilidade e depressão, associados à salivagem. Além disso, provoca estomatite e diarreia, descoordenação motora progressiva, perda de visão e audição e deterioração mental decorrente de uma neuroencefalopatia tóxica. Também é considerado agente teratogênico, mutagênico e possível carcinogênico.	Envenenamento por vapores tóxicos, especialmente quando aquecido. Incompatível com ácidos fortes.
Níquel	Causa câncer, lesões no sistema respiratório, distúrbios gastrointestinais, dermatites e alterações no sistema imunológico. Também é considerado agente teratogênico, genotóxico e mutagênico.	O metal pulverizado e os fumos de níquel podem inflamar-se espontaneamente. Incompatível com alumínio, cloreto de alumínio, p-dioxinas, hidrogênio, metanol, não-metais, oxidantes e compostos de enxofre. Reage violenta ou explosivamente com anilina, sulfeto de hidrogênio, solventes inflamáveis, hidrazina e pós metálicos (especialmente zinco, alumínio e magnésio).
Zinco	Quando em excesso no organismo, provoca sensações estranhas como paladar adocicado e secura na garganta, tosse, fraqueza, dor generalizada, arrepios, febres, náuseas e vômitos.	O zinco puro é atóxico, mas os gases liberados pelo aquecimento do metal, ou por reações químicas podem irritar as vias respiratórias, se inalados.

Tabela 4: Legislação nos Estados Unidos, Japão e União Europeia para pilhas e baterias.

País	Legislação	Determinações
	<i>Universal Waste Rule</i> , estabelecida em 1995	Reduzir a quantidade de resíduos destinados aos aterros sanitários, encorajar a reciclagem e a disposição adequada de resíduos perigosos e reduzir as exigências regulamentares sobre as empresas geradoras desses resíduos, de modo a facilitar o seu cumprimento. Proporcionou a padronização dos procedimentos de coleta, armazenamento e transporte de pilhas e baterias Ni-Cd, outras baterias recarregáveis e de certas baterias contendo mercúrio.
Estados Unidos	<i>Mercury-Containing and Rechargeable Battery Management Act (Battery Act)</i> , aprovado em 1996	Padronização da rotulagem de baterias recarregáveis e de produtos que as contenham, e exigência para que sejam facilmente removíveis dos equipamentos. Proibição da comercialização ou da oferta para fins promocionais de pilhas alcalina-manganês e zinco-carbono que contenham mercúrio intencionalmente introduzido e pilhas-botão de óxido de mercúrio (exceto pilhas-botão com até 25mg de mercúrio), a menos que o fabricante ou importador identifique local de coleta. Os fabricantes e importadores deverão propor cronograma para eliminar a produção e comercialização de certas baterias contendo mercúrio em sua composição; o rótulo deve conter a composição química, o símbolo de reciclagem e frase indicativa de que o consumidor deve encaminhá-la para reciclagem ou disposição adequada. Os comerciantes com vendas anuais superiores a US\$ 1 milhão devem instalar pontos de coleta e receber pilhas e baterias de todos os tipos e marcas, bem como fazer campanhas publicitárias sobre os benefícios da reciclagem. Para vendas pela <i>internet</i> , devem informar do retorno das baterias, sem custo, ou como fazer sua disposição adequada.
Japão	<i>Law for the Promotion of the Effective Utilization of Resources</i> , aprovada em 1999 e revisada em 2001	Contempla as baterias usadas Ni-Cd, Ni-MH, Li-ion e chumbo-ácido. Aposição de símbolos de reciclagem, letras e cores específicas de identificação, inclusive para as embalagens, conforme lei específica para a reciclagem de embalagens; rotulagem do tipo de material usado no corpo das baterias; promoção de novos <i>designs</i> para facilitar a remoção de pilhas e baterias dos aparelhos; responsabilidade dos fabricantes de reciclar as baterias coletadas; metas de reciclagem superiores a 60% para as baterias Ni-Cd, a 55% para as Ni-MH, 30% para Li-ion e 50% para chumbo-ácido; fabricantes de eletroeletrônicos devem reciclar ou contratar empresa especializada ou transferir as baterias coletadas para os fabricantes de baterias que deverão recebê-las, sem custo.

União Européia *Directive 1991/157/EC atualizada pela Directive 2006/66/EC*

Válida para todos os tipos de pilhas e baterias, exceto as de equipamentos de segurança, fins militares e aquelas lançadas no espaço. Proibição daquelas com teor de mercúrio superior a 0,0005% em peso (exceto para pilhas-botão, cujo teor de mercúrio pode ser inferior a 2% em peso) e com teor de cádmio acima de 0,002% em peso (exceto as de sistemas de alarme e emergência, equipamentos médicos e ferramentas elétricas sem fio). Adotar medidas para promover coleta seletiva e minimizar o descarte no lixo doméstico; garantir que os distribuidores de pilhas e baterias portáteis aceitem sua devolução, sem custos, e que os fabricantes de baterias industriais, ou terceiros em seu nome, aceitem dos consumidores a devolução das baterias esgotadas; coletar ¼ de todas as pilhas/baterias usadas até 26/09/2012, aumentando para 45% até 26/09/2016; garantir que todas as pilhas e baterias recolhidas sejam tratadas e recicladas; reciclar, no mínimo 65% das baterias de chumbo, 75% das Ni-Cd e 50% dos demais tipos; incentivar o desenvolvimento de tecnologias de reciclagem/tratamento; incentivar inovações tecnológicas que melhorem o desempenho ambiental das pilhas e baterias ao longo do seu ciclo de vida; informar aos consumidores dos efeitos potenciais das substâncias presentes sobre a saúde humana e ao meio ambiente, da necessidade de encaminharem tais resíduos aos revendedores, dos sistemas de coleta e reciclagem disponíveis, da importância da participação do indivíduo nesse processo e do significado dos símbolos constantes nos rótulos e embalagens. Os rótulos deverão constar potência, símbolo químico Hg, Cd e Pb para aquelas que contenham teores superiores a 0,0005% de mercúrio, 0,002% de cádmio ou 0,004% de chumbo, respectivamente, além de simbologia para não descarte no lixo comum. Todos os produtores de pilhas e baterias devem ser registrados, nos países onde comercializam seus produtos, junto aos órgãos competentes (Directive 2009/603/EC).

Tabela 5: Comparação entre os processos desenvolvidos para o tratamento de pilhas e baterias (Adaptado de Mantuano, 2005).

Rota	Processo	Resíduo tratado	Restrições
pirometalúrgica	BATREC	Pilhas alcalinas, Zn-C, Zn-ar e mercúrio	Ni-Cd
	RECYTEC	Todos os tipos de pilhas	Ni-Cd
	SNAM-SAVAM	Baterias Ni-Cd	
	SAB-NIFE	Baterias Ni-Cd	
	INMETCO	Pó de forno contendo ferro, zinco e chumbo e baterias Ni-Cd, Ni-MH, Ni-Fe, Li-íon e Zn-Mn	Mercúrio
	WAEZL	Extração de zinco de minério, tratamento de pó de forno e pilhas alcalinas	Mercúrio
hidrometalúrgica	TNO	Baterias Ni-Cd	
	BATENUS	Todos os tipos de pilhas e baterias	Mercúrio
	RECUPYL	Todos os tipos de pilhas e baterias	