

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente (DCEA)

**Valorização de Pilhas Domésticas Esgotadas:
Separação e Recuperação de Metais, por Extracção com Solventes.**

João Pedro Pereira Gonçalves

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção
do grau de Mestre em Engenharia Sanitária

Orientador:

Doutor Carlos Alberto Gonçalves Nogueira

Co-Orientadora:

Prof^a Doutora Maria da Graça Madeira Martinho

**Monte de Caparica
2010**

À minha família

AGRADECIMENTOS

Ao Engenheiro Carlos Nogueira, orientador da tese, pelo seu constante empenho e disponibilidade, orientação científica e condução dos trabalhos. Um imenso obrigado pelo seu incentivo, pelo seu apoio incansável e pelos conhecimentos que me transmitiu ao longo desta investigação.

À Professora Graça Martinho, co-orientadora da tese, pela sua disponibilidade, pelas sugestões e pelo interesse e ajuda prestada na execução da presente dissertação.

Ao Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), por me ter proporcionado as condições e os meios necessários à realização e conclusão do trabalho.

À Fátima Pedrosa pela sua disponibilidade, companhia no laboratório e pela sua amizade.

À Deolinda, Luísa e Fátima, da Direcção da Escola Secundária de Palmela, pelo apoio e compreensão que demonstraram ao longo do último ano lectivo.

Aos meus amigos pelo apoio, encorajamento e amizade.

Aos meus irmãos, à Beta e ao Luís pelo incentivo, carinho e compreensão.

Aos meus pais que sempre me motivaram e estiveram presentes no decorrer deste percurso.

À minha querida sobrinha Catarina...

RESUMO

Propõe-se um processo de extracção com solventes para a separação e recuperação de metais (Zn, Cd, Mn, Ni, Co, terras raras, Li) a partir de soluções sintéticas, semelhantes às obtidas após lixiviação do processamento hidrometalúrgico de pilhas e acumuladores (P&A) esgotados do tipo portátil.

De acordo com a proporção, em peso, de cada tipo de P&A colocados no mercado nacional, foram avaliados dois cenários. Um correspondente à mistura de pilhas e outro considerando duas linhas de tratamento: pilhas à base de Zn-Mn (alcalinas, salinas e Li-primárias) e pilhas ricas em Ni-Co (Ni-Cd, Ni-MH e iões Li). A elevada percentagem de Zn e Mn, na primeira opção, dificulta a recuperação dos metais, nomeadamente do La, pelo que foi escolhido como base de trabalho o fluxo Ni-Co que permitiu obter melhores resultados.

É proposto um diagrama de separação baseado em três circuitos (lantânio, cádmio e manganês, cobalto), utilizando os extractantes DEHPA e Cyanex 272.

A partir de uma solução com 3.1 g/L La, 0.58 g/L Mn, 2.4 g/L Cd, 12 g/L Co, 13 g/L Ni, e 1.6 g/L Li, demonstra-se a possibilidade de separação do La, com elevada eficiência (94%) com o 1 mol dm⁻³ DEHPA a pH=2.0, no primeiro circuito. Após remoção deste metal da fase orgânica, o La é re-extraído com uma solução 1 mol dm⁻³ H₂SO₄, obtendo-se um re-extracto com mais de 40 g/L.

No segundo circuito, os metais Mn e Cd podem ser extraídos em conjunto com o extractante DEHPA 0.5 mol dm⁻³, a pH=3, recuperando-se 99.8% de ambos os metais. Após a etapa de lavagem, com uma solução de Cd e Mn, os dois metais podem ser recuperados por re-extracção com uma solução 0.70 mol dm⁻³ H₂SO₄, resultando uma solução aquosa com 13.3 g/L Mn e 59 g/L Cd.

O cobalto pode ser recuperado num terceiro circuito extractivo, com 1 mol dm⁻³ Cyanex 272 a pH=5.3 recuperando-se 99.9%. A fase orgânica carregada, após lavagem com uma solução aquosa de cobalto, é re-extraída com uma solução ácida, 2.2 mol dm⁻³ H₂SO₄, obtendo-se um re-extracto concentrado com 124 g/L Co.

Palavras – chave:

Reciclagem, pilhas e acumuladores portáteis, hidrometalurgia, extracção com solventes.

ABSTRACT

We propose a solvent extraction process for separation and recovery of metals (Zn, Cd, Mn, Ni, Co, Rare Earth, Li) contained in synthetic solutions similar to those obtained after leaching in a hydrometallurgical processing of portable type spent batteries.

According to the proportion by weight of each type of batteries in the domestic market, two scenarios were evaluated. One is corresponding to a mixture of cells and the other considering two other lines of treatment: cells based on Zn-Mn (alkaline, saline and Li-primary) and cells rich in Ni-Co (NiCd, Ni-MH and Li ion). The high proportion of Zn and Mn in the first option inhibits the recovery of other metals, namely La, so the option of treating separately the Ni-Co flow was chosen, as led to better results.

A separation flowsheet is proposed, based on three solvent extraction circuits using the DEHPA and Cyanex 272 as extractants.

Starting from a solution with 3.1 g/L La, 0.58 g/L Mn, 2.4 g/L Cd, 12 g/L Co, 13 g/L Ni, and 1.6 g/L Li, it was demonstrated the possibility of separation of La with high efficiency (94%) with DEHPA 1 mol dm⁻³ at pH=2.0, in the first circuit. After scrubbing the loaded DEHPA, La is stripped with 1 mol dm⁻³ H₂SO₄ generating a strip liquor with more than 40 g/L of La.

In the second circuit, the metals Mn and Cd can be extracted together with the extractant 0.5 mol dm⁻³ DEHPA, at pH=3, recovering 99.8% of both metals. After scrubbing the organic phase, with a solution of Mn and Cd, these two metals can be recovered by stripping with 0.70 mol dm⁻³ H₂SO₄, generating an aqueous phase containing 13.3 g/L Mn and 59 g/L Cd.

Cobalt can be recovered in the 3rd extractive circuit with 1 mol dm⁻³ Cyanex 272, at an equilibrium pH of 5.3, attaining 99.9% extraction efficiency. The loaded Cyanex 272 after scrubbing with a cobalt aqueous solution, is stripped with an acidic solution, 2.2 mol dm⁻³ H₂SO₄, producing a concentrated strip liquor containing 124 g/L Co.

Key-words:

Recycling, portable battery, hydrometallurgy, solvent extraction.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO	1
1.1. Considerações Gerais	1
1.2. Objectivos	3
1.3. Organização da Dissertação	4
2 CARACTERÍSTICAS, MERCADO, GESTÃO DE PILHAS E PROCESSOS DE TRATAMENTO	7
2.1. Introdução	7
2.2. Sistemas Electroquímicos	12
2.2.1. Pilhas Primárias.....	12
2.2.2. Pilhas Secundárias	17
2.2.3. Composição Típica, em Peso, das P&A.....	22
2.3. Mercado das P&A do Tipo Portátil.....	24
2.3.1. Mercado Europeu e Português	27
2.4. Legislação Nacional	35
2.5. Sistema de Gestão dos Resíduos de P&A.....	37
2.6. Processo de Reciclagem de P&A.....	40
2.6.1. Processos Pirometalúrgicos	42
2.6.2. Processos Hidrometalúrgicos.....	43
2.6.3. Descrição de Processos de Reciclagem.....	44
3 EXTRACÇÃO COM SOLVENTES EM HIDROMETALURGIA.....	51
3.1. Fundamentos Teóricos.....	51
3.2. Aplicação à Reciclagem de P&A.....	66
3.2.1. Pilhas Primárias.....	67
3.2.2. Pilhas Secundárias	70
4 METODOLOGIA DE TRABALHO	77
4.1. Aspectos Gerais	77
4.2. Situação de Referência para o Processo Separativo.....	79
4.3. Experimentação	83
4.3.1. Soluções Aquosas.....	83
4.3.2. Solventes	84
4.4. Procedimentos Experimentais	85
4.4.1. Ensaios de Extracção com Controlo de pH	85

4.4.2. Ensaio Sem Controlo de pH (Extracção, Lavagem e Re-extracção).....	86
4.5. Análises Químicas	87
5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	89
5.1. Comparação de Extractantes – Eficiência e Selectividade	89
5.2. Extracção em Soluções com Composição Semelhante às Soluções Reais	96
5.2.1. Mistura Global de Pilhas – Fluxo MIX.....	96
5.2.2. Baterias Ricas em Cobalto e Níquel – Fluxo Ni-Co.....	100
5.3. Circuito de Separação do Lantânio no Fluxo Ni-Co.....	103
5.3.1. Extracção do Lantânio	104
5.3.2. Lavagem da Fase Orgânica Carregada.....	108
5.3.3. Re-extracção do Lantânio.....	117
5.3.4. Simulação do Circuito Global de Separação do La	121
5.4. Circuito de Separação do Manganês e Cádmiio no Fluxo Ni-Co.....	122
5.4.1. Extracção do Manganês e do Cádmiio.....	123
5.4.2. Lavagem da Fase Orgânica Carregada.....	131
5.4.3. Re-extracção do Cádmiio e Manganês.....	140
5.4.4. Simulação do Circuito Global de Separação do Mn e Cd	143
5.5. Circuito de Separação do Cobalto no Fluxo Ni-Co	145
5.5.1. Extracção do Cobalto	145
5.5.2. Lavagem da Fase Orgânica Carregada.....	152
5.5.3. Re-extracção do Cobalto	157
5.5.4. Simulação do Circuito Global de Separação do Co.....	161
5.6. Proposta de Tratamento da Solução de Ni e Li	162
6 CONCLUSÕES FINAIS E PROPOSTA DE TRABALHO FUTURO.....	165
6.1. Conclusões	165
6.2. Proposta de Trabalho Futuro	168
7 BIBLIOGRAFIA.....	171
8 ANEXOS.....	179
Anexo I.1. Análise Química por Fluorescência de Raios-X Dispersiva de Energias (FRX-DE) ...	179
Anexo I.2. Análise Química por Espectrometria de Absorção Atómica (EAA).....	181

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema de operação de carga (a) e descarga (b) de pilhas electroquímicas	8
Figura 2.2 - Diferentes formatos de pilhas primárias (a) e pilhas secundárias (b) (<i>packs</i>) de (A) Ni-Cd, (B) iões Li e (C) Ni-MH existentes no mercado.	12
Figura 2.3 - Esquema de uma pilha salina cilíndrica.....	12
Figura 2.4 - Esquema de uma pilha alcalina cilíndrica.....	13
Figura 2.5 - Esquema de uma pilha de óxido de prata, em formato “botão”.	14
Figura 2.6 - Esquema de uma pilha de lítio, em formato “botão”.	15
Figura 2.7 - Pilhas de zinco-ar de diferentes tamanhos.	15
Figura 2.8 - Esquema de uma bateria de Ni-Cd num processo de descarga.	18
Figura 2.9 - Esquema de uma bateria de iões de lítio num processo de descarga.	20
Figura 2.10 - Mercado mundial das P&A em 2003, expresso em milhões USD.....	25
Figura 2.11 - Previsões no mercado das pilhas secundárias a nível mundial.....	26
Figura 2.12 - Aplicações das pilhas de Ni-Cd (a) e das pilhas Ni-MH (b), no ano de 2008.....	26
Figura 2.13 - Principais aplicações das pilhas de iões de lítio, incluindo a variante de polímero, no mercado mundial (a) e Outras aplicações das pilhas de iões de lítio (b).	27
Figura 2.14 - Evolução das vendas por sistemas químicos na Alemanha, França e Suíça, expresso em percentagem de peso.....	28
Figura 2.15 - Evolução do mercado nacional de pilhas portáteis	30
Figura 2.16 - Evolução das vendas por tipos de sistema químico, expresso em percentagem de peso	31
Figura 2.17 - Consumo de pilhas primárias e secundárias declaradas pelos produtores/importadores aderentes ao SIPAU.....	33
Figura 2.18 - Evolução das vendas por sistemas químicos em Portugal, expresso em percentagem de peso, declarado pelos produtores/importadores aderentes ao SIPAU	34
Figura 2.19 - Evolução do consumo das pilhas secundárias no mercado português, expresso em percentagem de peso, declarado pelos produtores/importadores aderentes ao SIPAU	35
Figura 2.20 - Diagrama do sistema de Gestão de P&A.....	38
Figura 2.21 - Evolução da adesão de produtores, desde 2003.....	38
Figura 2.22 - Evolução da adesão de Ecoparceiros, desde 2003	39
Figura 2.23 - Principais fases da reciclagem.	41
Figura 2.24 - Diagrama de reciclagem de P&A do sistema Zn-MnO ₂ e pilhas “botão” por via hidrometalúrgica, pela empresa Revatech.....	45
Figura 2.25 - Diagrama de reciclagem de pilhas do sistema Zn-MnO ₂ (alcalinas e salinas) e Zn-ar por via pirometalúrgica, pela empresa Batrec	46
Figura 2.26 - Diagrama de reciclagem de P&A por via pirometalúrgica, pela empresa Citron.....	47

Figura 2.27 - Diagrama de reciclagem de P&A de Ni-Cd e Ni-MH por via pirometalúrgica, pela empresa SNAM.....	48
Figura 3.1 - Principais tipos de ácidos orgânicos da classe dos organofosforados utilizados em hidrometalurgia.....	53
Figura 3.2 - Coeficientes de distribuição em função do pH. Extractante: 0.1 mol dm ⁻³ DEHPA	54
Figura 3.3 - Equilíbrio de distribuição de vários metais em DEHPA. Fase aquosa: soluções de sulfato	55
Figura 3.4 - Esquema explicativo do cálculo do valor óptimo do pH de separação dos metais M e N, com base nos respectivos valores de pH _{1/2}	56
Figura 3.5 - (a) Isotérmicas de extracção; (b) Isotérmicas de equilíbrio de extracção, a pH 6.0, do níquel com DEHP(Na), a diferentes concentrações (%), em querosene. Razão de fases A/O.....	57
Figura 3.6 - Ensaio para a determinação da curva de equilíbrio, por contactos sucessivos em cascata.	58
Figura 3.7 - Concentrações de equilíbrio num processo em contracorrente, com apenas um andar....	59
Figura 3.8 - Representação gráfica da linha operatória num processo de extracção com apenas um andar.	60
Figura 3.9 - Representação gráfica da determinação do número de andares e respectivas concentrações num processo em contracorrente.	61
Figura 3.10 - Influência do declive da linha operatória no número de andares num processo de extracção.	62
Figura 3.11 - Esquema de duas curvas de equilíbrio de dois metais genéricos (1 e 2) e cálculo das razões de concentrações $\Delta Y/\Delta X$, com base na concentração inicial na fase orgânica e na concentração máxima na aquosa de lavagem.	65
Figura 3.12 - Diagrama de um circuito de recuperação metálica por extracção com solventes.....	66
Figura 4.1 - Processamento por via hidrometalúrgica.....	77
Figura 4.2 - Fórmula de estrutura do DEHPA (a) e do Cyanex 272 (b).....	84
Figura 4.3 - Montagem experimental nos ensaios de extracção com controlo de pH.....	86
Figura 4.4 - Ensaio de extracção com solventes sem controlo contínuo de condições operacionais, realizados em agitador orbital.....	87
Figura 5.1 - Eficiência de extracção dos diferentes metais em função do pH; (Extractantes : (a) 1 mol dm ⁻³ DEHPA (b) 1 mol dm ⁻³ Cyanex 272, ambos contendo 0.5 mol dm ⁻³ decanol, em NDD; Aquosa inicial com 1 g/L de cada metal; O/A=1).....	90
Figura 5.2 - Selectividade na separação dos metais através do parâmetro $\Delta pH_{1/2}$, para misturas binárias, usando os extractantes (a) 1 mol dm ⁻³ DEHPA e (b) 1 mol dm ⁻³ Cyanex 272 (ambos contendo 0.5 mol dm ⁻³ decanol, em NND).....	92
Figura 5.3 - Factores de separação em função do pH para o extractante 1 mol dm ⁻³ DEHPA para soluções contendo 1 g/L de cada metal; O/A=1/1.....	93
Figura 5.4 - Factores de separação em função do pH para o extractante 1 mol dm ⁻³ Cyanex 272 para soluções contendo 1 g/L de cada metal; O/A=1/1.....	93

Figura 5.5 - Diagrama sequencial de separação dos metais por extracção com solventes em soluções diluídas dos metais (1 g/L cada) – resultados preliminares indicativos.....	94
Figura 5.6 - Coeficientes de distribuição dos diferentes metais em função do pH; condições: aquosa inicial com 1 g/L de cada metal; extractantes: 1 mol dm ⁻³ DEHPA (a) e 1 mol dm ⁻³ Cyanex 272 (b).....	95
Figura 5.7 - Contactos sucessivos da mesma fase orgânica com fase aquosa fresca.	97
Figura 5.8 - Concentrações nas fases orgânicas obtidas nos dois contactos, a pH=1.5 para (a) La e (b) Zn, e a pH=2.0 para (c) La e (d) (Zn), para o fluxo MIX.	98
Figura 5.9 - Factores de separação (a) do La e (b) do Zn, relativamente aos restantes metais, em soluções de mistura global de pilhas (MIX).....	99
Figura 5.10 - Concentrações nas fases orgânicas obtidas nos dois contactos, a pH=1.5 para (a) La, (b) Cd e (c) Mn, e a pH=2.0 para (d) La, (e) Cd e (f) Mn, considerando o fluxo Ni-Co.	102
Figura 5.11 - Factores de separação do La, relativamente aos restantes metais, em soluções do fluxo Ni-Co.	102
Figura 5.12 - Selectividade do La relativamente aos outros metais, expressa pelas razões de concentração (em g/L) na fase orgânica.	103
Figura 5.13 - Isotérmica de equilíbrio de extracção do lantânio com 1 mol dm ⁻³ DEHPA, a partir de uma solução do fluxo Ni-Co a pH=2.0 e com 3.1 g/L La.	105
Figura 5.14 - Isotérmicas de equilíbrio de extracção do (a) Mn e do (b) Cd com 1 mol dm ⁻³ DEHPA, a partir de uma solução aquosa do fluxo Ni-Co, a pH 2.0.....	106
Figura 5.15 - Correlações entre as concentrações dos diferentes metais na fase orgânica e a concentração do lantânio na mesma fase, no equilíbrio de extracção da solução aquosa do fluxo Ni-Co a pH 2.0 com 1 mol dm ⁻³ DEHPA: (a) Mn, Cd e Co; (b) Ni e Li.	106
Figura 5.16 - Simulação da extracção do lantânio em contracorrente com 1 mol dm ⁻³ DEHPA, utilizando cinco andares e uma solução aquosa inicial contendo 3.0 g/L La.	107
Figura 5.17 - Preparação da fase orgânica: agitação e decantação das duas fases (O/A=0.19).....	109
Figura 5.18 - Carga da fase orgânica (1 mol dm ⁻³ DEHPA) com 7.8 g/L, num contacto simples.....	110
Figura 5.19 - Isotérmicas de equilíbrio de lavagem da fase orgânica (1 mol dm ⁻³ DEHPA) carregada com 8.0 g/L La, 118 mg/L Mn, 297 mg/L Cd, 95 mg/L Co, 48 mg/L Ni, 18 mg/L Li, com soluções aquosas contendo 5g/L La e pH=1.5 ou 2.0.....	112
Figura 5.20 - Relação entre o número de moles de La gastos e o número de moles de La previstos estequiometricamente.	113
Figura 5.21 - Concentrações de equilíbrio por andares na simulação da lavagem em contracorrente da fase orgânica com La, usando uma razão O/A=3.6.....	115
Figura 5.22 - Concentrações de equilíbrio por andares na simulação da lavagem em contracorrente da fase orgânica carregada com lantânio, usando uma razão O/A=3.6: (a) Mn; (b) Cd; (c) Co; (d) Ni; (e); (f) equilíbrio do La na operação de lavagem.	116
Figura 5.23 - Lavagem da fase orgânica (1 mol dm ⁻³ DEHPA) para a remoção do (a) Mn e (b) Cd, desde os valores iniciais até aos valores requeridos, usando dois contactos sucessivos com a solução de lavagem, La 5g/L, na relação O/A=4.5.....	117

Figura 5.24 - Isotérmica de equilíbrio de re-extracção do La com $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, a partir de uma orgânica carregada com 9.5 g/L La e restantes metais contaminantes.	119
Figura 5.25 - Simulação da re-extracção em contracorrente do lantânio com uma solução $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, utilizando dois andares. Carga inicial da fase orgânica :9.1 g/L La.	121
Figura 5.26 - Proposta de processo de separação do lantânio por extracção com solventes e respectivo balanço mássico.	122
Figura 5.27 - Factores de separação do Cd (a), do Mn (b) e do Cd + Mn (c), relativamente aos restantes metais, utilizando o extractante 0.5 mol dm^{-3} e 1.0 mol dm^{-3} DEHPA, na relação de fases O/A=1/10.....	125
Figura 5.28 - Concentrações nas fases orgânicas para os diferentes metais no contacto com o extractante 0.5 mol dm^{-3} e 1 mol dm^{-3} DEHPA, a pH 2.0, 2.5 e 3.0, na relação O/A=1/10.	126
Figura 5.29 - Selectividade do Cd +Mn relativamente aos restantes metais, expressa pelas razões de concentração (g/L) na fase orgânica: (a) Cd+Mn/outros metais e (b) Cd+Mn/todos os metais.....	127
Figura 5.30 - Isotérmicas de equilíbrio de extracção do Cd (a) e do Mn (b) com 0.5 mol dm^{-3} DEHPA, a pH=3.0, a partir de uma solução aquosa com 1.65 g/L Cd e 0.58 g/L Mn.....	129
Figura 5.31 - Isotérmicas de equilíbrio de extracção (a) do Co e Ni e (b) do Li com 0.5 mol dm^{-3} DEHPA, a pH=3.0.....	129
Figura 5.32 - Correlação entre as concentrações do Mn e Cd, na fase orgânica, e os restantes metais: (a) e (b) Co e Ni; (c) e (d) Li.	130
Figura 5.33 - Simulação da extracção, em contracorrente, do Cd (a) e do Mn (b) com 0.5 mol dm^{-3} DEHPA, utilizando quatro andares e uma solução aquosa inicial contendo 2.3 g/L Cd e 0.54 g/L Mn.	131
Figura 5.34 - Carga da fase orgânica (0.5 mol dm^{-3} DEHPA), num contacto simples, com 2.8 g/L Cd (a) e 0.66 g/L Mn (b).	132
Figura 5.35 - Preparação da fase orgânica: decantação das duas fases (O/A=0.37).	133
Figura 5.36 - Preparação da solução de lavagem a partir da corrente vinda da re-extracção.....	134
Figura 5.37 - Decantação das duas fases após contacto do extractante carregado com a solução de lavagem (2) contendo Cd.	136
Figura 5.38 - Efeito da razão de fases, A/O, sobre a lavagem dos metais existentes na fase orgânica.	137
Figura 5.39 - Relação entre o número de moles de Cd e Mn gastos na lavagem e o número de moles de Cd e Mn previstos estequiometricamente.....	138
Figura 5.40 - Simulação da lavagem em contracorrente da fase orgânica carregada com 0.66 g/L Mn e 2.8 g/L Cd, usando uma relação O/A=7.25. (a) Co; (b) Ni; (c) Li.....	139
Figura 5.41 - Concentrações de equilíbrio por andares na simulação da lavagem em contracorrente, da fase orgânica carregada, com uma solução contendo 4.6 g/L Mn e 19 g/L Cd, usando uma relação O/A=7.25.	140
Figura 5.42 - Lavagem da fase orgânica para remoção do Ni (a), Co (b) e Li (c), usando dois contactos sucessivos com a solução de lavagem Mn + Cd na relação O/A=7.5. (a) Co; (b) Ni; (c) Li.....	141

Figura 5.43 - Isotérmica de equilíbrio de re-extracção do Cd e Mn com uma solução 1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ , a partir de uma fase orgânica carregada com 5.3 g/L Cd e 1.2 g/L Mn e os restantes contaminantes.	142
Figura 5.44 - Simulação da re-extracção em contracorrente do Cd e Mn com uma solução 1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ , utilizando dois andares. Carga inicial da fase orgânica: 5.2 g/L Cd e 1.2 g/L Mn.	143
Figura 5.45 - Proposta de processo de separação do cádmio e manganês por extracção com solventes e respectivo balanço mássico.....	144
Figura 5.46 - Concentrações nas fases orgânicas para os diferentes metais no contacto com o extractante 1.0 mol dm ⁻³ Cyanex 272, a pH 5.0, 5.3, 5.7 e 6.0, na relação O/A=1/5.	146
Figura 5.47 - Factores de separação do Co relativamente aos restantes metais. Extractante: 1 mol dm ⁻³ Cyanex 272; O/A=1/5.....	147
Figura 5.48 - Isotérmicas de equilíbrio de extracção do cobalto com 1.0 mol dm ⁻³ Cyanex 272, a pH controlado, 5.3 e 6.0.	149
Figura 5.49 - Isotérmicas de equilíbrio de extracção do Mn (a), Cd (b), Ni (c) e Li (d) com 1 mol dm ⁻³ Cyanex 272.....	150
Figura 5.50 - Correlação entre as concentrações na fase orgânica do Co e dos restantes metais, no equilíbrio de extracção da solução aquosa a pH=5.3 e pH=6.0 com 1 mol dm ⁻³ Cyanex 272: Mn (a), Cd (b), Ni (c) e Li (d).	151
Figura 5.51 - Concentrações de equilíbrio por andares na simulação de extracção do Co, em contracorrente.	152
Figura 5.52 - Carga da fase orgânica (1 mol dm ⁻³ Cyanex 272) com 18.9 g/L, num contacto simples.	153
Figura 5.53 - Isotérmicas de lavagem da fase orgânica (1 mol dm ⁻³ Cyanex 272) carregada com uma solução aquosas contendo 15.5 g/L Co.....	155
Figura 5.54 - Relação entre o número de moles de Co gastos na lavagem e o número de moles de Co previstos estequiometricamente.	156
Figura 5.55 - Simulação da lavagem em contracorrente da fase orgânica carregada com cobalto, usando uma razão O/A=9.7: (a) Ni; (b) Li.	157
Figura 5.56 - Concentrações de equilíbrio por andares na simulação da lavagem em contracorrente, da fase orgânica carregada, com uma solução contendo 18.9 g/L Co, usando uma relação O/A=9.7.	157
Figura 5.57 - Lavagem da fase orgânica (1 mol dm ⁻³ Cyanex 272) para remoção do (a) Ni e (b) Li, desde os valores iniciais até aos valores requeridos, usando dois contactos sucessivos com a solução de lavagem 15 g/L Co, na relação O/A=10.5.....	158
Figura 5.58 - Decantação das duas fases após re-extracção com a solução de ácido sulfúrico.....	159
Figura 5.59 - Isotérmica de equilíbrio de re-extracção do Co com 2.2 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ , a partir de uma fase orgânica carregada com 19.5 g/L Co.	159
Figura 5.60 - Simulação da re-extracção em contracorrente do Co com uma solução 2.2 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ , utilizando dois andares. Carga inicial da fase orgânica: 19.5 g/L Co.	161
Figura 5.61 - Proposta de processo de separação do cobalto por extracção com solventes e respectivo balanço mássico.	162

Figura 5.62 - Propostas para a separação do Ni e Li, por precipitação química.....	164
Figura 6.1 - Diagrama dos três circuitos de separação	168
Figura I.1 - Espectrômetro de Fluorescência de Raio-X Dispersiva de Energias.....	180
Figura I.2 - Curva de calibração para o lantânio em fase aquosa.	181
Figura I.3 - Espectrômetro de Absorção Atômica.	182
Figura I.4 - Curva de calibração para os elementos cádmio (a) e cobalto (b).....	183

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Características das P&A.....	9
Tabela 2.2 - Segmentação de pilhas e acumuladores segundo o Decreto-Lei nº 6/2009, de 6 de Janeiro e principais tipos de P&A.	10
Tabela 2.3 - Classificação das P&A do tipo doméstico por formas e tamanhos.....	11
Tabela 2.4 - Classificação das células primárias, por sistemas electroquímicos e respectivas características.....	16
Tabela 2.5 - Pilhas de formato “botão” e respectivas características.	17
Tabela 2.6 - Classificação das células secundárias por sistemas electroquímicos e respectivas características.....	21
Tabela 2.7 - Composição dos vários sistemas químicos mais usados no mercado (% em peso).....	23
Tabela 2.8 - Processos de reciclagem de P&A.	42
Tabela 4.1 - Mercado de P&A do tipo portátil em Portugal (estimativa Eurostat/Ecopilhas, médias entre 2004 e 2008) - distribuição percentual em peso.	79
Tabela 4.2 - Estimativa da composição elementar dos principais tipos de P&A portáteis.	80
Tabela 4.3 - Estimativa da composição elementar dos fluxos materiais de pilhas/bateria, considerando a distribuição no mercado, para dois cenários de referência: (I) mistura de todas as pilhas; (II) dois fluxos, um contendo os sistemas ricos em Zn-Mn e outro contendo os sistemas ricos em Ni-Co.....	81
Tabela 4.4 - Estimativa das concentrações dos licores de lixiviação para 100% de rendimento e várias relações L/S (em L/kg), para dois cenários de referência: (I) mistura de todas as pilhas; (II) dois fluxos, um contendo os sistemas ricos em Zn-Mn e outro contendo os sistemas ricos em Ni-Co.....	82
Tabela 5.1 - Ordem de extracção definida pelo parâmetro $pH_{1/2}$, em soluções com 1 g/L, com os extractantes 1 mol dm^{-3} DEHPA e 1 mol dm^{-3} Cyanex 272 (ambos contendo 0.5 mol dm^{-3} decanol, em NDD).....	91
Tabela 5.2 - Concentrações de equilíbrio na fase orgânica após dois contactos sucessivos com fase aquosa fresca, na relação O/A=1/10.	97
Tabela 5.3 - Concentrações de equilíbrio na fase orgânica após dois contactos sucessivos com fase aquosa fresca, na relação O/A=1/17, para o fluxo Ni-Co.	101
Tabela 5.4 - Concentrações de equilíbrio na extracção do lantânio e dos outros metais. Condições: 1 mol dm^{-3} DEHPA e pH inicial de 2.0.	104
Tabela 5.5 - Lavagem da fase orgânica (1 mol dm^{-3} DEHPA) com soluções contendo 5 g/L La a pH 2.0 e 1.5: concentrações de equilíbrio na fase orgânica e eficiências de lavagem.	111
Tabela 5.6 - Ordem de lavagem dos vários metais com base no cálculo das razões Razão $\Delta Y/\Delta X$, de acordo com o esquema proposto na Figura 3.11.....	114
Tabela 5.7 - Concentrações, nas fases orgânicas, e rendimentos de re-extracção para várias soluções ácidas (O/A=1).....	118

Tabela 5.8 - Concentrações de equilíbrio na re-extracção do lantânio e dos restantes metais, com 1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	120
Tabela 5.9 - Concentrações de equilíbrio, na fase aquosa, após contacto com o extractante DEHPA, na relação O/A=10/1.	124
Tabela 5.10 - Influência da concentração do DEHPA e do pH na eficiência de extracção do Mn e Cd.	128
Tabela 5.11 - Concentrações nas fases orgânicas e eficiências de lavagem para as várias soluções de lavagem.	135
Tabela 5.12 - Concentrações nas fases orgânicas e eficiências de lavagem para uma solução de lavagem contendo os dois metais Cd e Mn.	136
Tabela 5.13 - Concentrações de equilíbrio na re-extracção do Mn e Cd e dos restantes metais, a partir de uma fase orgânica carregada, com uma solução 1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	142
Tabela 5.14 - Concentrações de equilíbrio, na fase aquosa, após contacto com o extractante 1.0 mol dm ⁻³ Cyanex 272, na relação O/A=10/1.....	148
Tabela 5.15 - Lavagem da fase orgânica 1mol dm ⁻³ Cyanex 272 carregada, com uma solução contendo 15 g/L Co: concentrações de equilíbrio, na fase orgânica, e rendimentos de lavagem. .	154
Tabela 5.16 - Concentrações de equilíbrio na re-extracção do Co e dos restantes metais, a partir de uma fase orgânica carregada, com 1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	160
Tabela 5.17 - Solubilidade de sais de níquel.	163
Tabela 5.18 - Solubilidade de sais de lítio.....	163
Tabela I.1 - Condições operacionais das análises por espectrometria de absorção atómica.....	183

SIMBOLOGIA E NOTAÇÕES

Cyanex 272	Ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico
DEHPA	Ácido di(2-etilhexil) fosfórico
D_M	Coefficiente de distribuição do metal M entre as fases orgânica e aquosa
EAA	Espectroscopia de Absorção Atômica
Fluxo MIX	Fluxo de pilhas à base de zinco e manganês
Fluxo Ni-Co	Fluxo de pilhas e baterias ricas em níquel e/ou cobalto
FRX-DE	Fluorescência de Raios-X Dispersiva de Energias
L/S	Relação líquido/sólido (em volume por unidade de massa)
Ni-Cd	Pilhas secundárias de níquel-cádmio
Ni-MH	Pilhas secundárias de níquel hidreto metálico
Iões Li	Pilhas secundárias de íões de lítio
O/A	Relação volumétrica das fases orgânica e aquosa
P&A	Pilhas e Acumuladores
TR	Terras raras
$\beta_{M/N}$	Factor de separação dos metais M e N na operação de extracção com solventes

1.1. Considerações Gerais

A Natureza oferece uma grande variedade de materiais que o Homem pode utilizar no seu dia-a-dia. Muitos são usados como matéria-prima para produzir produtos com as mais variadas propriedades, respondendo às necessidades de uma sociedade cada vez mais consumista e desejosa de uma melhor qualidade de vida. Associada a esta produção geram-se grandes quantidades de resíduos, não só durante os processos de fabrico, como também ao nível dos produtos em fim de vida.

A proveniência dos resíduos é muito variada, pois está associada a toda a actividade humana: existem resíduos domésticos, industriais, hospitalares, agrícolas, entre outros. Alguns deles podem ser considerados perigosos pois, tal como é definido no Decreto-Lei nº 178/2006, de 5 de Setembro (Regime Geral da Gestão de Resíduos), apresentam características de perigosidade para a saúde ou para o ambiente, nomeadamente os identificados na Lista Europeia de Resíduos (LER) (e.g. carácter tóxico, corrosivo, cancerígeno).

Garantir uma correcta gestão de resíduos que reduza ao mínimo os seus efeitos no ambiente e na saúde pública é, sem dúvida, não só um desafio para as sociedades modernas, mas também imprescindível para o desenvolvimento sustentável ser alcançado.

Um dos resíduos de uso generalizado no nosso dia-a-dia e que, muitas vezes, não está associado a perigos para o ser humano e o ambiente é o das pilhas esgotadas. Apesar da sua aparência inofensiva, as pilhas e acumuladores (P&A) contêm metais de elevada perigosidade como o mercúrio, chumbo, cádmio¹.

O mercado das P&A está dividido em três segmentos: as P&A portáteis, as baterias e acumuladores de automóveis e as baterias e acumuladores industriais.

O processo de separação e recuperação de metais, proposto neste trabalho, apenas considerará as pilhas esgotadas do tipo portátil que são as mais utilizadas no sector doméstico.

¹ Segundo a Lista Europeia dos Resíduos (LER), os acumuladores de chumbo e de níquel-cádmio, bem como as pilhas de mercúrio estão classificados como resíduos perigosos e identificados pelos códigos 16 06 01, 16 06 02 e 16 06 03, respectivamente.

O aumento do consumo de equipamentos eléctricos sem fios tem incentivado o crescimento da utilização de energia portátil, bem como o desenvolvimento de novos sistemas electroquímicos, nomeadamente as pilhas de iões de lítio e de Ni-MH. O aparecimento destes sistemas permitiu diminuir a utilização de metais pesados, nomeadamente os que apresentam maior risco para a saúde do Homem, o mercúrio, o cádmio e o chumbo.

Salienta-se ainda que o desenvolvimento da tecnologia associada a produtos como os telemóveis, computadores, câmaras fotográficas, potenciou o consumo de pilhas secundárias (baterias/acumuladores) portáteis. Apesar do aumento da utilização da energia portátil, ao longo destes últimos anos, o mercado de pilhas teria crescido de uma forma mais drástica e produzir-se-ia maior quantidade de resíduos, se as pilhas primárias não fossem substituídas pelas secundárias que podem ser recarregadas centenas de vezes (Ecopilhas, 2009).

Após estas considerações, conclui-se que a reciclagem de P&A é a solução mais apropriada de gestão sustentável deste tipo de produtos no final do seu ciclo de vida, tanto na perspectiva ambiental como económica, dado evitar a sua deposição em aterro e permitir a recuperação de alguns metais potencialmente valorizáveis como zinco, manganês, níquel, cobalto, terras raras (TR) e lítio.

Além disso, a reciclagem permite diminuir a necessidade de recorrer à exploração mineira para a obtenção destes metais, prolongando, desta forma, os recursos naturais do nosso planeta.

Contudo, só através das recolhas selectivas se conseguem obter resíduos com alguma qualidade para serem reciclados, pelo que todos os intervenientes, desde o produtor ao consumidor, devem participar activamente na separação dos resíduos para posterior reciclagem.

A importância e necessidade de tratamento e reciclagem estão implícitos no recente diploma relativo a pilhas e acumuladores e respectivos resíduos, o Decreto-Lei nº 6/2009, de 6 de Janeiro, que atribui ao produtor a obrigatoriedade de assegurar a recolha selectiva, o tratamento, a reciclagem e a eliminação dos resíduos de pilhas e acumuladores.

No entanto, o processamento destes resíduos constitui uma tarefa difícil devido a vários factores, nomeadamente à complexidade dos materiais/componentes constituintes e à grande variedade de sistemas químicos, contendo diversos metais, tornando ainda mais exigentes os processos e tecnologias a aplicar de forma a permitir a obtenção de produtos ou fracções com

valor comercial. Normalmente, as pilhas esgotadas, após recolha selectiva, são tanto quanto possível triadas por sistemas químicos e enviadas para instalações dedicadas de reciclagem. O processo de triagem é difícil, dispendioso e pouco eficiente para alguns tipos de sistemas.

Em Portugal, não existe nenhuma unidade industrial que proceda ao tratamento de P&A esgotados, sendo necessário recorrer a outros países onde esse tratamento é possível, fundamentalmente por via pirometalúrgica e hidrometalúrgica.

1.2. Objectivos

O tema de dissertação que se apresenta está inserido no âmbito das actividades de um Projecto financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) com a referência PTDC/AMB/66921/2006, cujas entidades promotoras são o Instituto Superior Técnico (IST) e o Laboratório de Energia e Geologia (LNEG).

No final do seu ciclo de vida, as P&A esgotados constituem um resíduo pelo que devem ser devidamente encaminhadas para tratamento, devido:

- às elevadas quantidades envolvidas;
- serem consideradas resíduos perigosos para o Homem e para o meio ambiente, devido à existência de metais pesados nos seus eléctrodos;
- ao valor económico de alguns dos seus metais.

Neste projecto pretende-se avaliar e demonstrar uma ideia inovadora que consiste em desenvolver um diagrama de processamento integrado que permita reciclar misturas de P&A do tipo portátil usando um só processo de tratamento, diminuindo desta forma as dificuldades e os custos da triagem. Com este processo pretende-se apresentar uma solução viável para a reciclagem dos principais sistemas electroquímicos existentes no mercado, através do seu tratamento conjunto ou, quanto muito, de grupos alargados de pilhas, partindo basicamente dos principais sistemas que são:

- Pilhas primárias do sistema Zn-MnO₂ (salinas e alcalinas) e de lítio;
- Pilhas secundárias de níquel-cádmio (Ni-Cd), iões de lítio e níquel hidreto metálico (Ni-MH).

A opção de tratamento é a hidrometalurgia, após adequado processamento físico, por ser versátil e facilmente adaptável a variações de fluxos complexos com potencial variabilidade de composição.

No processamento hidrometalúrgico, a separação dos metais dissolvidos em solução aquosa por extracção com solventes orgânicos constitui uma das mais importantes tecnologias usadas para produzir produtos finais de elevada pureza e passíveis de comercialização no mercado dos metais e seus compostos; desta forma, é possível conseguir uma efectiva valorização do resíduo. Pensa-se que as potencialidades tecnológicas da extracção com solventes poderão permitir separar misturas complexas de metais que se obtêm do processamento conjunto de vários tipos de pilhas. É exactamente neste processo separativo que a presente dissertação se insere.

Neste estudo, objectiva-se testar esta tecnologia para a separação e recuperação dos metais (Zn, Mn, Ni, Co, Cd, terras raras, Li) contidos nos licores de lixiviação de misturas de P&A esgotados, a partir de solventes acídicos nomeadamente extractantes organofosforados usados no mercado.

1.3. Organização da Dissertação

Tendo em conta os objectivos propostos para a realização deste trabalho, a dissertação foi organizada em seis capítulos.

Na Introdução, Capítulo 1, procurou-se contextualizar o tema proposto, definir o objectivo do estudo e a sua contribuição para a problemática do destino final das P&A esgotados do tipo portátil.

No Capítulo 2, é feita a caracterização do mercado das P&A do tipo portátil, grupo onde se inserem as pilhas em estudo, e as suas tendências de evolução. São apresentados os dados do mercado nacional baseados nas estatísticas do Eurostat e complementados pelos dados fornecidos pela Ecopilhas. Neste Capítulo as diferentes P&A são classificadas segundo vários critérios, indicando-se as suas principais aplicações.

É apresentada ainda, de uma forma sucinta, um enquadramento da legislação nacional e do Sistema de Gestão dos Resíduos de Pilhas e Acumuladores em Portugal.

No Capítulo 3, são apresentados alguns fundamentos teóricos de extracção com solventes em hidrometalurgia bem como, uma revisão da literatura sobre os processos de reciclagem de P&A existentes actualmente.

No Capítulo 4, é definida a metodologia para atingir os objectivos propostos e são apresentadas algumas considerações sobre o procedimento experimental.

O Capítulo 5 é referente aos resultados experimentais e respectiva discussão. É apresentado o desenvolvimento do processo de separação dos diferentes metais, incluindo, em cada circuito as operações de extracção, lavagem e re-extracção.

Por último, no Capítulo 6, é realizada uma síntese conclusiva dos resultados obtidos neste trabalho e são apresentadas algumas sugestões de trabalho futuro nesta área de estudo.

CARACTERÍSTICAS, MERCADO, GESTÃO DE PILHAS E PROCESSOS DE TRATAMENTO

2.1. Introdução

Em 1800, o físico italiano Alessandro Volta (1745-1827), inspirado pelos trabalhos de Luigi Galvani (1737-1798), construiu a primeira pilha electroquímica, a pilha de Volta. O termo *pilha*, usado na linguagem corrente, tem precisamente origem na pilha de Volta, uma vez que chapas de zinco e de cobre, ou de prata e zinco, foram intercaladamente empilhadas em série e separadas entre si por papel embebido em ácido sulfúrico (electrólito).

Embora o termo *pilha* seja utilizado no nosso dia-a-dia, é importante referir que a unidade básica de funcionamento electroquímico é designada por *célula*. Assim, uma pilha é constituída por uma ou mais células, que podem estar ligadas em série, em paralelo ou em ambos os modos, dependendo da tensão de saída e da capacidade requerida (Linden, 1995). Ao existir mais do que uma célula, tem-se na realidade uma bateria. No entanto, em muitos casos as baterias comerciais não se distinguem exteriormente das pilhas, ou seja, não é óbvio se são constituídas por uma ou mais células, daí a designação genérica de “pilha”. Em inglês, verifica-se a situação inversa, ou seja, utiliza-se o termo *battery*, tratando-se de baterias de células ou de uma única célula (IST, 2009).

As células, também denominadas células galvânicas ou electroquímicas, são dispositivos capazes de produzir energia eléctrica através de reacções de oxidação-redução, que envolvem a transferência de electrões entre materiais através de um circuito eléctrico. Cada célula apresenta três constituintes principais (Linden, 1995; Nogueira, 2001).

- O **ânodo ou eléctrodo negativo**, onde ocorre a reacção de oxidação com perda de electrões e aumento do número de oxidação do elemento químico.
- O **cátodo ou eléctrodo positivo**, onde ocorre a reacção de redução com ganho de electrões e diminuição do número de oxidação do elemento químico.

- O **electrólito**, que funciona como condutor iónico, permite o movimento de iões entre os eléctrodos e consequentemente “fechar” o circuito e originar a passagem de electrões pelos fios eléctricos externos, do ânodo para o cátodo. O electrólito é vulgarmente constituído por um solvente (vulgarmente água, podendo ser orgânico) e um composto iónico (um sal, uma base ou um ácido). Em determinadas situações (pilhas de lítio, por exemplo), poderá existir um electrólito sólido que se comporta como condutor iónico nas condições de funcionamento da célula.

Desde Alessandro Volta, seguiu-se uma fase de evolução com o aparecimento de novas pilhas que tem a particularidade, entre outras, de diferirem nas substâncias que as incorporam e apresentarem a característica de serem ou não recarregáveis. Esta característica, relacionada com a reversibilidade das reacções electroquímicas, permite classificar as células galvânicas em dois grupos:

- **Células primárias ou pilhas** que se utilizam até toda a sua capacidade estar esgotada, não sendo possível recarregá-las;
- **Células secundárias, baterias ou acumuladores** que, após esgotada a sua capacidade na descarga, são recarregadas a partir de uma fonte externa de energia que inverte o equilíbrio electroquímico. Estas baterias podem ser reutilizadas durante um determinado número de ciclos de descarga/carga.

De acordo com esta classificação, a operação de um célula primária é composta pela fase de descarga, enquanto que numa célula secundária é composta pela descarga e carga. Os fenómenos de carga e descarga estão esquematizados na Figura 2.1, respectivamente.

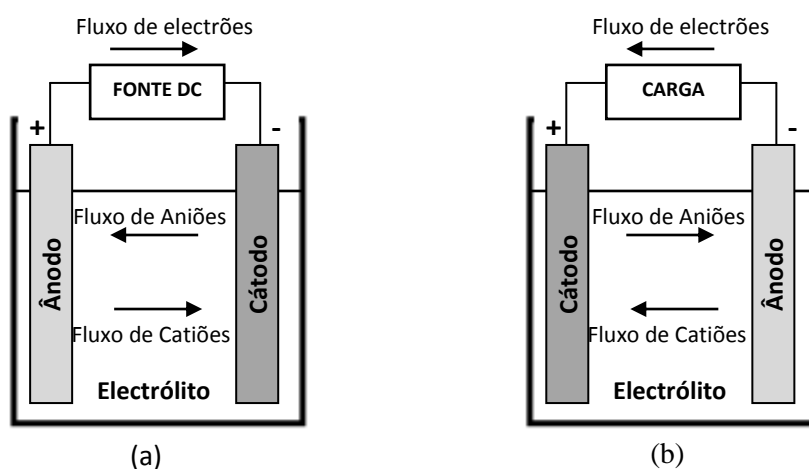


Figura 2.1 - Esquema de operação de carga (a) e descarga (b) de pilhas electroquímicas (adaptado de Linden, 1995)

No processo de descarga (Figura 2.1a), em que a célula está ligada a uma carga exterior, o fluxo de electrões ocorre do ânodo, que é oxidado, para o cátodo que, recebendo electrões, fica reduzido. O circuito é fechado pelo fluxo dos aniões e catiões para o ânodo e para o cátodo, respectivamente, através do electrólito.

Num processo de carga, em que a célula secundária está ligada a uma fonte eléctrica externa, a corrente passa a fluir no sentido inverso. A oxidação (perda de electrões) passa a ocorrer no eléctrodo positivo e a redução (ganho de electrões) no eléctrodo negativo, de acordo com a Figura 2.1b. Como por definição o ânodo é o eléctrodo onde ocorre a oxidação, na situação de carga passa a ser o eléctrodo positivo e o cátodo o eléctrodo negativo.

O facto de os electrões se moverem de um eléctrodo para o outro indica que existe uma diferença de potencial entre os dois eléctrodos. A esta diferença chama-se força electromotriz (*f.e.m.*), cujas unidades no SI, são o volt (V). A *f.e.m.* também se pode designar por tensão de pilha ou potencial de pilha, e depende da natureza dos eléctrodos, natureza e concentração dos iões e temperatura.

Além da tensão, o desempenho de uma pilha ou bateria depende de vários factores. Na Tabela 2.1 apresentam-se algumas características das pilhas e das baterias, importantes na comparação dos diversos sistemas electroquímicos.

Tabela 2.1 - Características das P&A (Linden, 1995; Nogueira, 2001)

Característica	Definição	Unidades
Tensão nominal	Tensão de operação.	V
Capacidade teórica	Representa a quantidade de electricidade que esta pode fornecer, sendo directamente proporcional à quantidade de material de eléctrodo presente e ao número de electrões envolvidos na reacção, e inversamente proporcional ao peso atómico/molecular das espécies. Grandes capacidades implicam uma maior quantidade de material envolvido e conseqüentemente um maior peso e volume da célula.	Ah
Capacidade específica	Capacidade teórica por unidade de massa.	Ah/kg
Densidade de energia mássica ou volúmica	Representa a energia disponível por unidade de massa ou volume da célula.	(Wh/kg) (Wh/L)
Auto-descarga	Perda de capacidade durante o armazenamento devido à acção química interna. As taxas de auto-descarga dependem de vários factores, nomeadamente, do tipo de pilha/bateria, da temperatura a que estão sujeitas, etc.	%/mês %/ano

As P&A podem ainda ser classificadas em **portáteis** e não **portáteis**. Segundo o Decreto-lei nº 6/2009, de 6 de Janeiro, uma pilha ou acumulador portátil é “qualquer pilha, pilha-botão, bateria de pilhas ou acumulador que seja fechado hermeticamente, possa ser transportado à mão e não seja uma bateria ou acumulador industrial, nem uma bateria ou acumulador para veículos automóveis”. De acordo com esta afirmação é possível classificar as P&A em três segmentos. Na Tabela 2.2 sumaria-se as principais aplicações de cada um deles, de acordo com o Diploma referido e apresentam-se os principais tipos de P&A existentes no mercado (CE, 2009).

Tabela 2.2 - Segmentação de pilhas e acumuladores segundo o Decreto-Lei nº 6/2009, de 6 de Janeiro e principais tipos de P&A.

Segmentos	Aplicações	Tecnologia
Pilhas e Acumuladores Portáteis	Telemóveis, computadores portáteis, ferramentas eléctricas sem fios, brinquedos e aparelhos domésticos, como e.g., escovas de dentes, máquinas de barbear e aspiradores sem fios (incluindo equipamento idêntico utilizado em escolas, lojas, restaurantes, aeroportos, escritórios ou hospitais) e quaisquer pilhas e acumuladores que os consumidores utilizem em aparelhos domésticos normais.	<p>Pilhas Primárias</p> <ul style="list-style-type: none"> • Sistema Zn-MnO₂ (salinas e alcalinas) • Lítio • Pilhas “botão” (Zinco-ar, óxido de manganês, óxido de mercúrio, óxido de prata, lítio)
		<p>Pilhas Secundárias</p> <ul style="list-style-type: none"> • Níquel-Cádmio • Níquel hidreto metálico • Iões de lítio • Baterias de chumbo
Baterias ou Acumuladores Industriais ⁽²⁾	Fonte de energia de emergência ou de reserva nos hospitais, aeroportos ou escritórios; terminais de pagamento portáteis em lojas e restaurantes; leitores de código de barras em lojas, instrumentação ou em diversos tipos de aparelhos de medição; ligação com aplicações de energias renováveis como os painéis solares e veículos eléctricos, como, e.g., carros, cadeiras de rodas, bicicletas, veículos utilizados nos aeroportos e veículos automáticos de transporte.	<p>Pilhas Secundárias</p> <ul style="list-style-type: none"> • Baterias de chumbo-ácido • Níquel-Cádmio • Iões de lítio • Outras baterias (e.g. Níquel hidreto metálico)
Baterias ou acumuladores para veículos automóveis	Fornecimento de energia ao motor de arranque, para as luzes ou para a ignição.	<p>Pilhas Secundárias</p> <p>Baterias de chumbo-ácido</p>

⁽²⁾ A nível industrial são também utilizadas pilhas primárias (Sistema Zn-MnO₂, Óxido de zinco, Óxido de lítio).

As P&A do tipo portátil têm um peso inferior a 1 kg e são utilizadas para fins domésticos ou profissionais, sendo comuns as pilhas portáteis não recarregáveis de zinco carbono, alcalinas de dióxido de manganês e de lítio (CE, 2008). No grupo das recarregáveis estão incluídas as de níquel cádmio, hidreto metálico de níquel e íões de lítio.

As P&A portáteis, consideradas neste estudo, são comercializadas em diferentes formatos, para as mais variadas aplicações. Na Tabela 2.3, apresenta-se uma classificação das principais P&A portáteis e a respectiva designação comercial.

As pilhas de formato “botão” e de formato “moeda” também são comuns no nosso mercado. Estes tipos de pilhas são utilizados em pequenos instrumentos de precisão como cronómetros, relógios de pulso, calculadoras, etc.

Tabela 2.3 - Classificação das P&A do tipo doméstico por formas e tamanhos (Nogueira, 2001; HARC, 2009).

Forma	Designações			Dimensões (mm)	Pesos aprox. (g)	Sistemas electroquímicos
	IEC*	Outras				
Cilíndrica	R 03	AAA	Micro	$\phi \times h = 10.5 \times 44.5$	10-11	Zn-MnO ₂ (salinas e alcalinas) Ni-Cd Ni-MH
	R 06	AA	Mignon	$\phi \times h = 14.5 \times 50.5$	20-23	
	R 14	C	Baby	$\phi \times h = 26.2 \times 50.0$	42-46	
	R 20	D	Mono	$\phi \times h = 34.2 \times 61.5$	90-93	
Prismática	6F22	E-Block		$c \times l \times h = 24 \times 14 \times 48$	34-35	Zn-MnO ₂ (salinas e alcalinas)
Botão	Botão			$\phi = 20-24$	2.5-4.1	Li
				$\phi = 7-11$	0.4-2.5	Hg, Ag, Ni-Cd, Zn-ar

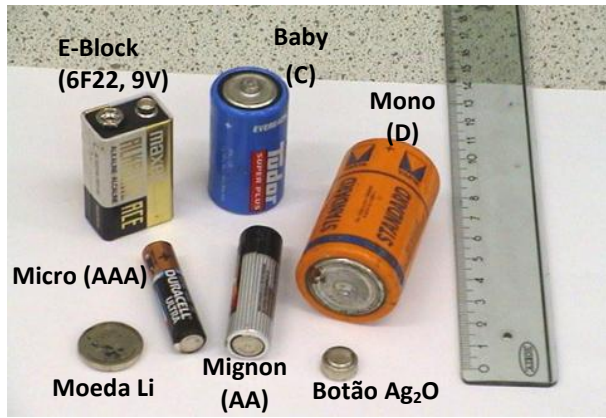
Nota: Só se consideraram nesta classificação as P&A mais comuns no mercado.

Nas dimensões apresentadas, ϕ representa o diâmetro, h a altura, c o comprimento e l a largura.

* International Electrotechnical Commission

Dependendo do equipamento, diferentes formatos foram desenvolvidos. Na Figura 2.2, é possível observar os diferentes tamanhos das pilhas mais comercializadas.

É de salientar que nem todas as pilhas secundárias têm um formato igual às das primárias, uma vez que existem baterias com forma e tamanho específicos, que variam com o fabricante, para determinadas equipamentos, tais como PC portátil, telemóveis, PDA, entre outros (Figura 2.2b).



(a)



(b)

Figura 2.2 - Diferentes formatos de pilhas primárias (a) e pilhas secundárias (b) (*packs*) de (A) Ni-Cd, (B) íões Li e (C) Ni-MH (BAJ, 2010) existentes no mercado.

2.2. Sistemas Electroquímicos

Além dos critérios de classificação, já referidos, é possível também classificar as P&A por sistemas electroquímicos. Nesta secção será efectuada uma breve descrição das principais características dos diferentes sistemas.

2.2.1. Pilhas Primárias

Pilhas secas ou salinas

A pilha seca é uma versão moderna da pilha inventada, no século XIX, por George Leclanché. São designadas “pilhas secas” (Figura 2.3), pois o electrólito não é líquido, existindo uma pasta húmida de NH_4Cl ou ZnCl_2 (ou uma mistura destes dois sais) que permite a migração dos íões de um eléctrodo para outro.

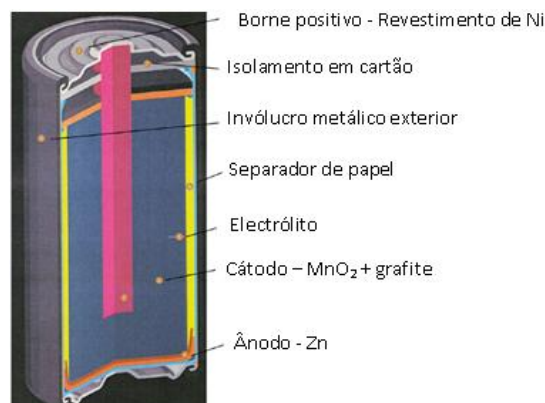
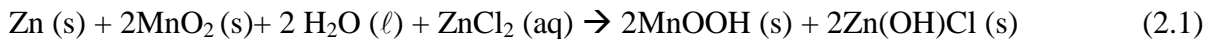


Figura 2.3 - Esquema de uma pilha salina cilíndrica (adaptado de EPBA, 2007).

São também designadas por pilhas de zinco-carbono e deitam corrente a uma tensão de 1.5V. Neste tipo de pilhas o cátodo é um eléctrodo inerte de grafite onde ocorre a redução do dióxido de manganês (MnO_2) e o ânodo é uma folha de zinco metálico que envolve o separador e a mistura húmida do cátodo.

Os processos químicos responsáveis pelo funcionamento destas pilhas são complexos e dependem de vários factores, nomeadamente da concentração do electrólito, da geometria da célula, das condições de descarga, etc. Admitindo a descarga de uma pilha salina, com electrólito de cloreto de amónio, a reacção redox pode ser traduzida pela seguinte equação química (Linden, 1995):



Pilhas alcalinas

As pilhas alcalinas (Figura 2.4) apresentam características semelhantes às das pilhas de zinco-carbono, pertencendo também ao sistema electroquímico Zn-MnO₂, diferindo, no entanto, no tipo de electrólito usado. Nestas pilhas o electrólito é uma solução de hidróxido de potássio, daí serem conhecidas por pilhas *alcalinas*.

A utilização deste tipo de pilhas aumentou substancialmente na última década, devido essencialmente à sua maior capacidade, superior velocidade de descarga e tempo de vida mais longo.

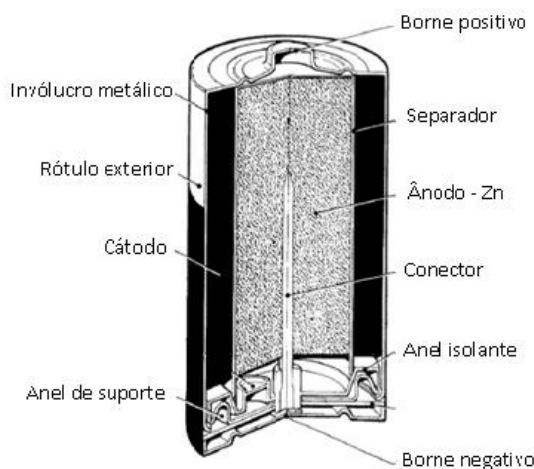


Figura 2.4 - Esquema de uma pilha alcalina cilíndrica (adaptado de EPBA, 2007).

Durante o funcionamento de uma pilha alcalina, o zinco é oxidado e o dióxido de manganês é reduzido, sendo a reacção global, em descarga contínua, traduzida pela seguinte equação química (Linden, 1995):



Pilhas de óxido de prata

Este tipo de pilhas é constituído por um cátodo de óxido de prata (I) (Ag_2O), um ânodo de zinco e um electrólito alcalino (KOH ou NaOH).

Estas pilhas são normalmente utilizadas no formato “botão” (Figura 2.5), sendo diversos os tamanhos que podem apresentar.

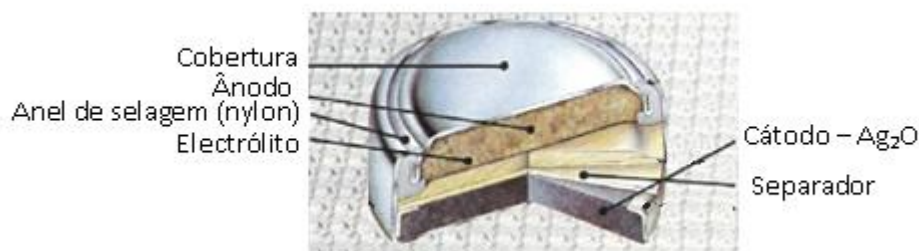
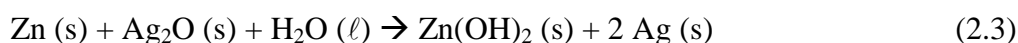


Figura 2.5 - Esquema de uma pilha de óxido de prata, em formato “botão” (adaptado de EPBA, 2007).

A reacção global pode ser traduzida pela seguinte equação (Linden, 1995):



Pilhas de lítio

São pilhas, geralmente em formato “botão” e apresentam um ânodo de lítio, ao contrário das anteriores que apresentavam um ânodo de zinco. Nas pilhas de lítio usam-se electrólitos de base orgânica, e.g. 1,2-dimetoxi-etano (Linden, 1995; EPBA, 2007), devido à grande reactividade deste metal alcalino com a água.

As pilhas de lítio/dióxido de manganês são o exemplo mais representativo das pilhas de lítio, estando disponíveis em formato “botão” (Figura 2.6) e na forma cilíndrica. Admitindo um cátodo de MnO_2 , a reacção global será (Linden, 1995):



Estas pilhas apresentam tensões superiores aos outros sistemas (3 V), assim como densidades de energia por volume e massa (Linden, 1995).

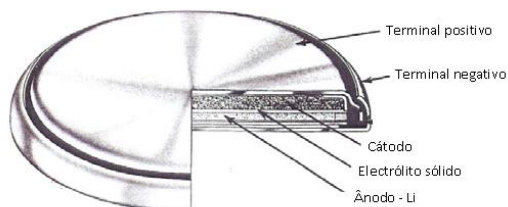


Figura 2.6 - Esquema de uma pilha de lítio, em formato “botão” (adaptado de EPBA, 2007).

Pilhas de zinco-ar

As pilhas de zinco-ar contêm um eléctrodo negativo de zinco e utilizam o oxigénio directamente da atmosfera para produzir energia electroquímica. O aspecto físico é semelhante às pilhas de óxido de prata contudo, apresentam um orifício para entrada de ar, que é tapado com um adesivo (Figura 2.7). O período de armazenamento é elevado, desde que o adesivo não seja removido para evitar entrada de ar.



Figura 2.7 - Pilhas de zinco-ar de diferentes tamanhos (adaptado de EPBA, 2007).

As pilhas de zinco-ar apresentam uma densidade energética superior a qualquer pilha primária e excelentes características ao nível da capacidade específica.

A reacção global pode ser traduzida pela seguinte equação (Linden, 1995):



Pilhas de mercúrio

Nestas pilhas os eléctrodos são de zinco (ânodo) e de grafite (cátodo). O eléctrodo positivo é inerte e está em contacto com óxido de mercúrio. O electrólito é uma pasta alcalina, contendo

hidróxido de potássio. A reacção global pode ser traduzida pela seguinte equação (Linden, 1995):



Pelo facto de existir nestas pilhas um metal tóxico, o mercúrio, o seu mercado encontra-se em declínio devido aos problemas de reciclagem que se colocam no final do seu ciclo de vida.

Na Tabela 2.4 apresentam-se as principais pilhas primárias existentes no mercado, evidenciando as suas propriedades, as formas mais comuns em que se apresentam e os mercados típicos.

A Tabela 2.5 diz respeito às pilhas de formato “botão” ($\phi=11.6$ mm).

Tabela 2.4 - Classificação das células primárias, por sistemas electroquímicos e respectivas características (Linden, 1995; Nogueira, 2001).

Designação das Pilhas	Zinco - Óxido de Manganês (Salinas)		Zinco - Óxido de Manganês (Alcalinas) (*)
	Léclanché Zinco-carbono	Cloreto de Zinco Zinco-Carbono	Alcalinas Alcalinas / Manganês
Outras Designações Vulgares			
Constituição	Mistura de MnO ₂ em pó com grafite e electrólito embebido, envolvida por uma placa cilíndrica de Zn	Mistura de MnO ₂ em pó com grafite e electrólito embebido, envolvida por uma placa cilíndrica de Zn	Mistura de MnO ₂ em pó com grafite envolvendo uma bobine central de pó de Zn e electrólito alcalino
Propriedades Electroquímicas:			
- Tensão Nominal (V)	1.5	1.5	1.5
- Capacidade teórica (mAh)	800 (tipo AA)	1050 (tipo AA)	2450 (tipo AA)
- Capac. Específica (Ah/kg)	224	224	224
- Densidade de energia:			
mássica (Wh/kg)	65	85	125
volúmica (Wh/L)	100	165	330
- Auto-descarga (%capacidade perdida /ano), a 20°C	10	7	4
- Massa (g)	14.7	15	23
Outras características	- Baixo custo - Grande variedade de dimensões	- Baixo custo - Grande variedade de dimensões	- Custo moderado - Aplicável em descargas de elevada velocidade e a baixa temperatura
Mercados e Aplicações	Brinquedos, rádios portáteis, lanternas, etc	Brinquedos, rádios portáteis, lanternas, etc	Rádios/gravadores, brinquedos, TV, equipamento fotográfico, etc
Formas comuns:			
principal	Cilíndricas	Cilíndricas	Cilíndricas
outras	-	-	Botão

(*) Dados referentes às células cilíndricas, que são as mais comuns.

Tabela 2.5 - Pilhas de formato “botão” e respectivas características (Linden, 1995; Nogueira, 2001).

Designação das Pilhas	Mercúrio	Prata	Zinco - Ar	Lítio (*)
Constituição	Duas camadas sobrepostas: pó de zinco e mistura HgO/grafite	Duas camadas sobrepostas: pó de zinco e mistura Ag ₂ O/grafite	Pó granulado de zinco e acesso de ar com auxílio de distribuidores	Duas camadas sobrepostas: MnO ₂ em pó e um disco de lítio
Propriedades Electroquímicas:				
- Tensão Nominal (V)	1.35	1.5	1.5	3.0
- Capacidade teórica (mAh)	180-230	175-200	400	160
- Capacidade específica (Ah/kg)	190	180	658	286
- Densidade de energia:				
mássica (Wh/kg)	100	120	340	200
volúmica (Wh/L)	470	500	1050	550
- Auto-descarga (%capacidade perdida /ano), a 20°C	4	6	3 (se estiver selado)	1-2
- Massa (g)	2.6	2.2	1.7	3
Outras características	- Dispendiosa - Utilização em declínio	- Dispendiosa	- Baixo custo - Dependente do ambiente exterior	- Custo competitivo
Mercados e Aplicações	Instrumentos médicos, equipamentos fotográficos, sensores	Sistemas auditivos, equipamentos fotográficos, relógios	Sistemas auditivos, instrumentos médicos e outras aplicações especiais	Calculadoras, comandos, equipamento fotográfico
Formas mais comuns: principal outras	Botão Cilíndricas	Botão -	Botão -	Botão (**) Cilíndricas pequenas

(*) Há vários sistemas para as pilhas de lítio, apresentando-se apenas o exemplo que corresponde ao sistema mais utilizado.

(**) Alguns autores preferem designar a forma destas pilhas por “tipo moeda”, por serem mais achatadas e mais largas.

2.2.2. Pilhas Secundárias

A crescente utilização de equipamentos eléctricos e electrónicos tem permitido o desenvolvimento e o aumento do consumo de pilhas secundárias. Salienta-se ainda, o aparecimento de novos sistemas electroquímicos no sentido de reduzir a utilização de metais tóxicos, como o cádmio e o mercúrio.

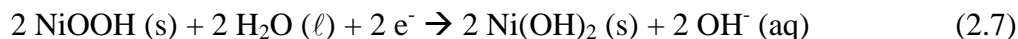
Baterias de níquel – cádmio (Ni-Cd)

Estas pilhas secundárias, de elevada robustez, entram no nosso quotidiano essencialmente devido ao advento dos telemóveis.

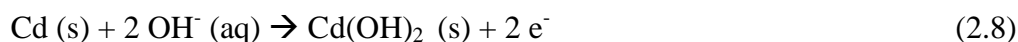
A química da célula envolve a oxidação do cádmio e a redução do oxi-hidróxido de níquel (III) em meio alcalino (KOH). Os produtos são sólidos e acumulam-se nos eléctrodos, possibilitando a recarga.

Numa pilha de Ni-Cd, durante a descarga (Figura 2.8), as reacções são as seguintes:

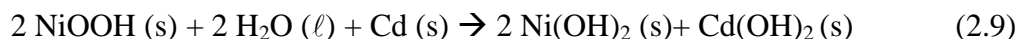
Cátodo



Ânodo



Sendo a reacção global,



Estas pilhas apresentam desvantagens em termos ambientais, devido à produção de resíduos de compostos de cádmio, que são extremamente tóxicos.

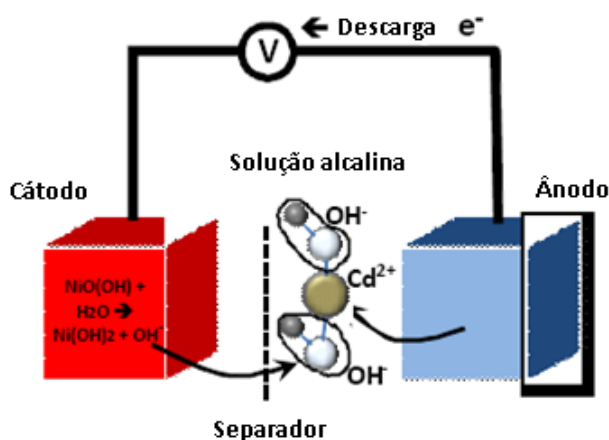


Figura 2.8 - Esquema de uma bateria de Ni-Cd num processo de descarga (adaptado de CE, 2010).

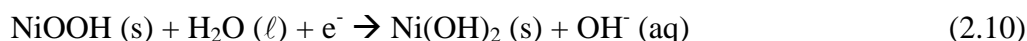
Estas baterias além de revelarem fenómenos de auto-descarga acentuados, sendo necessário efectuar a recarga após um período de armazenamento, também apresentam efeitos de memória, ou seja, ao longo do tempo com as sucessivas cargas e descargas, vai perdendo a sua capacidade de armazenamento de energia. As densidades de energia, quer em massa quer em volume, são inferiores às baterias de iões de lítio e Ni-MH (CE, 2010).

Baterias de níquel-hidreto metálico (Ni-MH)

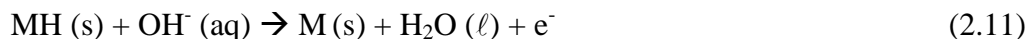
A bateria de Ni-MH apresenta características e *design* similares às anteriores. A principal diferença reside no ânodo que é substituído pelo hidreto metálico (MH), sendo M normalmente uma liga, por exemplo LaNi_5 (tipo AB_5) ou de Ti, Zr, V ou Ni (tipo AB_2), como por exemplo, TiNi_2 (Linden, 1995; Bertuol, Bernardes e Tenório, 2009).

As reacções são as seguintes:

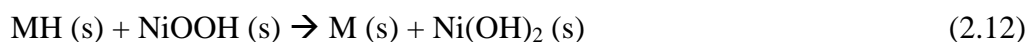
Cátodo



Ânodo



Sendo a reacção global,



Em muitas aplicações estas baterias já substituíram as baterias de Ni-Cd e apresentam uma maior densidade de energia (a energia fornecida por unidade de massa ou volume da célula), mas o preço da sua produção é elevado, quando comparado com as anteriores.

As baterias Ni-MH manifestam efeito de memória embora de uma forma não tão acentuada como as de Ni-Cd, mas apresentam taxas de auto - descarga ligeiramente superiores.

Estas baterias são mais leves que as de Ni-Cd no entanto, são mais caras (em 2008, o custo de cada bateria Ni-MH era 1,5 vezes superior a uma bateria de Ni-Cd) (CE, 2010).

Baterias de iões de lítio

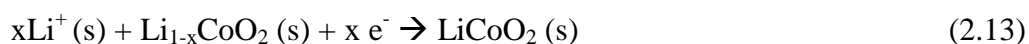
Utilizar lítio como ânodo apresenta vantagens, uma vez que este metal tem um potencial de redução negativo, isto é, oxida-se facilmente. No entanto, as pilhas que utilizam lítio metálico como eléctrodo negativo apresentam potenciais problemas de segurança, devido à facilidade com que o metal reage com a água.

Nas baterias de iões de lítio foi necessário desenvolver matrizes sólidas onde o lítio pudesse ser alojado na forma neutra, mas sem a instabilidade do metal puro. Os compostos desenvolvidos são denominados de intercalação, formados por sólidos cristalinos pouco compactos que podem alojar o lítio atómico nos seus interstícios.

As pilhas de ião de lítio mais comuns têm um ânodo de grafite com lítio intercalado (carbono litiado) e um cátodo de óxido de cobalto e lítio (LiCoO_2) em que o lítio também se intercala na estrutura por camadas do óxido de cobalto (Figura 2.9). Podem ainda ser utilizados outros compostos no cátodo como o LiMn_2O_4 , LiFePO_4 ou o $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (Linden, 1995; EPBA, 2007; CE, 2010).

Durante a descarga de uma bateria, com um cátodo de LiCoO_2 , as reacções serão as seguintes (Linden, 1995; Morgado, 2010):

Cátodo



Ânodo $0 \leq x \leq 0.5$



A reacção global será

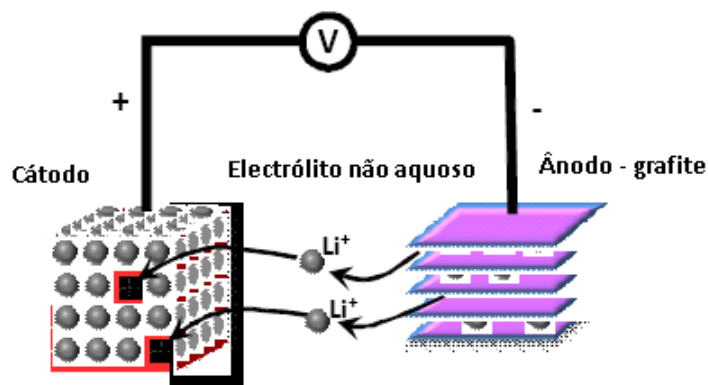


Figura 2.9 - Esquema de uma bateria de íões de lítio num processo de descarga (adaptado de CE, 2010).

Na reacção de oxidação o carbono oxida-se e na reacção de redução o cobalto reduz-se, não havendo variação do número de oxidação do lítio. Os íões de lítio, num processo de carga, movem-se do eléctrodo positivo para o negativo e quando a bateria está a descarregar o sentido é inverso (Figura 2.9), ou seja, saem do ânodo e intercalam-se no cátodo. A movimentação dos íões é acompanhada de um fluxo de electrões, no circuito exterior, no mesmo sentido (CE, 2010; Morgado, 2010).

O eletrólito é à base de um sal de lítio, como o LiPF_6 , LiBF_4 ou LiClO_4 , num solvente orgânico, e.g. dimetilcarbonato (DMC) (CE, 2010). As baterias de íões de lítio minimizam os problemas de segurança, devido à ausência de lítio metálico, tornando-se uma tecnologia de grande aplicação nos produtos electrónicos portáteis.

Este tipo de bateria tem uma tensão nominal elevada, 3.7 V - 4.0 V (Linden, 1995), uma auto-descarga lenta e uma elevada longevidade. A densidade de energia (quer em massa quer em volume) e a capacidade são superiores às das restantes baterias referidas. Outra vantagem da tecnologia de íões de lítio em relação às restantes tecnologias é o seu baixo peso, o que a torna muito atractiva para a aplicação em equipamentos portáteis, como os computadores e telemóveis. Salienta-se ainda, que estas baterias podem ser fabricadas numa grande variedade

de formas e tamanhos, de tal modo que se adaptam muito eficientemente ao espaço disponível nos aparelhos que alimentam. Este tipo de baterias não apresenta efeito de memória. Uma das desvantagens deste tipo de baterias é a perda de capacidade, diminuindo o seu período de vida; segundo alguns autores, quando completamente carregada a perda é de 20% ao ano (CE, 2010).

Existem um variante de baterias de íões de lítio que difere essencialmente no electrólito utilizado. Neste tipo de baterias o electrólito é constituído por um polímero com condutividade iónica, que serve também de separador entre os eléctrodos, substituindo desta forma o tradicional separador poroso (BU, 2003). O *design* destas baterias é diferente das anteriores, sendo possível existir diferentes formatos. A densidade de energia é, no entanto, inferior às baterias de íões de lítio (CE, 2008).

Relativamente ao custo unitário de cada bateria, verifica-se que as pilhas de íões de lítio são as mais caras. Em 2008, o preço deste tipo de bateria era aproximadamente três vezes superior ao preço de uma bateria de Ni-Cd (CE, 2010).

Na Tabela 2.6 apresentam-se as principais pilhas secundárias existentes no mercado, evidenciando as suas propriedades, as formas mais comuns em que se apresentam e os mercados típicos.

Tabela 2.6 - Classificação das células secundárias por sistemas electroquímicos e respectivas características (Linden, 1995; Nogueira, 2001; CE, 2010).

Designação das Baterias	Níquel-cádmio(*)	Ni-hidretos metálicos	Íões Lítio ($\text{Li}_x\text{C}_6/\text{LiCoO}_2$)
Propriedades Electroquímicas:			
- Tensão Nominal (V)	1.2	1.2	4.0
- Capacidade teórica (mAh)	700 (tipo AA)	1100 (tipo AA)	400 (tipo AA)
- Capacidade Específica (Ah/kg)	181	206	286
- Densidade de energia (20 °C):			
mássica (Wh/kg)	30-35	50	80
volúmica (Wh/L)	80-105	175	190
- Nº ciclos de vida	300-700	300-600	500-1000
- Vida média (anos)	2-5	2-5	(**)
- Auto-descarga (%capacidade perdida /mês), a 20°C	15-20	15-30	<5
- Massa (g)	28	25	18
Mercados e Aplicações	Instrumentos portáteis, equipamento electrónico e energia de emergência	Equipamentos electrónicos e portáteis: PC portátil, telemóveis, etc..	Equipamentos electrónicos e portáteis: telemóveis, câmaras digitais, PC portáteis,
Formas mais comuns: principal outras	Cilíndricas Botão, Prismáticas	Cilíndricas Botão, Prismáticas	Cilíndricas, prismáticas

(*) Para efeitos comparativos apresentam-se os dados referentes às baterias do tipo selado.

(**) Segundo alguns autores a vida média é semelhante à das baterias de Ni-Cd.

2.2.3. Composição Típica, em Peso, das P&A.

Para desenvolver o processo de separação dos metais por extracção com solventes, proposto neste trabalho, foi necessário efectuar uma estimativa da composição química elementar de cada tipo de P&A. A composição de cada sistema químico, segundo vários autores, encontra-se resumida na Tabela 2.7. Constata-se que o único elemento comum a todos os sistemas é o ferro (dos invólucros), sendo possível distinguir dois grandes grupos: as pilhas ricas em Zn-Mn (alcalinas e salinas) e as pilhas contendo níquel e/ou cobalto (Ni-Cd, Ni-MH e iões Li). Com base nesta informação será possível estimar uma composição média para cada tipo de P&A, permitindo a preparação de soluções com concentrações próximas das obtidas após lixiviação.

Tabela 2.7 - Composição dos vários sistemas químicos mais usados no mercado (% em peso)

Metais	Pilhas Primárias										Pilhas Secundárias					
	Zn-MnO ₂ (salinas)		Zn-MnO ₂ (Alcalina)		Lítio		Zinco-ar (pilha "botão")		Óxido de prata (pilha "botão")		Ni-Cd		Ni-MH		Iões Li	
Alumínio (Al)												<2	(6)	15-25	(7)	
														14-16	(4)	
														5	(9)	
											15-20	(2)				
											15	(5)				
Cádmio (Cd)	0.007	(2)	0.0074	(2)							14	(3)				
											15	(7)				
											15	(9)				
											13-22	(8)				
Chumbo (Pb)	0.15-2	(2)	0.040-2	(2)												
	Máx.0.2	(3)														
											0.6	(2)	1.0-4.5	(2)	20	(3)
Cobalto (Co)											0.5-2	(8)	2.5-6	(6)	16-18	(4)
													3	(7)	18	(9)
													8	(9)	16	(1)
Cobre (Cu)									4	(7)					14-16	(4)
											29-40	(2)				
	21	(2)	28	(2)	50	(5)	45	(5)	40	(5)	45	(5)	20-25	(2)	22	(9)
Ferro (Fe)	20	(5)	20	(5)	50	(7)	42	(7)	42	(7)	40	(7)	30	(7)	40	(1)
			23	(7)	50	(7)	42	(7)	42	(7)	35	(9)	20	(9)		
															3	(3)
Lítio (Li)					2	(5)									2-3	(4)
					3	(7)									3	(9)
															1.5	(1)
													0.81-3.0	(2)		
Manganês (Mn)	18	(2)	28	(2)	30	(5)							<3	(6)		
	25	(5)	30	(5)	30	(5)					0.083	(2)	1	(7)		
													1	(9)		
Mercurio (Hg)	0.0005	(2)	0.0013	(2)			2	(5)	1	(5)						
							1	(7)	0.4	(7)						
											15-20	(2)				
											20	(5)	25-46	(2)		
Níquel (Ni)					2	(7)			2	(7)	22	(3)	35-40	(3)		
											22	(7)	30-50	(6)		
											22	(9)	33	(7)		
											22	(9)	35	(9)		
											20-32	(8)				
Prata (Ag)									30	(5)						
	35	(2)	35	(2)												
Zinco (Zn)	20	(5)	20	(5)			30	(5)	10	(5)			<3	(6)		
	20-25	(3)	15-17	(3)			35	(7)	9	(7)	0.060	(2)	1	(7)		
	23	(7)	16	(7)									1	(9)		
Terras Raras (La, Pr, Ce;Nd)													<13	(6)		
													10	(7)		
													10	(9)		

(1) Nogueira, 2001; (2) CE, 2003; (3) Euras, 2005; (4) Pistoia, 2005; (5) EC, 2007; (6) Energyzer, 2007; (7) CE, 2008; (8) Energyzer, 2009; (9) CE, 2010.

2.3. Mercado das P&A do Tipo Portátil

Nos últimos anos, o consumo de P&A, a nível mundial, tem vindo a aumentar significativamente, resultado do desenvolvimento e produção de novos produtos eléctricos e electrónicos.

De acordo com um relatório elaborado pela Avicenne Développement, referente às tendências do mercado mundial de P&A no período de 2004-2008, no ano de 2003 37% do mercado (milhões USD) diz respeito às pilhas primárias e 16% às pilhas secundárias, do tipo portátil. Os restantes 47% são relativos a acumuladores industriais (17%) e de veículos (30%) (Figura 2.10) (Avicenne, 2004).

Na fracção das pilhas primárias, 61% (milhões USD) dizem respeito às pilhas alcalinas, incluindo as de formato “botão”, 25% ao sistema zinco/carbono e 12% às pilhas de lítio, incluindo as de formato “moeda” e finalmente, 2% correspondem a outros sistemas (e.g. zinco-ar, óxido de prata).

Um estudo da consultora Freedonia Group prevê que o mercado das pilhas de zinco/carbono (salinas) de baixo custo, seja gradualmente substituído pelo mercado de pilhas mais caras e eficientes, como é o caso das pilhas alcalinas e de lítio (Freedonia Group, 2008).

Relativamente às pilhas secundárias aproximadamente 59% expressam o valor de vendas das pilhas de íões de lítio, seguindo-se as pilhas de Ni-Cd e Ni-MH com 21% e 12%, respectivamente. Quanto à variante das baterias de íões de lítio, com electrólito de polímero, as vendas, no ano de 2003, corresponderam a 8% das pilhas secundárias, do tipo portátil (Figura 2.10) (Avicenne, 2009).

Em 2008, os países que mais contribuíram para o mercado mundial de pilhas secundárias portáteis foram o Japão (5100 milhões USD), a China (2300 milhões USD), seguida da Coreia (1800 milhões USD de vendas). O mercado, no resto do mundo, correspondeu a um valor inferior a 100 milhões USD. A utilização destas pilhas nas ferramentas eléctricas sem fios (*CPT – cordless power tools*) tem vindo a crescer ao longo dos anos, representando 7% do total de vendas no ano de 2000 e 13% em 2008. Para o funcionamento deste tipo de

equipamentos serão cada vez mais utilizadas as pilhas de íões de lítio, seguidas das pilhas de Ni-MH, em detrimento das pilhas de Ni-Cd (CE, 2010).

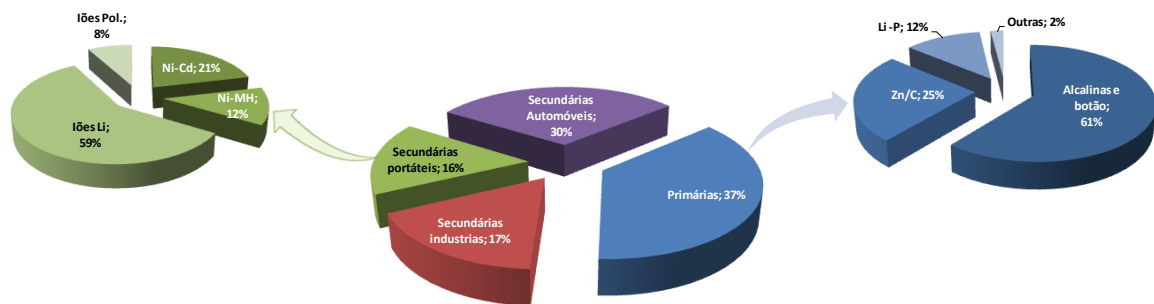


Figura 2.10 - Mercado mundial das P&A em 2003, expresso em milhões USD (adaptado de Avicenne, 2004 e Avicenne, 2009).

Todos os valores apresentados anteriormente são expressos em termos de percentagem de vendas (milhões USD) no entanto, estão disponíveis na literatura as percentagens do número de unidades de pilhas secundárias vendidas em 2003, a nível mundial. Assim, no ano considerado, foram vendidas aproximadamente 3050 milhões de pilhas secundárias, das quais 37.4% eram de Ni-Cd, 28.2% de Ni-MH e 34.4% de íões lítio, incluindo a variante com electrólito de polímero (Avicenne, 2004). Estes valores permitem constatar que um estudo mais pormenorizado sobre o consumo de P&A não deve se basear unicamente em gráficos como os da Figura 2.10, pois apesar dos valores das vendas, em milhões USD, serem superiores para as baterias de íões de lítio (59%) no ano de 2003, apenas 34.4% do total de unidades das pilhas secundárias diz respeito àquele sistema.

Num relatório da Avicenne Développement, sobre as previsões e tendências futuras no mercado das P&A a nível mundial (Figura 2.11), observa-se que as vendas das pilhas de Ni-Cd terão tendência para diminuir até 2015, ao contrário das pilhas de Ni-MH que irão sofrer um ligeiro aumento. A fracção de pilhas secundárias, do tipo portátil, que terá maior crescimento será o das pilhas de íões de lítio. Esta tendência no consumo de pilhas secundárias é também evidente noutros estudos publicados (CE, 2010).

A aplicação das pilhas de Ni-Cd a nível mundial é essencialmente na área das ferramentas eléctricas. O consumo destas baterias neste segmento subiu de 38% (433 milhões de unidades) em 2003 (Avicenne, 2004) para 49% (515 milhões de unidades) em 2008 (Figura

2.12a). Segundo a mesma fonte, o único segmento do mercado onde se observa um crescimento do consumo de pilhas de Ni-Cd é o das *scooters* e *e-bike*.

Na Figura 2.12 (b), observa-se que as baterias de Ni-MH são essencialmente utilizadas na área dos veículos eléctricos híbridos.

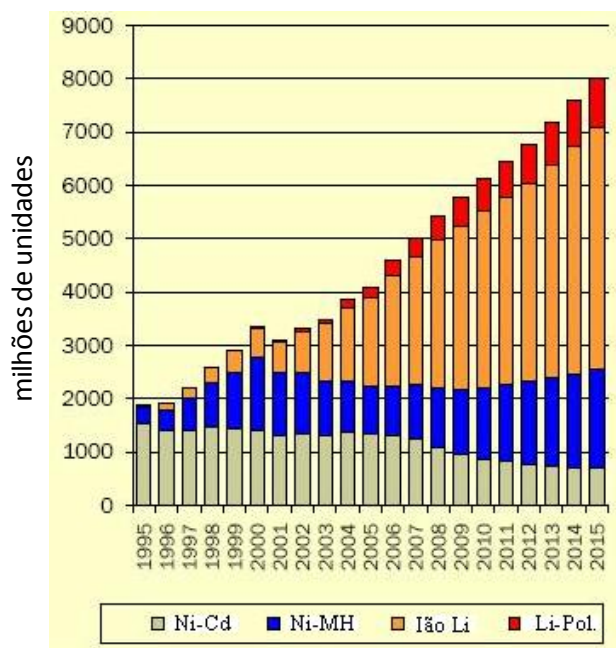


Figura 2.11 - Previsões no mercado das pilhas secundárias a nível mundial (adaptado de Avicenne, 2008)

Segundo alguns estudos, as baterias Ni-MH iriam competir com as baterias de Ni-Cd na área das ferramentas eléctricas no entanto, foram as pilhas de iões de lítio que conquistaram uma grande parte desse mercado (CE, 2010).

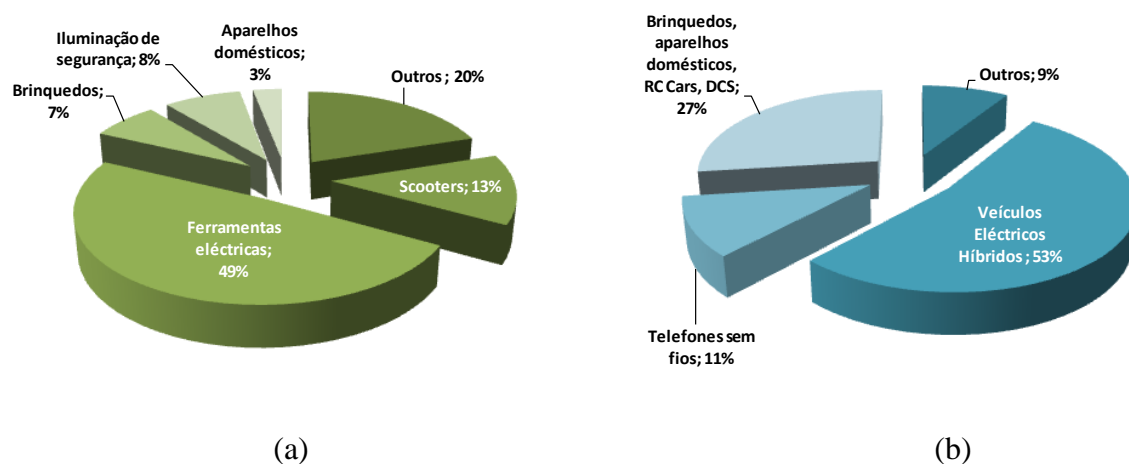


Figura 2.12 - Aplicações das pilhas de Ni-Cd (a) e das pilhas Ni-MH (b), no ano de 2008 (adaptado Avicenne, 2009).

As aplicações deste sistema químico (Figura 2.13) têm vindo a crescer ao longo dos últimos anos (22%/ano em volume no período de 2003 a 2008), nomeadamente nos telefones móveis, computadores portáteis, câmaras digitais, jogos de computador, MP3, etc. (Avicenne, 2009).

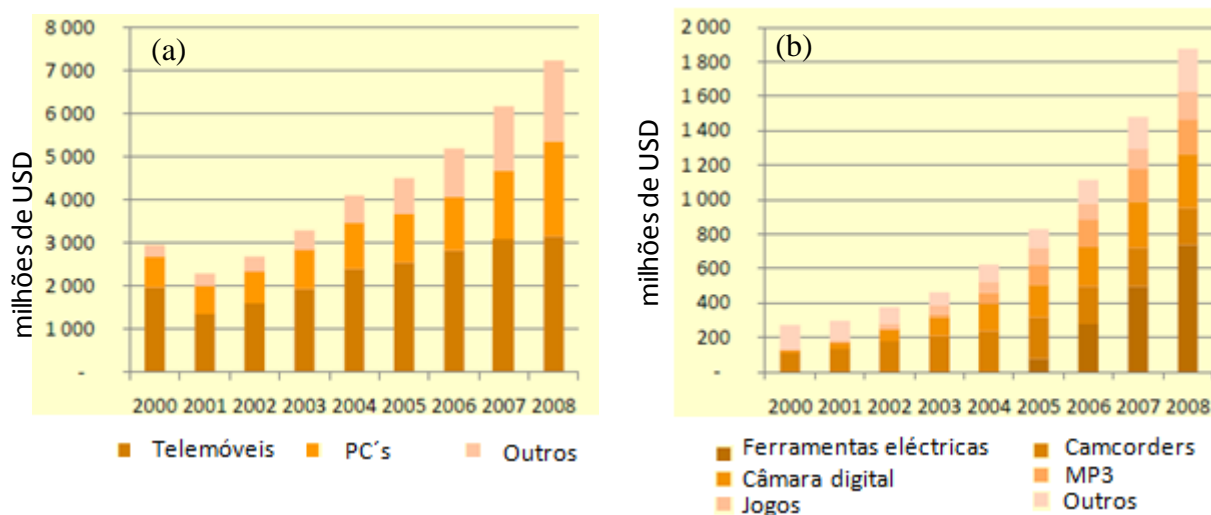


Figura 2.13 - Principais aplicações das pilhas de íões de lítio, incluindo a variante de polímero, no mercado mundial (a) e Outras aplicações das pilhas de íões de lítio (b) (adaptado de Avicenne, 2009).

2.3.1. Mercado Europeu e Português

De uma forma geral, o mercado Europeu segue a tendência do mercado mundial.

A Figura 2.14 apresenta a evolução das vendas por sistema químico, em percentagem do total do peso das P&A, do tipo portátil, vendidas em diferentes anos em França, na Suíça e na Alemanha. Constata-se que as pilhas alcalinas dominam o mercado dos países referidos, representando um valor superior a 67 % das vendas no ano de 2008.

O sistema zinco/carbono (salinas) assume a segunda posição no mercado, no entanto é notório que a sua comercialização tem vindo a diminuir.

No que diz respeito às pilhas secundárias verifica-se que as pilhas de íões de lítio têm vindo a assumir maior peso no mercado das baterias, tipo portátil, vindo substituir gradualmente as pilhas de Ni-Cd. No caso suíço, as vendas anuais deste sistema não estão disponíveis na literatura.

As pilhas de Ni-MH têm também contribuído para uma diminuição do consumo das pilhas Ni-Cd, assumindo, em 2008, 3.8%, 2.9% e 5.8% nas vendas de França, Suíça e Alemanha, respectivamente.

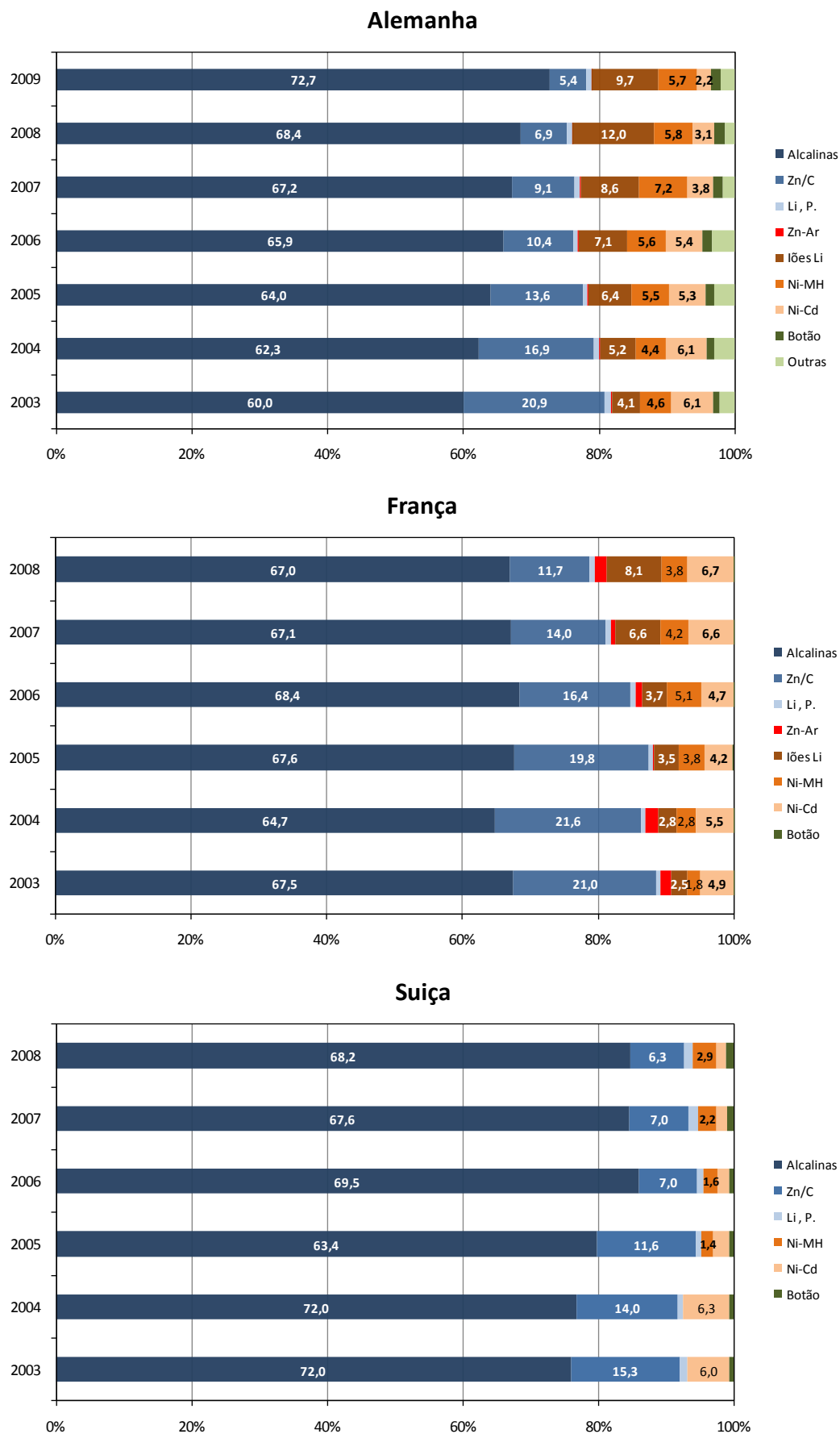


Figura 2.14 - Evolução das vendas por sistemas químicos na Alemanha, França e Suíça, expresso em percentagem de peso (adaptado de GRS, 2010; INOBAT, 2009 e ADEME, 2008).

As pilhas de Ni-Cd têm vindo a perder cota de mercado, verificando-se uma diminuição anual na percentagem de vendas deste sistema químico. Salienta-se no entanto, que em França a situação é inversa, ou seja, entre 2003 e 2008 houve um aumento de consumo destes acumuladores. Esta situação poderá estar relacionada com o facto de existir uma empresa produtora de pilhas Ni-Cd em França, a SAFT, responsável pela produção a nível mundial de 8% (2008) deste tipo de pilhas secundárias (CE, 2010). Segundo a mesma fonte, actualmente a SAFT já não produz pilhas Ni-Cd para aplicação nas ferramentas eléctricas sem fios, sendo expectável que o consumo destas baterias, em França, venha a diminuir.

As baterias deste sistema químico são, neste momento, importadas pela Europa e provêm do Extremo Oriente (Japão e China).

Em 2008, no segmento das ferramentas eléctricas sem fios (CPT), as pilhas de Ni-Cd dominaram o mercado europeu (55%), seguidas pelas pilhas iões de lítio e Ni-MH, com 36% e 9%, respectivamente. Estudos mais recentes indicam que a percentagem de pilhas iões de lítio é superior àquele valor (40%), sendo 49% o valor relativo às pilhas de Ni-Cd (CE, 2010). Independentemente destas diferenças, as tendências a nível Europeu são semelhantes às mundiais, no que diz respeito às P&A, do tipo portátil (CE, 2010):

- Crescimento do consumo de pilhas secundárias, ou seja, recarregáveis;
- Crescimento do consumo de pilhas de iões de lítio e da sua variante de polímero;
- Estabilidade no mercado das baterias de Ni-MH;
- Decréscimo do consumo de baterias Ni-Cd.

O estudo do mercado nacional das P&A, do tipo portátil, teve como base os dados do Organismo de Estatística da Comunidade Europeia (Eurostat), bem como da Sociedade Gestora de Resíduos de Pilhas e Acumuladores, Lda (Ecopilhas).

Na base de dados da Eurostat todos os objectos físicos estão classificados segundo a nomenclatura SH "Sistema Harmonizado de Designação e Codificação de Mercadorias", do Conselho de Cooperação Aduaneira (CCD), que serve de referência, em todo o mundo, para as nomenclaturas das estatísticas do comércio internacional.

A Nomenclatura Combinada (NC), que se baseia no SH, é a nomenclatura das mercadorias da Comunidade Europeia e que permite classificar um determinado produto através de um código de oito algarismos. Consultando a base de dados da Eurostat foi possível assim, extrair

informação relativa aos vários sistemas químicos de P&A, do tipo portátil, através dos respectivos códigos.

Na Figura 2.15 apresenta-se a evolução do mercado nacional de pilhas primárias e secundárias desde 2004, segundo a Eurostat. Verifica-se que o mercado tem sido dominado pelas pilhas primárias registando-se contudo, um ligeiro decréscimo ao longo destes últimos anos.

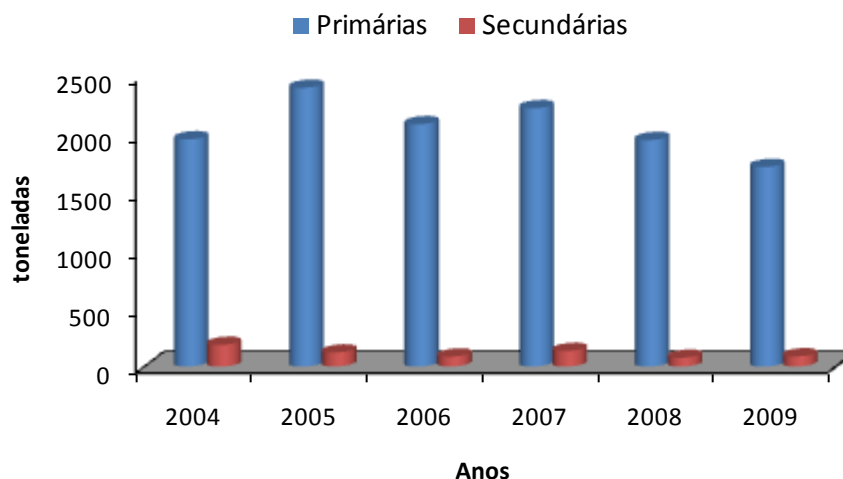


Figura 2.15 - Evolução do mercado nacional de pilhas portáteis [Fonte: Eurostat 2009]

Na Figura 2.16 são apresentados os consumos de P&A, do tipo portátil, desde 2006.

Considerando apenas as pilhas primárias, constata-se que existe um predomínio das pilhas alcalinas, seguindo-se as pilhas zinco carbono, observando-se que estas últimas têm perdido alguma cota de mercado (14.9% em 2006 e 6.9% em 2009).

Em cada um dos anos apresentados, observa-se uma fracção com a designação “Outros” que contempla “pilhas e baterias de pilhas, eléctricas, cilíndricas e de botão (excepto inservíveis, pilhas e baterias de pilhas de dióxido de manganês, de óxido de mercúrio, de óxido de prata, de lítio e de ar-zinco)”, bem como “pilhas e baterias de pilhas, eléctricas (excepto inservíveis, assim como, cilíndricas e de botão, pilhas e baterias de pilhas de dióxido de manganês, de óxido de mercúrio, de óxido de prata, de lítio e de ar-zinco, baterias secas de zinco-carbono, de 5.5 V ≤ tensão ≤ 6.5 V)”. Esta fracção, com percentagens significativas ao longo destes últimos anos, poderá estar relacionada com a dificuldade na classificação de determinados produtos, por parte do responsável pelo fornecimento da informação das mercadorias que importa e exporta. Segundo uma publicação do INE, classificar uma determinada mercadoria

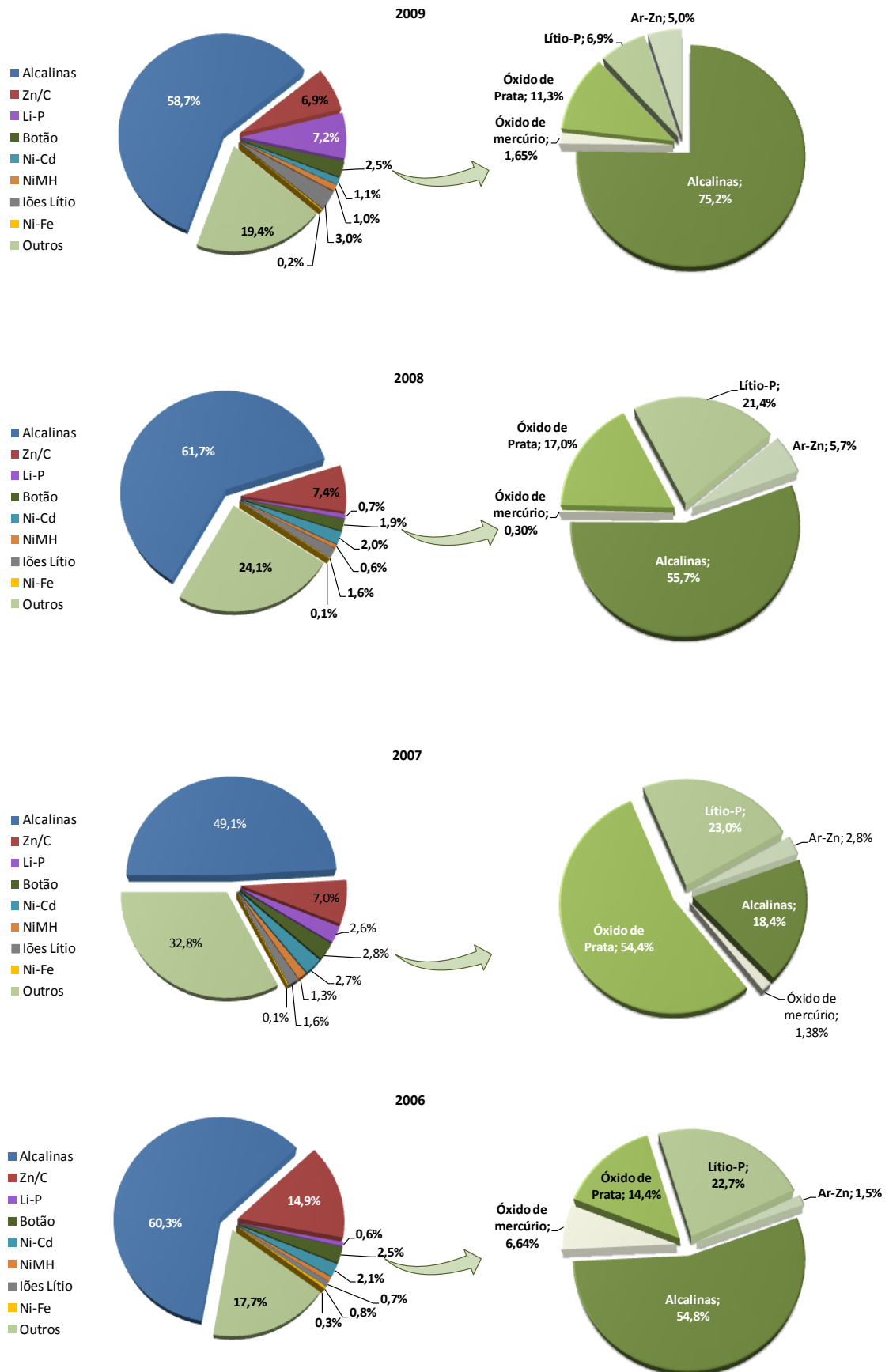


Figura 2.16 - Evolução das vendas por tipos de sistema químico, expresso em percentagem de peso [Fonte: Eurostat, 2009]

no conjunto certo, obriga a uma escolha entre duas ou mais possibilidades, subsistindo, em determinadas situações dúvidas (INE, 2010), o que poderá justificar a elevada percentagem da fracção “Outros”.

O consumo de pilhas botão não tem sofrido grandes variações desde 2006, verificando-se que as alcalinas são as mais vendidas, seguindo-se as pilhas de óxido de prata. Uma excepção a esta constatação ocorre no ano 2007, onde se verifica um predomínio das pilhas de óxido de prata (54.4%), situação anómala considerando a evolução positiva das pilhas alcalinas.

O consumo de pilhas de óxido de mercúrio tem vindo a diminuir progressivamente, resultado das Directivas Europeias mais exigentes.

No que diz respeito às pilhas secundárias, verifica-se que o consumo de baterias Ni-MH não tem sofrido grandes oscilações, ao contrário do que acontece com as pilhas iões de lítio onde se constata um ligeiro aumento nas vendas de 2009 (3%). Este valor é muito inferior ao valor apresentado pela Ecopilhas, tal como se confirmará mais adiante. Este facto poderá estar relacionado com a entrada no nosso país de equipamentos electrónicos (telemóveis e outros), com a respectiva bateria, e serem classificados como um único produto, pelo Eurostat, com um código específico, diferente do das P&A, eléctricas.

Nos últimos anos as pilhas Ni-Cd têm perdido cota de mercado, atingido o valor de 2.7% em 2007 e 1.1 % em 2009.

Compara-se, a seguir, os dados da Eurostat com os da Ecopilhas. Todas as empresas produtoras que colocam no mercado nacional P&A ou equipamentos que as contenham, são responsáveis pela gestão das P&A usados, pela recolha selectiva, valorização ou eliminação em unidades especializadas para o efeito. As empresas ao aderirem à Ecopilhas, na qualidade de utilizadores do Sistema, transferem essa responsabilidade para a entidade gestora. Deste modo, todos os valores apresentados foram declarados pelos produtores/importadores aderentes ao sistema integrado de pilhas e acumuladores usados (SIPAU) e colocadas no mercado português, desde 2004.

Tal como verificado com os dados da Eurostat, a informação fornecida pela Ecopilhas permite também concluir que no mercado nacional predominam as pilhas primárias (Figura 2.17). Observa-se no entanto, um maior consumo de pilhas secundárias, atingindo no ano 2008 as 540 toneladas, valor muito superior ao fornecido pela Eurostat no mesmo ano (75 toneladas).

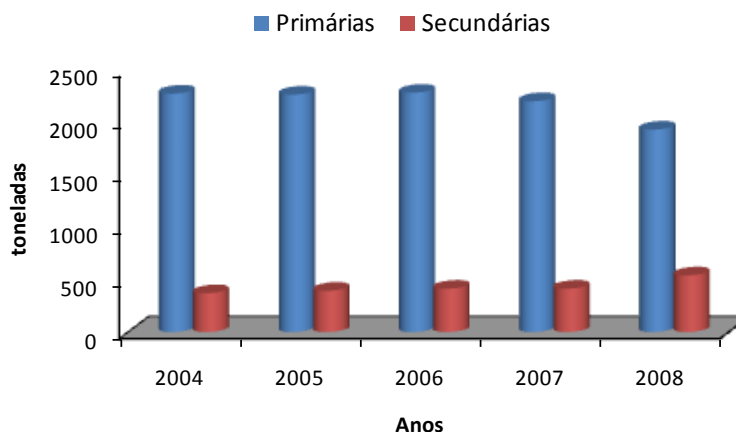


Figura 2.17 - Consumo de pilhas primárias e secundárias declaradas pelos produtores/importadores aderentes ao SIPAU (Santos, 2008).

Segundo os dados da Ecopilhas (Figura 2.18), verifica-se que o consumo das pilhas do sistema de zinco/carbono tem vindo a decrescer, constatando-se que o consumo deste sistema químico em Portugal é semelhante ao caso francês com 14% de vendas em 2007. Em contrapartida, as vendas de pilhas alcalinas (67%, em 2007) e de lítio (2.6%, em 2007) têm aumentado.

As pilhas de botão não têm grande expressão, em relação aos outros tipos de pilhas (< 0.9% em peso), não sendo possível, com os dados da Ecopilhas, distinguir o tipo de sistema electroquímico desta fracção. Em qualquer dos anos considerados, os valores são ligeiramente inferiores aos dados da Eurostat.

Relativamente às pilhas secundárias, os dados disponibilizados pela Ecopilhas também não permitem distinguir as pilhas de Ni-Cd e de Ni-MH, pelo que são consideradas numa fracção única. Constata-se que o consumo destes dois últimos sistemas químicos tem-se mantido estável, tendo diminuído em 2007 (Figura 2.18). O decréscimo da fracção Ni-Cd e Ni-MH deverá estar relacionado com a redução do consumo das pilhas de Ni-Cd, por apresentarem grandes desvantagens em termos ambientais, devido à presença de cádmio.

Pelo contrário, tem-se verificado um aumento no consumo de baterias de iões de lítio ao longo dos últimos anos, atingindo os 9% em 2007 (percentagem de consumo semelhante ao verificado na Alemanha no mesmo ano). Este facto confirma a progressiva implantação deste sistema electroquímico no mercado nacional. Este aumento de vendas também é visível nos

dados da Eurostat, embora em menor percentagem. Na Figura 2.19, onde são consideradas apenas as pilhas secundárias, é claro o crescimento do consumo das pilhas de iões de lítio.

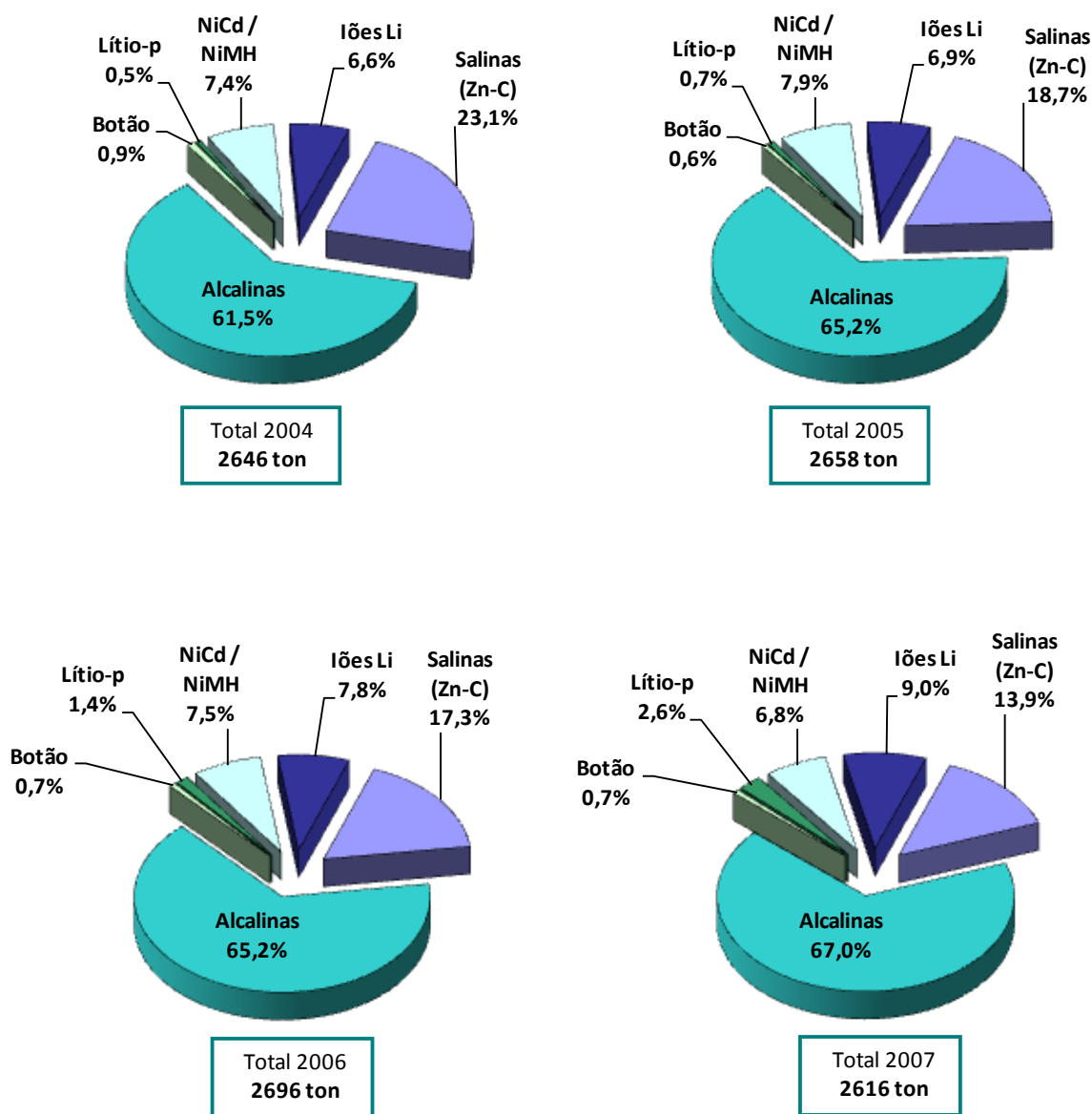


Figura 2.18 - Evolução das vendas por sistemas químicos em Portugal, expresso em percentagem de peso, declarado pelos produtores/importadores aderentes ao SIPAU (Santos, 2008).

É de salientar que na Figura 2.18 não são apresentados os dados referentes ao ano de 2008, no entanto segundo a Ecopilhas, as percentagens de cada sistema químico são semelhantes ao ano de 2007, com 65% de pilhas alcalinas, 15% de zinco-carbono, 8% de pilhas de iões de lítio, verificando-se uma ligeira diminuição nas vendas das pilhas primárias de lítio.

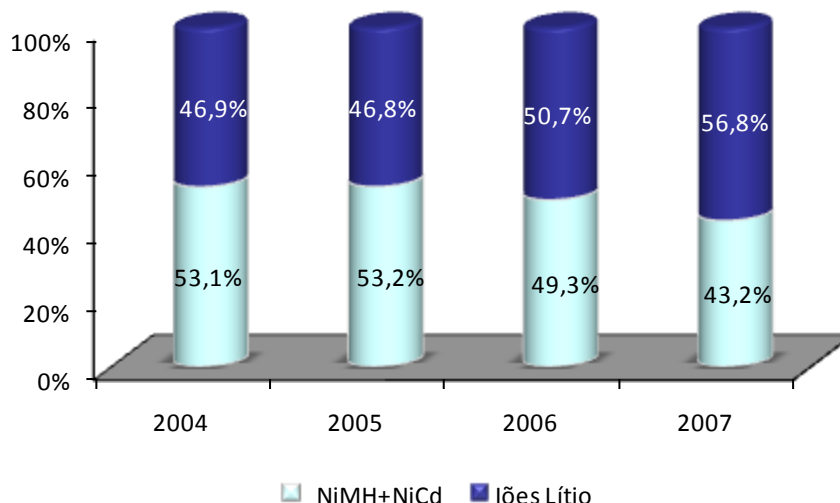


Figura 2.19 - Evolução do consumo das pilhas secundárias no mercado português, expresso em percentagem de peso, declarado pelos produtores/importadores aderentes ao SIPAU (Santos, 2008).

Com base nesta avaliação dos fluxos de pilhas no mercado, foi necessário definir o respectivo peso de cada sistema químico para a preparação das soluções sintéticas a utilizar na parte experimental. A existência de flutuações no mercado de determinados sistemas químicos (dados do Eurostat), dificulta a definição dos referidos pesos. Deste modo, e tendo em conta que os valores da Ecopilhas são fornecidos pelos produtores/importadores aderentes ao sistema e que estes têm vindo a aumentar ao longo destes últimos anos (Figura 2.21), consideraram-se estes dados como os mais fiáveis e como ponto de partida para a preparação das soluções.

Pelo facto de não existir uma quantificação independente das baterias níquel/cádmio e de níquel/hidreto metálico, recorreu-se aos dados relativos a outros países da Europa (Alemanha e Suíça), uma vez que o seu mercado não deverá divergir muito do nacional.

Considerando a média de consumo dos últimos três anos, nesses dois países, a relação Ni-MH/Ni-Cd é de 1.9. Assim, e admitindo o consumo nacional de aproximadamente 7% (Figura 2.18), referente ao ano de 2007, as percentagens parciais de baterias de Ni-MH e de Ni-Cd serão 4.6% e 2.4%, respectivamente.

2.4. Legislação Nacional

A legislação nacional relativa às P&A e respectivos resíduos é actualmente regulamentada pelo Decreto-Lei n.º 6/2009, de 6 de Janeiro. Aplica-se a todo o tipo de P&A,

independentemente da sua forma, peso, materiais constituintes ou utilização, com excepção das P&A utilizados em aparelhos associados à defesa e segurança do Estado e aparelhos concebidos para serem enviados para o espaço.

Este diploma além de estabelecer o regime de colocação no mercado de P&A portáteis, industriais e de veículos automóveis, estabelece ainda o regime de recolha, tratamento, reciclagem e eliminação dos respectivos resíduos.

Este Decreto-Lei, que procedeu à transposição para o direito interno da Directiva n.º 2006/66/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 6 de Setembro de 2006, realça a necessidade de reduzir a quantidade de substâncias perigosas incorporadas nas P&A, em especial o mercúrio, o cádmio e o chumbo, proibindo a comercialização de:

- Pilhas ou acumuladores que contenham um teor ponderal de mercúrio superior a 5 ppm, independentemente de estarem incorporados ou não incorporados em aparelhos, com excepção das pilhas com formato “botão” com um teor de mercúrio inferior a 20 000 ppm.
- Pilhas ou acumuladores portáteis com um teor ponderal de cádmio superior a 20 ppm, incluindo os incorporados em aparelhos, com excepção das pilhas e acumuladores portáteis que são utilizados em sistemas de alarme e de emergência, incluindo iluminação de emergência, aparelhos médicos e ferramentas eléctricas sem fios.

O Decreto-Lei n.º 6/2009 prevê, ainda, o reforço da recolha selectiva de P&A portáteis através da fixação de taxas mínimas de recolha, 25%, até 31 de Dezembro de 2011 e 45%, até 31 de Dezembro de 2015, bem como a eficiência dos processos de reciclagem e recurso às melhores técnicas disponíveis. São estabelecidos os seguintes rendimentos mínimos para a operação de reciclagem:

- 65% e 75 %, em massa, das P&A de chumbo-ácido e de níquel-cádmio, respectivamente. Esta operação deverá reciclar o mais elevado teor possível de chumbo e cádmio;
- 50%, em massa, de outros resíduos de P&A.

O Diploma preconiza um melhor desempenho ambiental por parte dos agentes económicos que intervêm no ciclo de vida das P&A, co-responsabilizando todos os intervenientes, desde os fabricantes destes produtos aos operadores de gestão dos resíduos resultantes.

Nesse sentido, estabelece a responsabilidade alargada do produtor⁽³⁾, atribuindo-lhe a obrigação de assegurar a recolha selectiva, o tratamento, a reciclagem e a eliminação dos resíduos de P&A, permitindo-lhe optar por um sistema individual ou integrado mediante a transferência da sua responsabilidade para uma entidade gestora.

2.5. Sistema de Gestão dos Resíduos de P&A

A Ecopilhas - Sociedade Gestora de Resíduos de Pilhas e Acumuladores, Lda - é uma sociedade por quotas que tem por finalidade a gestão do sistema integrado de P&A usados (SIPAU).

A Ecopilhas foi licenciada como entidade gestora para a actividade de gestão de P&A, pelo Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território, em 14 de Outubro de 2002, ao abrigo do Decreto-Lei n.º 62/2001, de 19 de Fevereiro. Esta licença foi renovada, através do Despacho n.º 3863/2010, de 3 de Março, com as devidas adaptações decorrentes da publicação do Decreto-Lei n.º 6/2009, de 6 de Janeiro.

A Ecopilhas, tem como objectivo principal, assegurar o funcionamento do SIPAU, gerindo um conjunto de operações que incluem a recolha selectiva, armazenagem temporária, triagem e reciclagem das P&A recolhidos (Figura 2.20).

Os produtores ao submeterem a gestão das suas P&A a um Sistema Integrado, como a Ecopilhas, são obrigados a registar-se junto da entidade e comunicar as seguintes informações:

- Tipo e a quantidade de P&A colocados no mercado anualmente;
- Indicação do sistema de gestão por que optaram em relação a cada tipo de P&A.

⁽³⁾ Segundo o Decreto-Lei n.º 6/2009, “qualquer pessoa singular ou colectiva que coloque, no âmbito da sua actividade profissional, pela primeira vez no mercado nacional, pilhas ou acumuladores, incluindo os incorporados em aparelhos ou veículos, independentemente da técnica de venda utilizada, incluindo a venda através da comunicação à distância.”

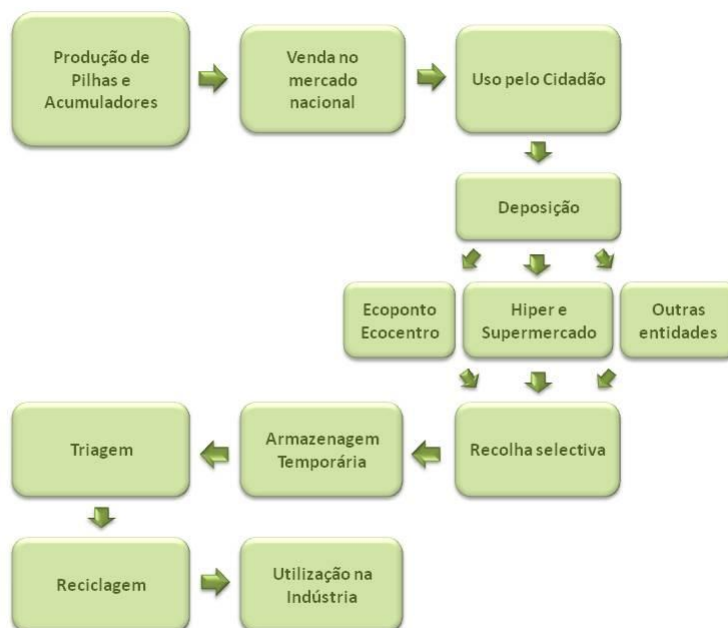


Figura 2.20 - Diagrama do sistema de Gestão de P&A (Ecopilhas, 2009).

Na Figura 2.21, é apresentada a evolução da adesão de produtores à Ecopilhas, constatando-se que o número aumentou de 50, em 2003, para aproximadamente 450, em 2009.

O processo de gestão de P&A esgotados inicia-se pela **recolha**. Sem uma recolha eficiente, não é possível a reciclagem. O consumidor final desempenha um papel fulcral no sucesso de todo este sistema de gestão, ao depositar as suas P&A portáteis usados, nos canais disponíveis de recolha selectiva, os pilhões, existentes nos mais diversos locais.

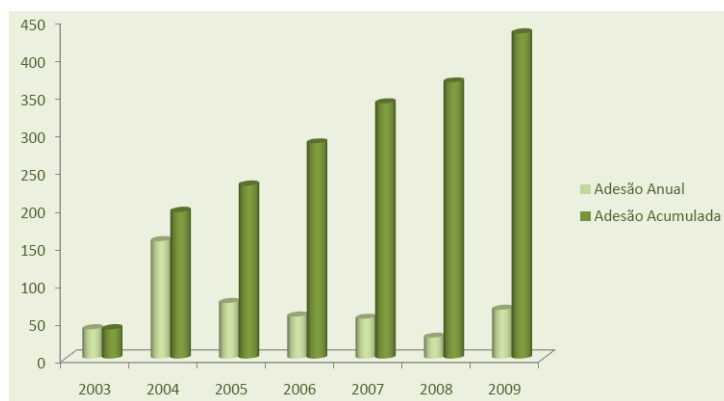


Figura 2.21 - Evolução da adesão de produtores, desde 2003 (Ecopilhas, 2009).

Neste processo de recolha participam também os Ecoparceiros, que são entidades públicas ou privadas, que directa ou indirectamente estão envolvidos no consumo de P&A e colaboram na recolha selectiva de P&A usados. Os retalhistas (e.g. tabacarias; ourivesarias e relojarias; lojas de Fotografia), escolas e universidades, hospitais e centros de saúde são exemplos de Ecoparceiros. Estas entidades, após celebrarem protocolos de colaboração com a Ecopilhas, recebem receptáculos específicos para a recolha.

Na Figura 2.22, apresenta-se a evolução da adesão de Ecoparceiros, verificando-se que desde 2003 o número de entidades que têm estabelecido protocolos de colaboração com a Ecopilhas tem aumentado significativamente, contribuindo de uma forma activa para a recolha de P&A esgotados.

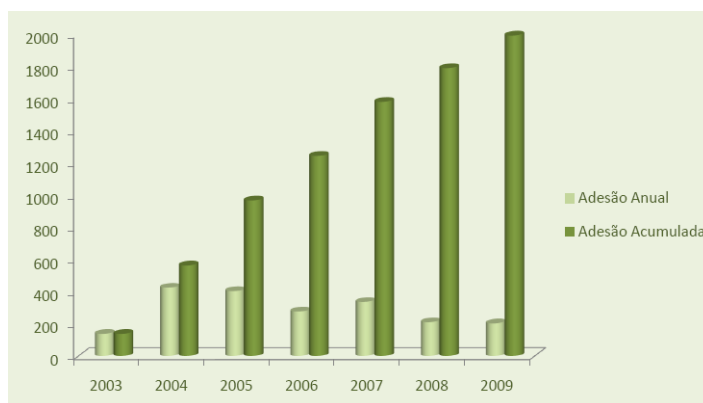


Figura 2.22 - Evolução da adesão de Ecoparceiros, desde 2003 (Ecopilhas, 2009).

Após a fase de recolha segue-se a **triagem**. A existência de uma grande variedade de sistemas electroquímicos torna difícil, num só processo, tratar todos os tipos de P&A. Os processos de tratamento existentes destinam-se a um determinado tipo de sistemas ou grupo de sistemas relacionados, sendo esta fase de triagem essencial para o sucesso da reciclagem. Contudo, esta separação é muitas vezes dificultada pela grande variabilidade de tamanhos e formas e pela deterioração, quando existem, dos rótulos diferenciadores. Infelizmente, não há uma correlação entre o tamanho, a forma, a cor das pilhas e o sistema electroquímico, o que dificulta também a operação de triagem. Os sistemas automáticos de triagem, como os sistemas de separação por forma e peso, os sistemas electromagnéticos e os sistemas de triagem por raios-X permitem efectuar uma separação mais eficiente dos diferentes sistemas químicos (GRS, 2007).

No nosso país, a operação de triagem foi adjudicada à Resitejo, Associação de Gestão e Tratamento dos Lixos do Médio Tejo. No centro de triagem, as pilhas com formato “botão”

são separadas por crivagem, permitindo separar as pilhas de óxido de prata, zinco-ar e óxido de mercúrio. O grupo das pilhas do sistema Zn-MnO₂ (salinas e alcalinas), que constituem a maior parte do peso das pilhas recolhidas, são separadas manualmente bem como, os restantes sistemas químicos (Ni-Cd, iões de lítio, Ni-MH).

Actualmente, a Ecopilhas encaminha os diferentes sistemas químicos para empresas especializadas em reciclagem de P&A, em França, de modo a se proceder ao seu tratamento e valorização. Nestas unidades são utilizados os processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, consoante o sistema químico. Segundo informações fornecidas pela Ecopilhas, este tratamento era anteriormente realizado em empresas do grupo FernWarnwien, localizado na Áustria, no entanto, e uma vez que os processos eram diferentes dos utilizados actualmente em França, era necessário separar no centro de triagem as baterias de Ni-MH das restantes.

Desde 2004 que a Ecopilhas geria todo o processo de recolha e reciclagem de P&A portáteis a nível nacional. No entanto, no início do ano de 2010, foram concedidas mais duas licenças para exercer a actividade de gestão de resíduos de P&A portáteis e de resíduos de P&A industriais incorporáveis em equipamentos eléctricos e electrónicos, nomeadamente às empresas Amb3E - Associação Portuguesa de Gestão de Resíduos e ERP Portugal - Associação Gestora de Resíduos, através do Despacho n° 1262/2010, de 19 de Janeiro e do Despacho 3862/2010, de 3 de Março, respectivamente.

Foram ainda concedidos mais duas licenças para a gestão de resíduos de baterias e acumuladores para veículos automóveis e de alguns tipos de baterias e acumuladores industriais, uma à VALORCAR – Sociedade de Gestão de Veículos em Fim de Vida, Lda (Despacho n° 16781/2009, de 22 de Julho) e outra à GVB – Gestão e Valorização de Baterias, Lda. (Despacho n° 5186/2010, de 23 de Março).

2.6. Processo de Reciclagem de P&A

Perante a crescente preocupação ambiental e implementação de novas legislações ambientais que regulamentam o destino a dar às P&A em fim de vida, foram desenvolvidos diferentes processos de reciclagem, que permitem a recuperação de metais com valor económico e de outros que são considerados perigosos para o Homem e o ambiente. Estes processos de

reciclagem de P&A esgotados iniciam pela fase de recolha selectiva, seguindo-se uma fase de triagem primária e finalmente o processamento físico-químico (Figura 2.23).

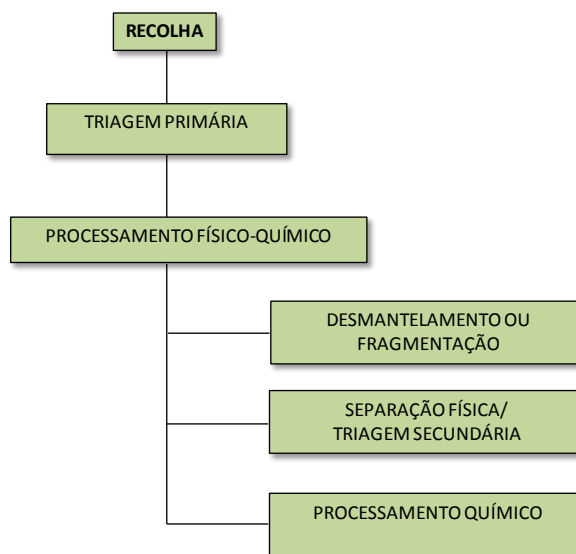


Figura 2.23 - Principais fases da reciclagem (Nogueira, 2001).

Nesta última fase está incluída o desmantelamento e fragmentação do material, permitindo a redução do calibre e uma separação ao nível dos componentes constituintes. O processamento químico baseia-se essencialmente num conjunto de operações pirometalúrgicas e/ou hidrometalúrgicas.

Existem processos de reciclagem que se dedicam exclusivamente a um tipo de pilhas ou baterias, outros que processam misturas e outros ainda que incluem outros tipos de materiais provenientes, por exemplo, da recolha realizada ao nível dos resíduos urbanos. Na Tabela 2.8, são apresentados alguns processos de reciclagem de P&A.

Tabela 2.8 - Processos de reciclagem de P&A (Nogueira, 2001; CE, 2009; CE, 2010).

Tipos de Pilhas / Baterias	Processo	Tipo de processamento
Ni-Cd	SNAM (França) SAFT GROUP (França) Kansai e NRC (Japão)	Pirometalúrgico (s/ fusão)
	INMETCO (EUA)	Pirometalúrgico (c/ fusão)
	ACCUREC (Alemanha)	Pirometalúrgico (vácuo)
	TNO (Holanda)	Hidrometalúrgico
Ni-MH	SNAM (França)	Pirometalúrgico
	REDUX GmbH (Alemanha)	Separação mecânica
Iões Li e Ni-MH	Xstrata Nickel (Bélgica) UMICORE (Bélgica)	Pirometalúrgico e hidrometalúrgico
Iões Li	RECUPYL e EURODIEUZE (França)	Hidrometalúrgico
Mercurio	Mercury Refining (EUA) Bethlehem (EUA) Tersa-Sermasa-Recipilas (Espanha)	Pirometalúrgico (destilação)
Lítio	Toxco (Canadá)	Tratamento criogénico e digestão alcalina
Misturas de pilhas, essencialmente do sistema Zn- MnO ₂ (salinas e alcalinas)	RMC (EUA)	Fragmentação / Mistura
	R&R (EUA)	Pirometalúrgico (destilação)
	RECYTEC (Suíça)	Físico-Pirometalúrgico
	CITRON (Suíça, França)	Pirometalúrgico (c/ fusão)
	BATENUS (Alemanha)	Hidrometalúrgico
	RECUPYL (França)	Físico-Hidrometalúrgico
	REDUX GmbH (Alemanha)	Separação mecânica e posterior tratamento pirometalúrgico (Waelz)
	DELA GmbH (Alemanha)	
Fernwärme Wien GmbH (Áustria)	Separação e posterior tratamento pirometalúrgico (Waelz)	
Misturas de pilhas do sistema Zn-MnO ₂ (salinas e alcalinas) e pilhas Zn-ar	BATREC Industrie AG (Suíça) RECUPYL (França)	Pirólise e Tratamento pirometalúrgico
Sistema Zn-MnO ₂ (salinas e alcalinas) e pilhas de formato “botão”	PILAGEST S.L. (Espanha) REVATECH (Bélgica) (mecânico e hidrometalúrgico)	Tratamento térmico (pilhas “botão”) e tratamento hidrometalúrgico para o sistema Zn-MnO ₂
Sistema Zn-MnO ₂ (salinas e alcalinas) e pilhas Ni- MH (primárias e secundárias)	AFE VALDI (França)	Pirometalúrgico

2.6.1. Processos Pirometalúrgicos

Este tipo de processo baseia-se essencialmente na utilização de temperaturas elevadas para recuperar os metais desejados. Durante a fusão da carga ocorre volatilização dos elementos mais voláteis, como o zinco nas pilhas de Zn-MnO₂ ou o Cd nas baterias de Ni-Cd. A matéria

orgânica (plásticos) e o mercúrio, quando existe nas pilhas de Zn-MnO₂, são previamente removidos através de um processo de pirólise. A carga do forno não volatilizada, rica em aço, manganês ou níquel, pode ser valorizada como sucata ou para a produção de ligas metálicas (Nogueira, 2001; Espinosa, Bernardes e Tenório, 2004).

A opção pirometalúrgica apresenta algumas desvantagens, no que diz respeito à recuperação e valorização dos metais das P&A, nomeadamente:

- Potencial libertação de gases contendo metais perigosos, como o cádmio, e compostos orgânicos resultantes da decomposição dos plásticos;
- Elevados gastos energéticos e consequentemente prejuízos económicos, uma vez que são utilizadas temperaturas que rondam os 900 °C;
- Dificuldades técnicas na retenção dos gases produzidos, obrigando a colocação de sistemas de ventilação e medidas de segurança adequados e dispendiosos;
- Sensibilidade às características da carga, existindo dificuldades de adaptação a variações de matéria-prima;
- Valorização mínima ou ausente de alguns metais valiosos. São exemplos: (a) as perdas do lítio e das terras raras no processamento de materiais de iões-Li e Ni-MH; (b) as perdas de níquel e cobalto no processamento de baterias de Ni-Cd. Estes metais ficam associados à escória, rica em ferro, e que será comercializada como sucata.

2.6.2. Processos Hidrometalúrgicos

Estes processos podem funcionar individualmente ou em conjunto com os pirometalúrgicos. O tratamento por via hidrometalúrgica consiste basicamente na solubilização dos metais existentes nos eléctrodos das P&A, através de uma operação denominada lixiviação (vulgarmente ácida ou básica). A lixiviação é uma operação importante neste processo, pois condiciona as operações hidrometalúrgicas seguintes e por conseguinte, o rendimento global. A etapa é precedida por um processo de fragmentação do material, de modo a facilitar a acção do lixiviante. Nos processos pirometalúrgicos a fragmentação normalmente é dispensável, pois as altas temperaturas provocam a desintegração das P&A.

Uma vez em solução, os metais podem ser recuperados por precipitação, na forma de sais, na forma metálica por electrólise, ou ainda, por extracção com solventes. Neste último caso, após a utilização de extractantes selectivos, o metal pode ser recuperado por electrólise ou precipitação. Apesar dos processos hidrometalúrgicos necessitarem de um maior número de

operações unitárias, comparativamente aos pirometalúrgicos, o tratamento de P&A por aquela via pode apresentar as seguintes vantagens (Nogueira, 2001):

- Processo que se realiza a temperaturas baixas (inferiores a 100 °C), diminuindo desta forma, os custos energéticos, bem como as emissões gasosas para o ambiente;
- Maior versatilidade dos processos e conseqüentemente maior facilidade na adaptação a variações de composição da matéria-prima. Este facto é importante no processamento de P&A esgotados, cuja variabilidade na composição é elevada;
- Possibilidade de tratamento em simultâneo de outros resíduos metálicos (poeiras, outro tipo de sistema electroquímico);
- Maior valorização dos metais existentes, com a provável produção de produtos metálicos de maior valor comercial;
- Maior versatilidade no “output” dos produtos finais, ou seja, consoante as indicações do mercado é possível, após a separação dos metais, escolher a melhor forma de os recuperar (como metais, sulfatos, carbonatos, etc.), sem que haja grandes alterações processuais.

A grande variedade de resíduos susceptíveis de serem tratados por via hidrometalúrgica, bem como os produtos que se podem obter, são de facto as vantagens mais relevantes deste tipo de tecnologia.

Na secção seguinte, são apresentadas, de uma forma sucinta, alguns processos de reciclagem de P&A.

2.6.3. Descrição de Processos de Reciclagem

A companhia belga **Revatech** recicla anualmente mais de 3000 toneladas por ano de P&A vindos de diferentes países (Luxemburgo, França, Alemanha, etc.) (Revatech, 2010). Neste processo (Figura 2.24) é efectuada uma triagem removendo as P&A de Ni-Cd, Ni-MH, iões Li e baterias de chumbo. As pilhas com formato “botão” são também separadas da mistura inicial seguindo uma linha de tratamento diferente da linha das pilhas do sistema Zn-MnO₂. Estas últimas sofrem uma etapa de fragmentação e separação dos diferentes componentes (fracção ferrosa, não ferrosa, plásticos, papel). Segue-se uma etapa de lixiviação ácida da *black mass*. Após várias etapas de purificação, obtém-se sais de manganês e zinco que são vendidos para produtores de fertilizantes.

As pilhas de formato “botão” são introduzidas num forno que funciona em vácuo e aquecido até aproximadamente 550 °C. O mercúrio e a água são destilados e recuperados por condensação.

Este processo tolera, em quantidades limitadas, a presença de pilhas de Ni-Cd e Ni-MH (Revatech, 2010).

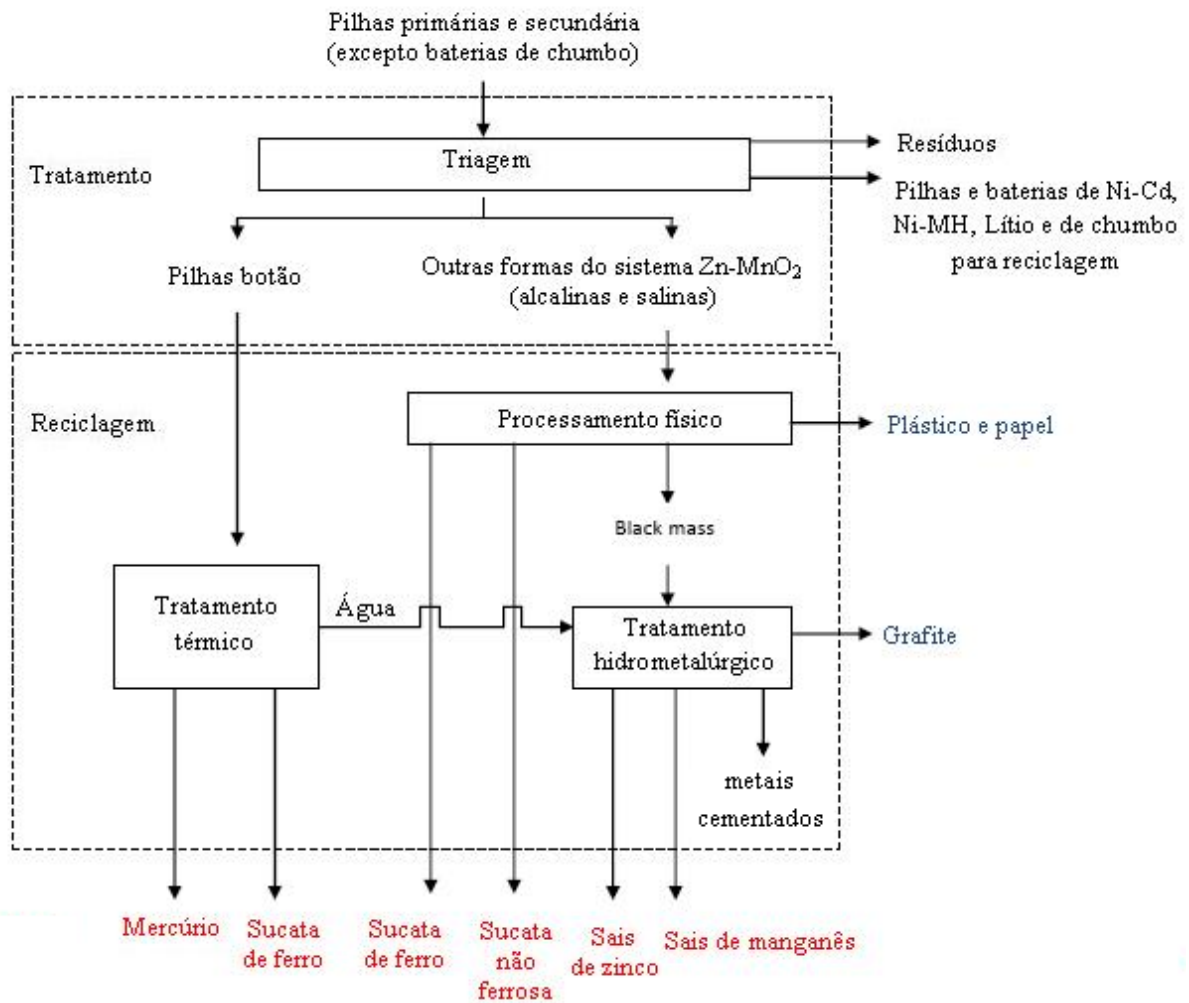


Figura 2.24 - Diagrama de reciclagem de P&A do sistema Zn-MnO₂ e pilhas “botão” por via hidrometalúrgica, pela empresa Revatech (CE, 2009).

A empresa **Batrec** é uma das empresas suíças responsáveis pela reciclagem das P&A. Na Figura 2.25, é apresentado um esquema simplificado deste processo de reciclagem. Neste processo, em particular, é realizada no início uma triagem para remover impurezas, bem como P&A que contenham chumbo, níquel, cádmio e lítio. Efectua-se apenas o tratamento de pilhas do sistema Zn-MnO₂ (alcalinas e salinas) e das pilhas Zn-ar, independentemente de conterem ou não mercúrio na sua composição. Salienta-se que o processo desenvolvido por esta

empresa para a destilação do mercúrio foi dos primeiros, a nível mundial. Vários países europeus enviam as suas pilhas esgotadas, com mercúrio, para a BATREC (Batrec, 2010). As pilhas são pirolisadas a uma temperatura de 650 °C, removendo-se desta forma os componentes plásticos, o mercúrio e a água, os quais são condensados selectivamente. O mercúrio será recuperado por destilação (temperatura superior a 360 °C) e comercializado (pureza 99.995%). Seguidamente, a fracção metálica é fundida num forno a 1500 °C, onde o óxido de zinco é reduzido e volatilizado, sendo posteriormente recuperado na forma metálica por condensação. Este metal é vendido para a indústria de galvanização. Obtém-se ainda, uma fase metálica fundida constituída por uma liga de ferro-mangânês, que será comercializada para a indústria de aço. A escória produzida é utilizada para asfalto. A existência de uma unidade de destilação de mercúrio permite ainda o tratamento de vários tipos de resíduos contendo este metal, nomeadamente termómetros, amálgamas dentárias e lamas (Batrec, 2010).

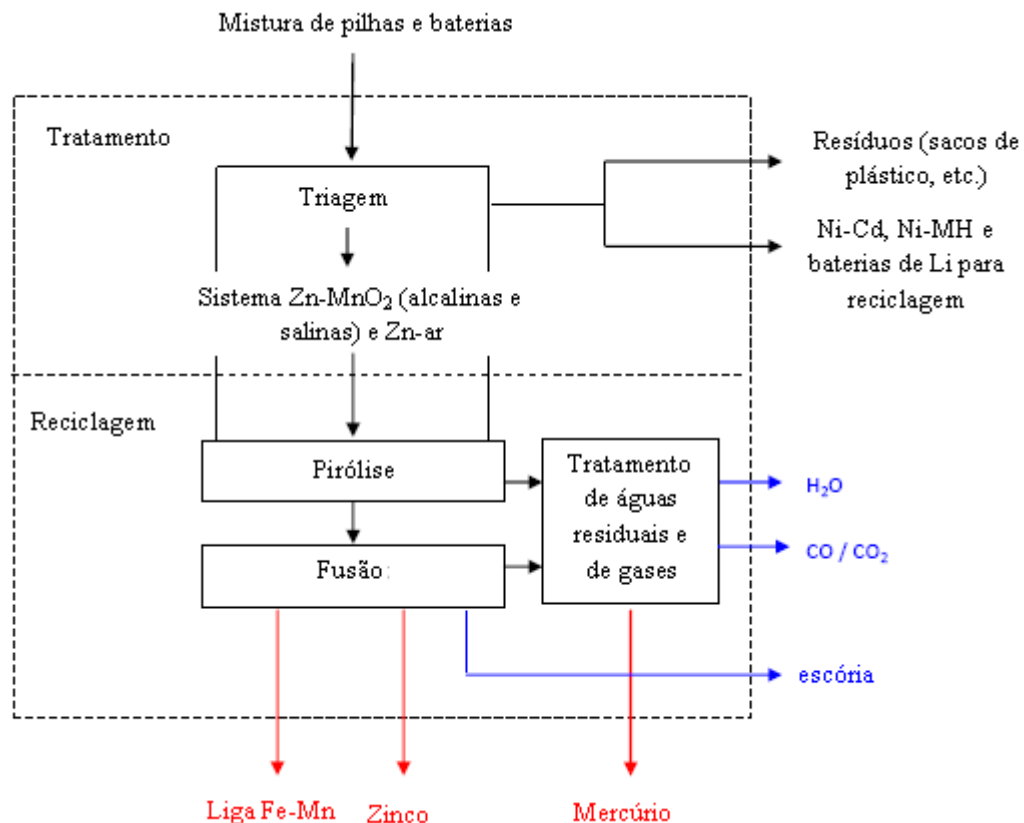


Figura 2.25 - Diagrama de reciclagem de pilhas do sistema Zn-MnO₂ (alcalinas e salinas) e Zn-ar por via pirometalúrgica, pela empresa Batrec (CE, 2009).

A empresa **CITRON**, também de origem suíça, processa pilhas e baterias esgotadas do tipo doméstico com produção de óxido de zinco em vez de zinco metálico. A empresa possui

instalações na Suíça e em França (Havre) e desenvolveu um processo térmico designado por *Oxyreducer* (Figura 2.26). Após triagem, as baterias de chumbo, Ni-MH, iões Li, Ni-Cd e de óxido de prata (com formato botão) são encaminhadas para outra empresa de reciclagem especializada (CE, 2009). As restantes pilhas sofrem uma pirólise a alta temperatura (1200°C) num forno rotativo, sendo os materiais orgânicos queimados numa câmara de combustão e os metais mais voláteis (o mercúrio, zinco, chumbo e cádmio) evaporados e separados da fracção não volátil (ferro, manganês, níquel e cobre) (Citron, 2010). O zinco é recuperado como ZnO após condensação nos sistemas de retenção de poeiras, enquanto que o mercúrio é recuperado posteriormente por destilação. O material metálico não evaporado é fundido num forno eléctrico de arco submerso a 1700°C, com formação de uma liga Fe-Mn e de uma escória, ambas com utilização comercial (Nogueira, 2001).

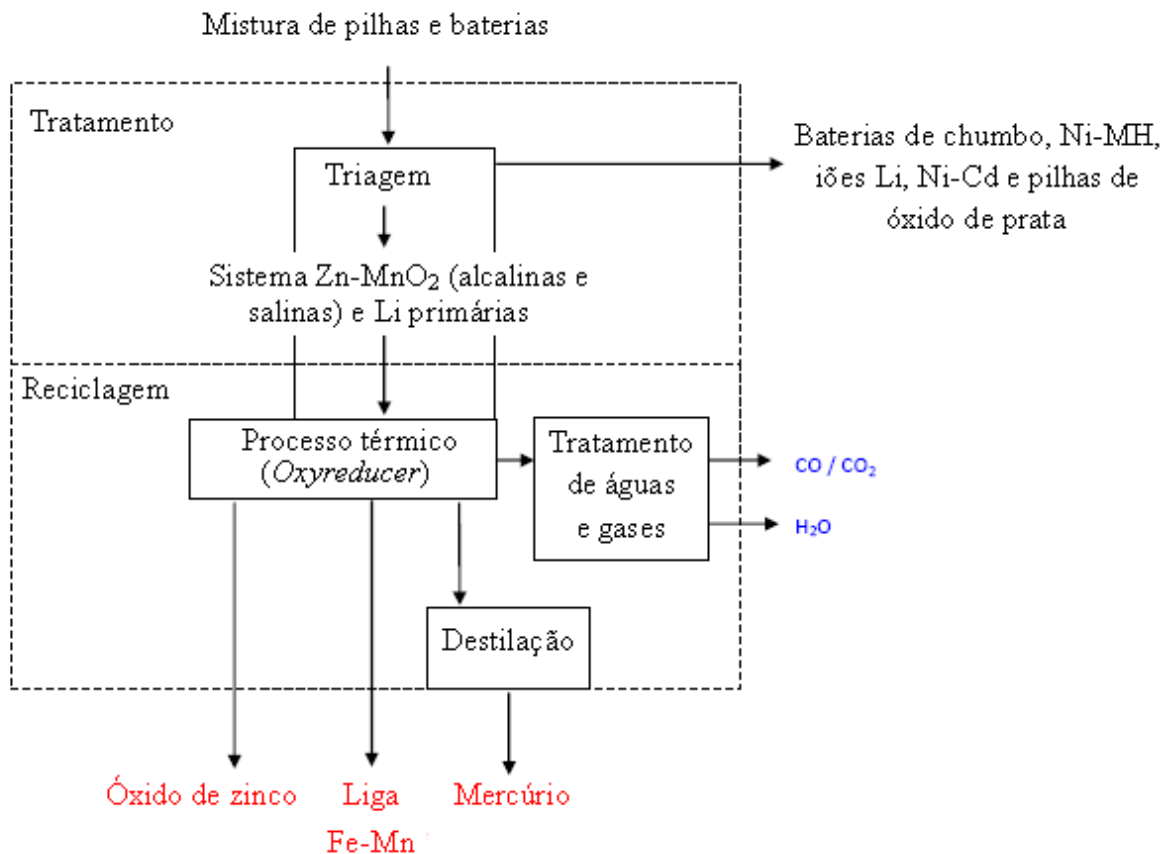


Figura 2.26 - Diagrama de reciclagem de P&A por via pirometalúrgica, pela empresa Citron (CE, 2009).

As empresas Accurec GmbH, SAFT Group e SNAM têm sido as responsáveis pela reciclagem das baterias de Ni-Cd na Europa.

A “Société Nouvelle d’Affinage des Metaux” (**SNAM**) é uma empresa francesa que além de reciclar P&A (portáteis e industriais) de Ni-Cd, recicla também as de Ni-MH, bem como outros resíduos que contenham cádmio na sua composição. Esta instalação opera por via pirometalúrgica (Figura 2.27). Antes de iniciar o processo, a matéria-prima é sujeita a um pré-tratamento físico que consiste na remoção e separação de todo o tipo de plásticos.

Pequenas quantidades de mercúrio presentes à entrada do processo de tratamento, devido a uma triagem ineficiente, poderá evaporar no reactor de pirólise. É utilizado carvão activado para a sua remoção, sendo o único aditivo neste processo.

Segue-se o processamento pirometalúrgico, propriamente dito. Este tratamento térmico é realizado em duas etapas consecutivas, sendo a primeira a pirólise a 500 °C, durante 16 horas, e a segunda, apenas para as pilhas de Ni-Cd, a destilação do cádmio a 900 °C, em forno de eléctrico fechado. Após este processo o cádmio condensa, sendo posteriormente purificado (pureza de 99.99% Cd) e vendido para produtores de baterias de Ni-Cd ou para a indústria de electrodeposição metálica. Além deste metal obtém-se uma liga de Fe-Ni que é vendida para produção de aço (Nogueira, 2001; Espinosa, Bernardes e Tenório, 2004; CE, 2010).

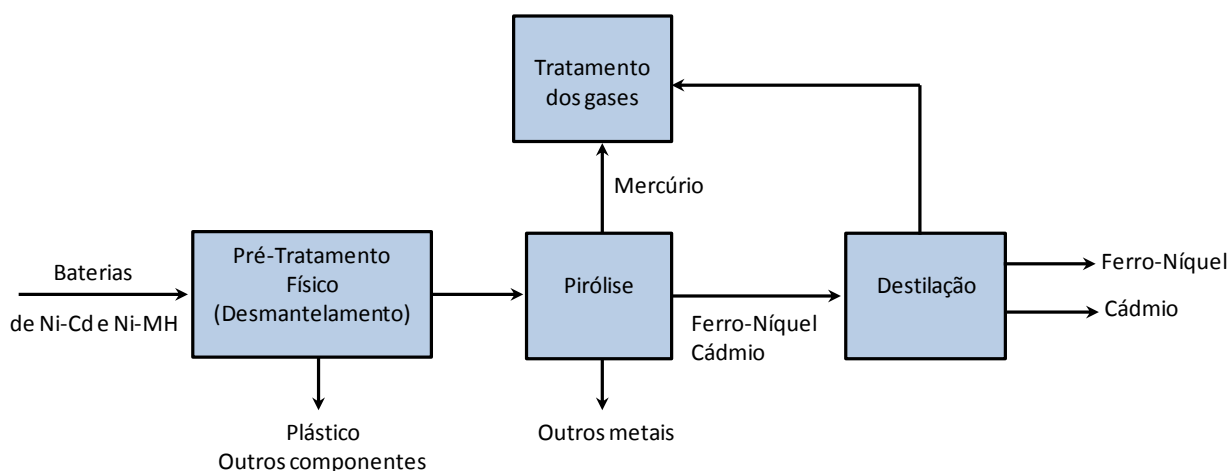


Figura 2.27 - Diagrama de reciclagem de P&A de Ni-Cd e Ni-MH por via pirometalúrgica, pela empresa SNAM (CE, 2010).

A recuperação dos metais das baterias de iões Li pode se processar por via hidrometalúrgica ou pirometalúrgica. As empresas Recupyl (França) e Eurodieuze (França) desenvolveram processos hidrometalúrgicos para tratamento deste tipo de baterias (CE, 2010).

O processo comercializado pela empresa **Recupyl**, de natureza hidrometalúrgica, efectua o tratamento de pilhas do sistema Zn-MnO₂ (salinas e alcalinas) e zinco-ar. Numa primeira fase, as P&A são separadas por tamanhos, seguindo-se o processo de fragmentação das mesmas e a

separação física dos diferentes componentes (fracção ferrosa, fracção não ferrosa, plásticos, papel). Após esta fase, é produzida uma massa designada por *black mass*, que é lixiviada com ácido, recuperando-se diferentes metais, incluindo o mercúrio. Utilizando o processo da electrólise ou outro são obtidos sais dos diferentes metais (CE, 2010).

Associado a este processo existe a linha “Valibat” para tratamento de P&A de iões de lítio, tendo a capacidade de tratar 320 toneladas por ano deste tipo de bateria (Recupyl, 2010).

Neste processo, as P&A são fragmentadas num ambiente que contém um gás inerte, obtendo-se como produtos finais diferentes sais, incluindo os de lítio.

EXTRACÇÃO COM SOLVENTES EM HIDROMETALURGIA

3.1. Fundamentos Teóricos

A extracção com solventes, ou extracção líquido-líquido, tem sido utilizada em hidrometalurgia desde há várias décadas com muito sucesso. A nível industrial, esta tecnologia teve o seu início na década de 40, com particular incidência na produção de materiais de alta pureza para a indústria nuclear (urânio, plutónio) (Rydberg, Musikas e Choppin, 1992). O aperfeiçoamento e desenvolvimento da extracção com solventes permitiu a recuperação de metais de elevado valor económico e a separação de elementos como as terras raras, zircónio-háfnio, etc. Ao longo dos anos a extracção com solventes tem vindo a assumir um papel importante na recuperação de diferentes metais, nomeadamente nas metalurgias do cobre, do zinco e do níquel/cobalto. Nos últimos anos, tem-se verificado um interesse crescente na aplicação desta tecnologia ao tratamento de resíduos e à reciclagem.

O princípio químico que rege a extracção com solventes é o equilíbrio de distribuição de um soluto (a espécie metálica em solução, M) entre as duas fases líquidas imiscíveis (a aquosa e a orgânica) (Rydberg, Musikas e Choppin, 1992). A fase orgânica contém uma substância denominada de extractante, com forte afinidade para o soluto, devido à existência de grupos activos susceptíveis de formar ligações químicas estáveis. Em certos casos, o extractante pode ser usado puro, mas vulgarmente é utilizado dissolvido num diluente (normalmente uma fracção do petróleo barata, acessível e não tóxica, como o querosene). Além do diluente, pode ser adicionado, à fase orgânica, um modificador com o principal objectivo de melhorar a separação física após contacto das duas fases, evitando em muitas situações, a formação de uma terceira fase orgânica. Álcoois de cadeia longa ou TBP (tributilfosfato) são exemplos de modificadores utilizados na extracção com solventes (Ritcey e Ashbrook, 1984).

O equilíbrio é caracterizado por um coeficiente de distribuição, D, definido como a razão entre a concentração total do soluto, na fase orgânica, e a concentração do soluto, na fase aquosa

$$D_M = \frac{M_{org}}{M_{aq}} \quad (3.1)$$

No caso de existir mais de um soluto (M e N), definem-se os coeficientes de distribuição para cada uma dessas espécies, D_M e D_N . Se D_M e D_N assumirem valores diferentes, então M e N podem ser separados por extracção com solventes. A selectividade do extractante pode ser avaliada pelo quociente entre os valores de D de cada metal. Este parâmetro denomina-se factor de separação, β .

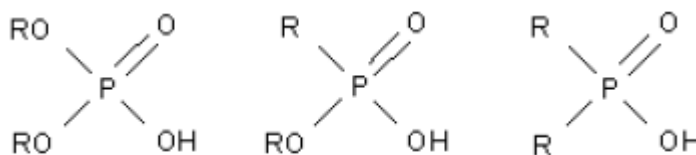
$$\beta_{(M/N)} = \frac{D_M}{D_N} = \frac{C_{M,org}/C_{M,aq}}{C_{N,org}/C_{N,aq}} \quad (3.2)$$

O sistema extractivo é tanto mais selectivo quanto maior o factor de separação, sendo superior a 1 quando a extracção do metal M prevalece, e inferior a 1 no caso contrário.

Em hidrometalurgia, a maior parte dos processos de extracção de metais dissolvidos em solução aquosa envolve reacções químicas. O tipo de reacção depende dos extractantes utilizados e da especiação dos metais em solução. Utilizam-se como extractantes diversas classes de compostos orgânicos, de que se destacam: (1) ácidos orgânicos como os ácidos organofosforados (fosfóricos, fosfónicos, fosfínicos), carboxílicos e sulfónicos, que funcionam como permutadores catiónicos, formando complexos estáveis com os metais na fase orgânica; (2) agentes quelantes como as hidroxioximas, β -dicetonas e hidroxiquinolinas, que formam quelatos com os metais na fase orgânica, sendo também permutadores catiónicos; (3) reagentes aniónicos como as aminas e os sais orgânicos de amónio, que actuam como permutadores aniónicos, formando aductos na fase orgânica; (4) agentes solvatantes como as cetonas e os organofosforados neutros, que extraem os metais em formas neutras, por solvatação (Ritcey e Ashbrook, 1984).

No caso em estudo, a reciclagem de pilhas por hidrometalurgia, após a operação de lixiviação realizada em meio ácido, os metais encontram-se em solução aquosa na forma de catiões (por exemplo, La^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+}), pelo que se devem utilizar extractantes acídicos. Destes, os ácidos organofosforados, esquematizados na Figura 3.1, são particularmente indicados na extracção dos metais em estudo.

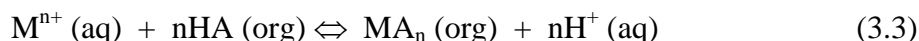
O mecanismo de extracção consiste na permuta iónica do hidrogénio do extractante com o catião metálico, existente na solução aquosa, M^{n+} , formando-se um complexo estável na fase orgânica.



Ácidos Fosfóricos Ácidos Fosfónicos Ácidos Fosfínicos

Figura 3.1 - Principais tipos de ácidos orgânicos da classe dos organofosforados utilizados em hidrometalurgia. Fórmula química simplificada: HA, com $A = (R_2O_x \dots)POO$; R representa um radical alquilo ou arilo.

O mecanismo de extracção dos extractantes acídicos pode ser genericamente apresentado pela seguinte equação química:



Onde HA representa o extractante acídico e MA_n o complexo metálico formado na fase orgânica. As fórmulas dos complexos metálicos na fase orgânica podem ser mais extensas do que a apresentada, porque podem ocorrer fenómenos de solvatação e/ou polimerização.

A equação 3.3 permite verificar que a extracção é favorecida pelo aumento de pH e pela concentração do extractante. O pH é, pois, um dos principais factores a otimizar num processo de extracção com solventes envolvendo extractantes acídicos. Para que o equilíbrio se desloque no sentido directo, ou seja, no sentido da extracção do metal, é necessário neutralizar a concentração de iões H^+ formada.

Variações de temperatura poderão também condicionar a extracção (Lo, Baid e Hanson, 1983) de determinados metais contudo, não sendo um factor predominante na eficiência extractiva, realizaram-se todos os ensaios à temperatura ambiente o que, a nível industrial, permite reduzir os custos.

A reacção química (3.3) é caracterizada pela seguinte constante de equilíbrio:

$$K = \frac{[MA_n]_{org} [H^+]_{aq}^n}{[M^{n+}]_{aq} [HA]_{org}^n} \quad (3.4)$$

Ao substituir nesta equação o quociente das concentrações do metal nas fases orgânica e aquosa pelo coeficiente de distribuição, $D = \frac{[MA_n]_{org}}{[M^{n+}]_{aq}}$, obtém-se

$$K = D \frac{[H^+]_{aq}^n}{[HA]_{org}^n} \quad (3.5)$$

aplicando logaritmos,

$$\log D_M = \log K + n pH + n \log[HA] \quad (3.6)$$

Esta equação permite calcular a constante de equilíbrio, K, e o valor de n ao determinar experimentalmente os valores de coeficientes de distribuição para diferentes valores de pH, e representar graficamente log D versus pH, a valores constantes de molaridade do solvente (Figura 3.2).

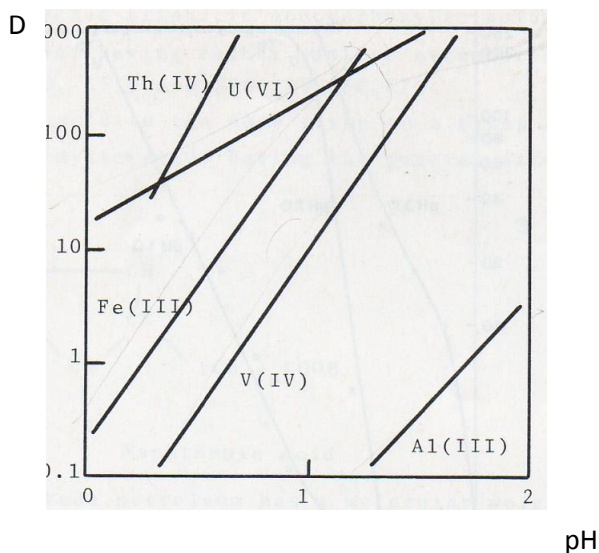


Figura 3.2 - Coeficientes de distribuição em função do pH. Extractante: 0.1 mol dm⁻³ DEHPA (adaptado de Ritcey e Ashbrook, 1984).

O afastamento do valor teórico poderá indicar que a extracção do metal não é tão simples como o descrito na equação 3.3, podendo estar a ocorrer fenómenos como a formação de

complexos metálicos na fase aquosa, a polimerização na fase orgânica, entre outros. (Ritcey e Ashbrook, 1984).

Para avaliar a eficiência de extracção, também se utiliza a percentagem de extracção, E, definida por,

$$E = \frac{100 D}{D + A/O} \quad (3.7)$$

Em que A/O representa a razão entre os volumes das fases aquosa e orgânica, respectivamente. Se os volumes das duas fases foram iguais, então A/O = 1.

Na Figura 3.3, estão representadas curvas % extracção em função do pH, utilizando como extractante o DEHPA. Um aspecto importante observável nestas curvas é a selectividade do extractante para os diferentes metais. No exemplo da Figura, o ferro é preferencialmente extraído ao cobre. Contudo, existindo numa solução Fe, Zn e Cu, não será possível extrair este último metal sem que ocorra simultaneamente co-extracção de Zn e Fe.

Estas curvas permitem uma primeira indicação sobre o pH ao qual ocorre extracção de um determinado metal, mas só são válidas para um conjunto definido de condições experimentais. Uma vez alteradas estas condições, por exemplo, a razão de fases O/A, a concentração do extractante e/ou do metal a extrair, as curvas podem sofrer um deslocamento.

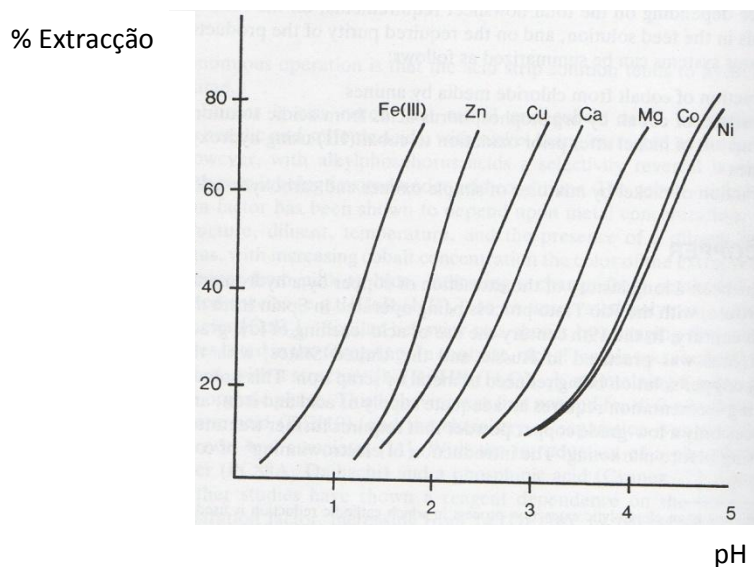


Figura 3.3 - Equilíbrio de distribuição de vários metais em DEHPA. Fase aquosa: soluções de sulfato. (adaptado de Rydberg, Musikas e Choppin, 1992)

A possibilidade de separar uma mistura binária de metais pode ser verificada pela distância relativa das curvas % Extração *versus* pH. Desta forma pode utilizar-se um parâmetro designado de $pH_{1/2}$, que representa o valor de pH ao qual a extração de uma dada espécie é de 50 %. Estes valores podem ser estimados, a partir das curvas % Extração *versus* pH (Figura 3.4). Valores baixos de $pH_{1/2}$ indicam uma grande afinidade do extractante para uma determinada espécie.

A diferença entre os valores de $pH_{1/2}$, $\Delta pH_{1/2}$, entre dois metais é uma indicação da posição relativa das respectivas curvas de extração e logo da selectividade desse extractante para um dos metais relativamente ao outro. Quanto maior essa diferença, mais simples é a separação e maior a pureza obtida nas diferentes fracções metálicas produzidas.

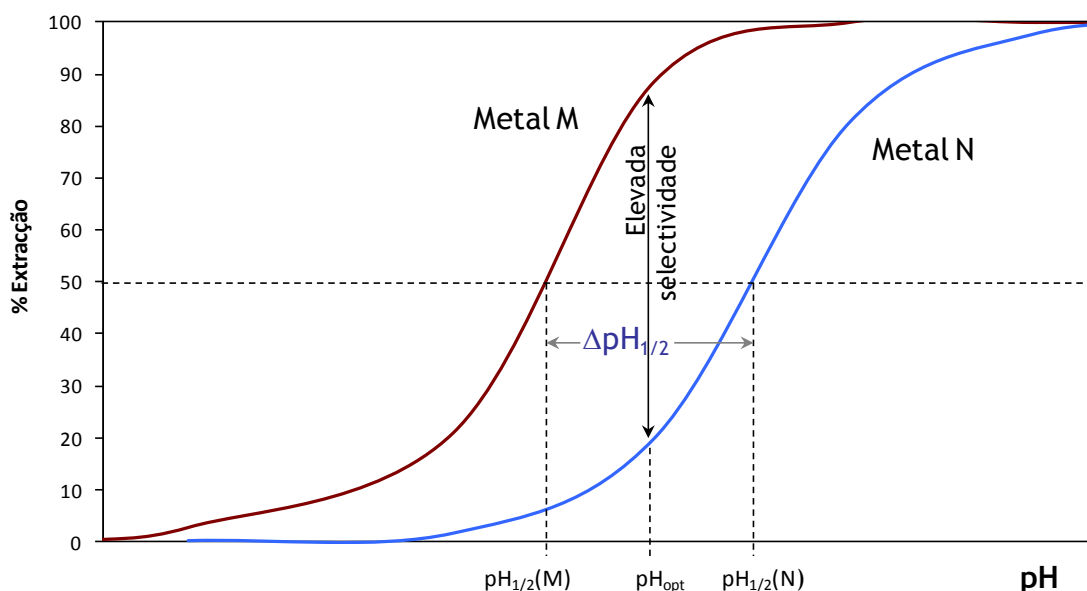


Figura 3.4 - Esquema explicativo do cálculo do valor óptimo do pH de separação dos metais M e N, com base nos respectivos valores de $pH_{1/2}$.

O equilíbrio de distribuição de um ou mais soluto, entre duas fases, é normalmente representado graficamente pelas denominadas curvas de equilíbrio ou isotérmicas de equilíbrio. Nestas curvas, é representado nas ordenadas a concentração do soluto na fase orgânica e nas abcissas a sua concentração, na fase aquosa, para valores constantes de temperatura, pH e da concentração inicial do extractante. Nestas curvas, a zona do patamar corresponde a uma concentração constante na fase orgânica, ou seja, à saturação da fase orgânica. A concentração a que se dá esta saturação denomina-se capacidade do extractante (carga máxima).

Na figura 3.5 (a) estão representadas três curvas que estão normalmente associadas a isotérmicas de extracção. As isotérmicas típicas de uma extracção com solventes são semelhantes à curva II, enquanto que a curva I diz respeito a sistemas onde se obtêm coeficientes de distribuição elevados e onde é possível obter esgotados mais puros. A curva III encontra-se deslocada para a direita e apresenta a forma de um “S” devido a fenómenos de polimerização ou formação de complexos metálicos (Ritcey e Ashbrook, 1984). Este tipo de isotérmicas não permite obter uma concentração baixa, do metal extraído, no esgotado, pelo que a eficiência de extracção será reduzida.

Na Figura 3.5 (b) estão representadas três isotérmicas do níquel para diferentes concentrações de solvente; verifica-se que para cada concentração do solvente correspondem capacidades diferentes.

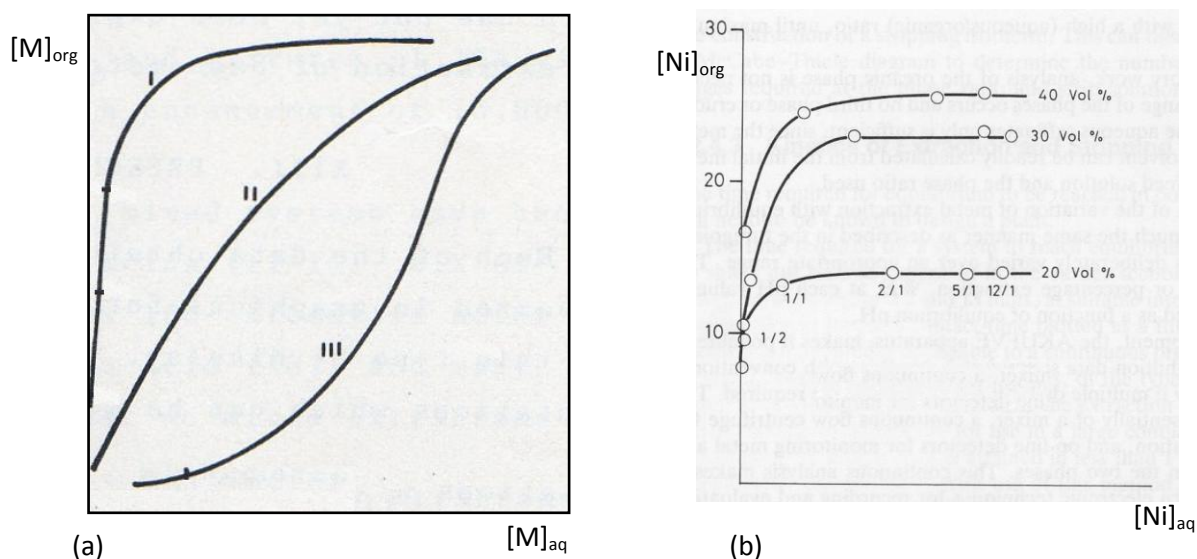


Figura 3.5 - (a) Isotérmicas de extracção; (b) Isotérmicas de equilíbrio de extracção, a pH 6.0, do níquel com DEHP(Na), a diferentes concentrações (%), em querosene. Razão de fases A/O (adaptado de Ritcey e Ashbrook, 1984; Rydberg, Musikas e Choppin, 1992)

As curvas de equilíbrio podem ser obtidas por dois métodos: método das relações de fases e o método dos contactos sucessivos.

No primeiro método são realizados diferentes contactos, em ampolas de decantação, entre a fase orgânica livre e a fase aquosa que contém uma determinada concentração da espécie a extrair, até se atingir o estado de equilíbrio. Cada contacto corresponde a uma diferente

relação de volumes das fases orgânica/aquosa, O/A, por exemplo, 1/10, 1/5, 1/2, 1/1, 2/1, 5/1 e 10/1.

No método dos contactos sucessivos, após definição de uma relação de fases O/A, é efectuado o contacto entre as duas fases, até se atingir o equilíbrio. As fases são separadas e nova aquosa fresca é posta em contacto com a orgânica já carregada, na mesma relação de fases. Este processo repete-se até se atingir uma fase orgânica saturada.

Em alternativa, é possível contactar sucessivamente as fases orgânica livres e aquosa carregada, numa sequência piramidal, de acordo com a Figura 3.6. Cada contacto corresponderá a um ponto (x,y) na isotérmica; enquanto que os contactos do lado esquerdo do esquema conduzirão a aquosas e orgânicas mais carregadas (topo da curva), os do lado direito permitirão obter fases mais descarregadas (parte de baixo da curva).

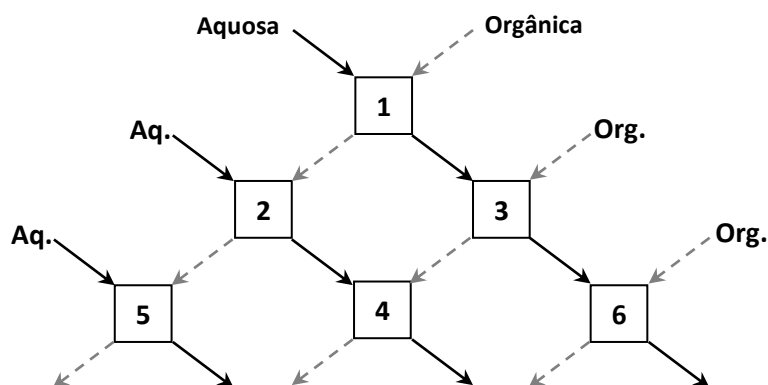


Figura 3. 6 - Ensaios para a determinação da curva de equilíbrio, por contactos sucessivos em cascata (Nogueira, 1991).

A capacidade do extractante, com uma determinada concentração, pode ser obtida utilizando qualquer um dos métodos referidos.

O conhecimento desta curva de equilíbrio desempenha um papel fundamental na determinação das condições de funcionamento de um processo de extracção, permitindo relacionar as concentrações do metal nas duas fases e deste modo, prever a eficiência do processo.

Quando se efectua um contacto entre uma fase aquosa, contendo um soluto a extrair, e uma fase orgânica, dá-se o mecanismo de extracção, segundo a equação 3.3, até se atingir o equilíbrio. Nesse equilíbrio é conhecido a concentração do metal nas duas fases, orgânica e aquosa; nesta última, a concentração não é necessariamente nula, a não ser que o extractante tenha uma elevada afinidade pelo soluto.

Quando duas fases (aquosa e orgânica), de concentrações iniciais do soluto x_0 e y_2 , respectivamente, são postas em contacto, transferem massa entre si até se atingir o estado de equilíbrio onde as concentrações são designadas por x_1 e y_1 . Este contacto corresponde a um andar de equilíbrio (Figura 3.7).

O balanço mássico será:

$$y_2 \cdot O_i + x_0 \cdot A_i = y_1 \cdot O_f + x_1 \cdot A_f \quad (3.8)$$

sendo O e A os caudais volumétricos das fases aquosa e orgânica e os índices i e f , as condições iniciais e finais, respectivamente.

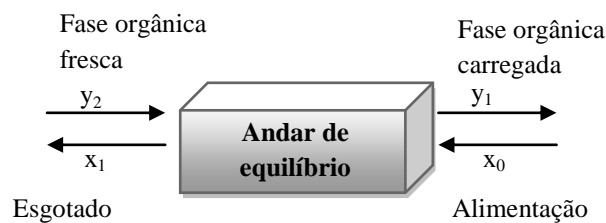


Figura 3.7 - Concentrações de equilíbrio num processo em contracorrente, com apenas um andar.

Considerando que a massa transferida comparada com a ordem de grandeza dos caudais é desprezável, então $A_i = A_f = A$ e $O_i = O_f = O$. Admitindo esta aproximação, o balanço mássico será

$$(y_1 - y_2) = (x_0 - x_1) \frac{A}{O} \quad \text{ou} \quad \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_0} = -\frac{A}{O} \quad (3.9)$$

Esta equação traduz a equação de uma recta, de declive $-A/O$, e denomina-se por linha operatória do andar. A Figura 3.8 ilustra graficamente a construção desta linha operatória. No exemplo representado, está considerado que a fase orgânica já tem uma certa concentração de soluto no início, y_2 . Numa situação em que o soluto estivesse ausente, y_2 seria igual a zero.

Na maioria das situações, não é possível reduzir a concentração de um determinado soluto a valores muito baixos, num contacto simples. Deste modo, é necessário recorrer a contactos sucessivos entre as fases orgânica e aquosa sendo que, cada contacto corresponderá a uma situação de equilíbrio.

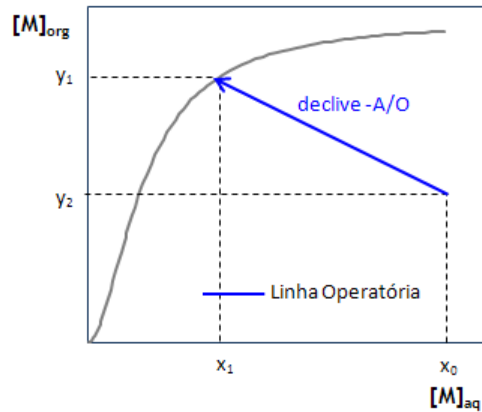


Figura 3.8 - Representação gráfica da linha operatória num processo de extracção com apenas um andar (Nogueira, 1991).

A nível industrial, usam-se processos contínuos em contracorrente, processos por andares que, sendo mais eficientes, permitem obter produtos com a pureza desejada.

A determinação do número de andares necessário para atingir a eficiência pretendida é calculada em passos sucessivos, por balanços mássicos e pela determinação das condições de equilíbrio em cada andar, com base nas isotérmicas correspondentes.

Considerando a razão de volumes das fases aquosa e orgânica, A/O, constante durante a extracção, o balanço mássico global para um processo com vários andares em contracorrente (Figura 3.9), será expresso pela seguinte equação:

$$(y_1 - y_0) = (x_0 - x_3) \frac{A}{O} \quad (3.10)$$

Esta equação que define uma recta com declive A/O, passa pelos pontos (x_0, y_1) e (x_3, y_0) que representam as concentrações das correntes terminais do processo, e denomina-se linha operatória global do processo.

Com este método é possível determinar o número de andares, bem como as composições do soluto nas duas fases, por andar, sendo possível projectar um processo de extracção e avaliar a sua eficiência. A construção gráfica, representada na Figura 3.9, tem o nome de método de McCabe-Thiele. Hoje em dia com os meios informáticos existentes todo este processo é facilitado, sendo possível fazer pequenos ajustes, como por exemplo, na composição da

alimentação ou da fase orgânica, na relação de fases O/A e verificar rapidamente as alterações no número de andares e eficiência num processo de extracção em contracorrente.

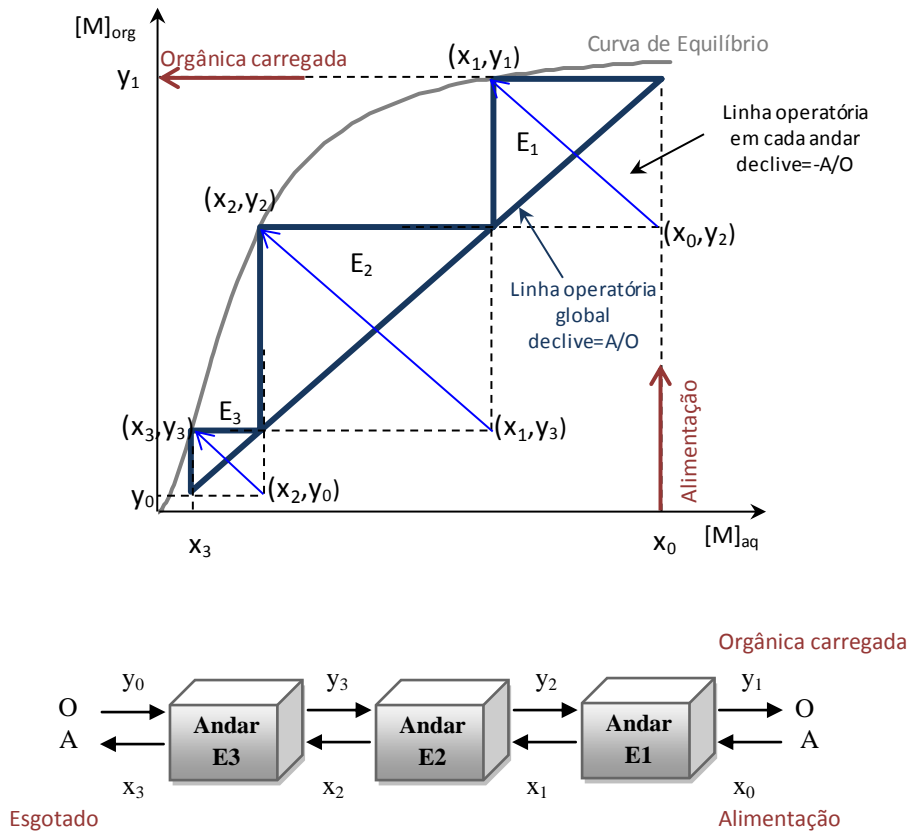


Figura 3.9 - Representação gráfica da determinação do número de andares e respectivas concentrações num processo em contracorrente.

Neste trabalho, foi utilizado um algoritmo de cálculo baseado na determinação, passo a passo, das concentrações em cada andar utilizando, sequencialmente, a curva de equilíbrio e a linha operatória.

Os dados de base para a iniciação do algoritmo são:

- A concentração da fase aquosa de alimentação;
- A concentração da fase orgânica inicial, que poderá ser zero ou um valor residual resultante da reextracção;
- Um valor requerido para a concentração final da aquosa esgotada, consoante a eficiência de extracção pretendida, e que funciona como valor de partida do processo iterativo.

Com base nestes dados, realiza-se o cálculo, andar a andar, variando sucessivos valores da relação de fases até se obter convergência. A concentração final do esgotado pode então ser

ajustada de acordo com os resultados, podendo o valor final ser diferente do inicialmente arbitrado, pois ajustar-se-á às condições de equilíbrio do sistema em estudo.

Na concepção da operação de extracção dos vários metais, ao longo deste trabalho, procedeu-se à simulação de um processo multi-estágios em contracorrente, tendo em conta os seguintes objectivos:

- Obter a máxima eficiência de extracção, ou seja, um esgotado com a mínima concentração no metal extraído;
- Obter uma fase orgânica o mais carregada possível, para que o processo de extracção funcione simultaneamente como etapa de concentração facilitando deste modo, a sua posterior recuperação com os mínimos custos.

Variando o declive da linha operatória é possível obter maior ou menor número de andares. No exemplo da Figura 3.10, para atingir os objectivos pretendidos num determinado processo de extracção, poderão ser utilizados diferentes números de andares. Mantendo constante a concentração da alimentação e aumentando ligeiramente o declive da linha operatória (1), será necessário um maior número de andares para obter a mesma eficiência de extracção e um menor volume de fase orgânica. Com o declive (2) é possível atingir maior carga na orgânica. A nível industrial, deverá existir um compromisso entre o número de andares na operação de extracção e a relação das fases orgânica e aquosa, de forma a obter um processo de separação economicamente viável.

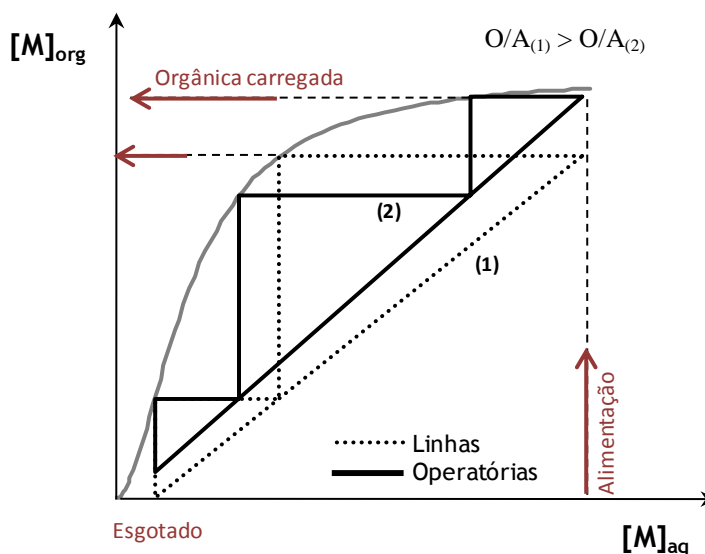


Figura 3.10 - Influência do declive da linha operatória no número de andares num processo de extracção.

Nenhum extractante é específico para um determinado metal, existindo sempre a co-extracção de metais indesejáveis, contaminando a fase orgânica. Em determinadas situações, é conveniente e preferível remover os metais que podem ser co-extraídos antes da etapa da extracção com solventes; é o exemplo do ferro que pode ser removido a montante da extracção por precipitação (Ritcey e Ashbrook, 1984).

Quando tal não for possível, após a operação de extracção poderá ocorrer uma etapa de lavagem da fase orgânica, vulgarmente denominada “*scrubbing*”, com o intuito de purificar o solvente, ou seja, remover os metais contaminantes co-extraídos no processo de extracção.

A purificação da fase orgânica carregada, com um determinado metal, pode ser realizada através de vários processos:

- a) Contactando a fase orgânica com uma solução aquosa contendo um sal do metal com maior afinidade com o extractante, para promover a troca iónica deste com o metal contaminante;
- b) Contactando a fase orgânica com uma solução aquosa ligeiramente acidificada, para inverter o equilíbrio de extracção (equação 3.3) e assim remover os contaminantes da fase orgânica. É de salientar que este processo poderá levar também à remoção indesejada de uma parte do metal que tem maior afinidade com a fase orgânica.

São realizados diferentes ensaios variando o pH da solução de lavagem, a relação de fases O/A ou a concentração da solução lavagem que contém o metal com maior afinidade com o extractante, de forma a escolher a solução de lavagem mais adequada, num determinado circuito. Relativamente à relação de fases é conveniente utilizar o menor volume possível de fase aquosa de lavagem (O/A maximizado), de forma a permitir que a solução aquosa final possa ser adicionada à operação de extracção, sem alterar significativamente as concentrações dos diferentes metais existentes na alimentação, nem o equilíbrio desta operação.

Ainda relativamente à contaminação da fase orgânica, além da co-extracção acima referida, de natureza química, poderá ocorrer uma co-extracção denominada física. Nesta situação, pequenas gotículas da fase aquosa podem se encontrar estabilizadas ou emulsionadas na fase orgânica carregada (“*entrainment*”). Ao analisar a fase orgânica, a co-extracção de metais indesejáveis poderá estar sobredimensionada uma vez que, a nível químico, os contaminantes não foram extraídos pelo solvente. A nível industrial, este problema é resolvido contactando a

fase orgânica carregada com água, de forma a eliminar as gotículas de fase aquosa arrastadas no solvente (Ritcey e Ashbrook, 1984; Rydberg, Musikas e Choppin, 1992).

Nesta etapa de lavagem, também são determinadas as isotérmicas de lavagem para os vários metais contaminantes, bem como o número de andares necessários para atingir os resultados desejados. Nestas curvas, a concentração na fase orgânica é representada nas abcissas, enquanto que a concentração na fase aquosa se representa nas ordenadas, porque convencionou-se que nas abcissas é indicada a fase de onde o metal irá ser removido.

Ao ser efectuada a simulação de um processo multi-estágios, em contracorrente, um dos aspectos a ter em consideração no desenvolvimento desta operação é o facto de ser necessário simular, na maioria dos casos, a lavagem para vários metais, cada um com o seu equilíbrio de distribuição, mas com o constrangimento de se utilizar a mesma relação de caudais O/A para todos (porque a operação de lavagem é uma só, ocorrendo com as mesmas soluções aquosa e orgânica). A escolha da relação de fases, nesta situação, será condicionada ao caso mais desfavorável, ou seja, para o metal mais difícil de remover da fase orgânica, sendo por este que a simulação se deve iniciar. Após o cálculo do número de andares e da relação de fases para esse metal, adopta-se a mesma relação para os restantes e calculam-se as respectivas concentrações de equilíbrio.

O metal cuja lavagem é mais difícil será o que apresente uma razão inferior entre as concentrações nas fases aquosa de lavagem e orgânica, calculada em relação ao topo das respectivas curvas de equilíbrio (ver esquema da Figura 3.11).

No exemplo da Figura, é obvio que a lavagem do metal 1 é mais eficiente que a do metal 2, ou seja, $(\Delta Y/\Delta X)_1 > (\Delta Y/\Delta X)_2$.

Após lavagem, o solvente carregado será sujeito a uma terceira operação, a re-extracção (“*stripping*”); nesta etapa, o solvente é regenerado á sua forma original para ser reutilizado.

Na prática industrial os solventes têm que ser regenerados e reutilizados em ciclos contínuos. De outra forma, o processo separativo seria economicamente impraticável devido ao elevado custo dos extractantes quando comparados com o valor dos metais recuperados. No funcionamento contínuo de um processo desta natureza, há apenas a considerar reposições de porções de solvente (1-5% do inventário em uso) devido a perdas por solubilidade nas fases aquosas, arrastamento, degradação química, evaporação, entre outras causas.

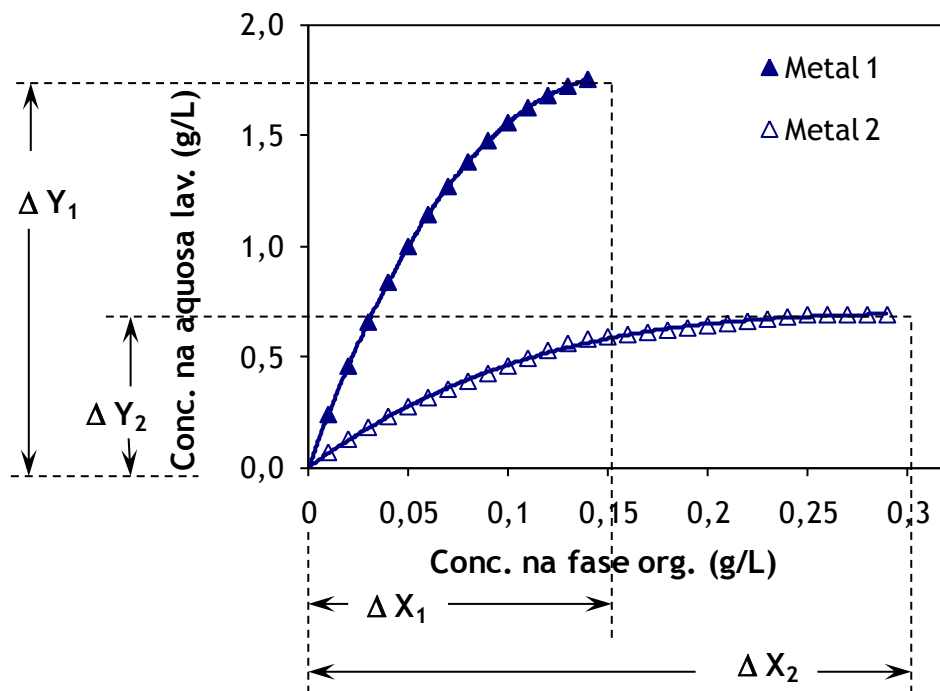


Figura 3.11 - Esquema de duas curvas de equilíbrio de dois metais genéricos (1 e 2) e cálculo das razões de concentrações $\Delta Y/\Delta X$, com base na concentração inicial na fase orgânica e na concentração máxima na aquosa de lavagem.

A regeneração da fase orgânica é normalmente realizada através da inversão do equilíbrio extractivo, recuperando-se o metal M para uma nova fase aquosa (re-extracto), agora purificada, de onde este metal pode ser também recuperado. Salienta-se que nesta fase é conveniente concentrar a fase aquosa de forma a facilitar a recuperação do metal M, através dos mais variados processos, tais como, precipitação/cristalização, electrólise, reacções redox, etc.

Na re-extracção de extractantes acídicos utilizam-se soluções aquosas ácidas permitindo que o sistema (equação 3.3) se desloque no sentido inverso. Desta forma, obtém-se de novo o extractante na sua forma ácida pronto a ser reutilizado.

O método de McCabe-Thiele também é utilizado para determinar o número de andares necessários para a re-extracção do metal da fase orgânica carregada.

Na Figura 3.12 ilustra-se um diagrama completo do processo de separação de metais (designados por M e N) por extracção com solventes.

Na etapa de extracção o agente orgânico extrai selectivamente o metal M, obtendo-se uma solução pura (esgotado) com o outro metal, que pode então ser recuperado na forma mais adequada. A fase orgânica carregada é então regenerada numa etapa de re-extracção. Pode

ainda incluir-se uma etapa intermédia de lavagem, para purificar a fase orgânica ou para evitar arrastamentos de gotículas de uma fase no seio da outra.

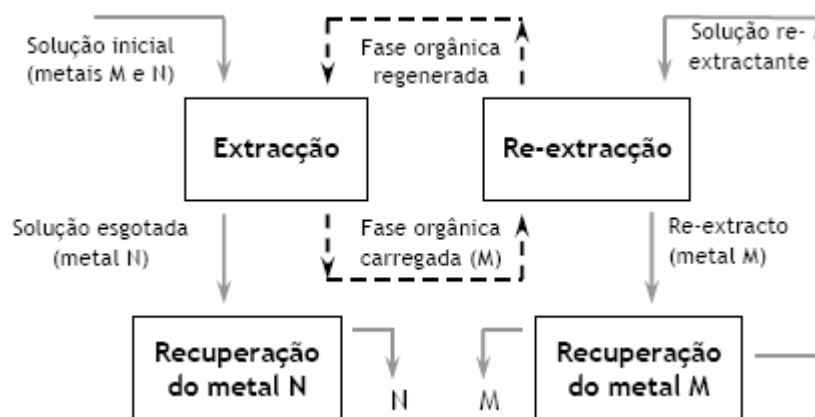


Figura 3.12 - Diagrama de um circuito de recuperação metálica por extração com solventes (Nogueira, 2009).

Os processos de extração são habitualmente desenhados para permitir obter soluções finais suficientemente puras, mas também concentradas, para permitir a recuperação dos metais de forma técnica e economicamente viável. Os licores do reextracto após a recuperação do metal devem, tanto quanto possível, ser recirculados até à operação de re-extração.

3.2. Aplicação à Reciclagem de P&A

A tecnologia utilizada neste projecto para a separação dos diferentes metais é a extração com solventes orgânicos, usando extractantes disponíveis no mercado. Assim, no período inicial do projecto realizou-se uma pesquisa relativamente ao estado da arte da extração com solventes dos metais existentes nas P&A.

A grande maioria dos estudos que contempla a extração com solventes no processo hidrometalúrgico, apenas aborda um determinado tipo de sistema electroquímico ou grupo de sistemas relacionados.

Extractantes como o DEHPA, Cyanex 272 ou o PC-88A (baseado no ácido 2-etilhexilfosfónico-éster mono(2-etilhexílico) são normalmente utilizados em vários estudos para separar os diferentes metais existentes nas P&A esgotados. Estes extractantes ácidos

actuam por mecanismos de troca catiónica, com formação de complexos metálicos na fase orgânica, sendo potencialmente extractantes de todos os catiões metálicos conseguindo-se atingir a selectividade desejada por controlo preciso do pH de extracção.

Os extractantes acídicos extraem mais eficientemente os catiões trivalentes, seguindo-se os divalentes e finalmente os monovalentes, havendo obviamente excepções a esta regra. Assim, metais como o ferro e as terras-raras (trivalentes) podem ser extraídos a valores relativamente baixos de pH (e.g. pH 1-2 para o Fe^{3+} com o DEHPA). O zinco, metal divalente, é uma excepção sendo extraído a pH relativamente baixo (e.g. pH 2 com o DEHPA). Outros metais divalentes como o níquel e o cobalto, só são extraídos a valores mais elevados de pH: por exemplo, o cobalto e o níquel podem ser separados pelo DEHPA a pH 3-4, sendo o cobalto o metal preferencialmente extraído, embora com pequena selectividade; usando o Cyanex 272, a separação Co-Ni é bastante mais selectiva mas ocorre a valores superiores de pH (aproximadamente 5) (Nogueira, 2009).

3.2.1. Pilhas Primárias

Muitos estudos referem os processos hidrometalúrgicos como uma via para recuperar o zinco e outros metais das pilhas esgotadas. Alguns desses estudos abordam métodos como a electrodeposição, a precipitação (Veloso *et al.*, 2005; De Souza *et al.*, 2004; Freitas *et al.*, 2007), enquanto que outros exploram a extracção com solventes; no entanto, a etapa de lixiviação é fundamental em ambos os casos.

Salgado *et al.*, 2003, desenvolveram um processo hidrometalúrgico com o objectivo de separar o Zn do Mn existente nas pilhas do sistema Zn-MnO₂, utilizando a extracção com o extractante Cyanex 272.

A partir de soluções sintéticas contendo 5.24 g/L Zn e 6.69 g/L Mn foram construídas isotérmicas de equilíbrio, verificando-se que o extractante é mais selectivo na extracção do Zn relativamente ao Mn ($\Delta\text{pH}_{1/2}=2.0$). O zinco é extraído a valores relativamente baixos de pH ($2 < \text{pH} < 2.6$), sem haver co-extracção significativa de manganês.

De acordo com estes resultados e após lixiviação das pilhas com ácido sulfúrico 0.5% (v/v), contactaram-se soluções reais (18.96 g/L Zn e 12.95 g/L Mn) com Cyanex 272 20% (v/v), a pH=2.5 e na relação O/A=1/1. Estes ensaios permitiram verificar que utilizando um contacto era possível extrair 52.6% de Zn, enquanto que usando dois andares em contra-corrente a eficiência aumentaria para os 90%.

Uma solução de lavagem com 5.17 g/L Zn revelou ser insuficiente para remover o Mn co-extraído (7.2%). A re-extracção do zinco não é abordada neste artigo.

Salienta-se ainda, que esta extracção foi realizada à temperatura de 50 °C envolvendo deste modo gastos energéticos que irão encarecer todo este processo de reciclagem.

Noutro estudo, utilizando o sal de sódio do Cyanex 272 foi possível obter uma eficiência de extracção de 99.7% para o zinco (co-extracção de 5% de manganês) (Devi *et al.*, 1997).

El-Nadi *et al.*, 2007, propõem um processo de extracção com solventes, na recuperação dos metais presentes nas pilhas do sistema Zn-MnO₂, utilizando Cyanex 301, (C₈H₁₇)₂P(S)SH. Este extractante é semelhante ao Cyanex 272, mas contém os grupos C=S e SH em vez de C=O e OH, sendo por isso designado de tiofosfínico. Após lixiviação das pilhas com ácido sulfúrico, foi estudada a extracção do Zn com 0.75 mol dm⁻³ Cyanex 301, em querosene, a partir de soluções contendo 0.15 mol dm⁻³ Zn e 0.1 mol dm⁻³ Mn. Usando uma relação O/A=1 e um contacto, obteve-se uma eficiência de extracção de Zn de 76% no entanto, utilizando 7 andares em contra-corrente foi possível atingir os 98%. A re-extracção do Zn, num contacto, foi realizada com ácido clorídrico 5 mol dm⁻³ recuperando-se 92% deste metal existente na fase orgânica; com dois andares foram re-extraídos 99% Zn. Comparando estes resultados com os obtidos por Salgado *et al.*, 2003, conclui-se que é possível obter maiores eficiências de extracção do Zn com o extractante Cyanex 301, mas a re-extracção tem de ser realizada com uma acidez muito elevada o que é um inconveniente em termos tecnico-económicos.

Rickelton e Boyle, 1990, estudaram também a extracção do zinco em meio sulfato utilizando o Cyanex 272, Cyanex 302, (C₈H₁₇)₂P(S)OH, e Cyanex 301. Utilizando os dois primeiros extractantes a extracção do Zn realiza-se a pH=3.0, enquanto que com o Cyanex 301 a extracção é atingida a valores de pH inferiores a 2.

Noutro estudo (Baba *et al.*, 2009), soluções contendo 594.33 mg/L Zn, 70.40 mg/L Pb, 98.74 mg/L Fe e outros metais, Al, Ca, Ag, Cu, Sn, com concentrações inferiores a 1.0 mg/L foram tratadas por hidrometalurgia, sendo previamente o chumbo e vestígios de outros metais removidos e separados do Fe e Zn por cementação⁽⁴⁾ usando um metal menos nobre, o zinco. Ajustando o pH para 3.5, o ferro é precipitado e separado do Zn por adição de uma solução amoniacal concentrada e só depois se procedeu à extracção do zinco com 0.032 mol dm⁻³

⁽⁴⁾ Processo electroquímico espontâneo durante o qual um metal é precipitado de uma solução do seu sal por outro metal mais electropositivo.

Cyanex 272, a pH 3.0, obtendo-se um eficiência de extracção de 94.23%. A re-extracção é efectuada com uma solução de ácido clorídrico 0.1 mol dm^{-3} , recuperando-se 95.48% de zinco.

Martin *et al.*, 2001, propõem a extracção do zinco, a pH=2.0, com DEHPA, enquanto que o cobre, níquel são separados por cementação.

Noutro estudo Lee *et al.*, 2010, desenvolveram um processo de extracção com solventes para separar o Zn do Mn testando os extractantes Ionquest 801 30% (v/v) (reagente equivalente ao extractante PC-88A e comercializado pela Albright Wilson Australia Limited) e DEHPA 30% (v/v), em Shellsol D70. Em ambos os extractantes foi adicionado TBP 5% (v/v) para melhorar a separação de fases.

A partir de soluções contendo 28 g/L Mn, 22 g/L Zn e 0.8 g/L Fe realizaram-se ensaios, a 40 °C, pH=3.0, e utilizando uma relação O/A=1/1. Nestas condições constatou-se que os dois reagentes extraíam fortemente o ferro (> 99%) e o zinco (> 96%) e que a percentagem de extracção do Mn variava significativamente com o extractante (13% com DEHPA e 1.5% com Ionquest 801). De acordo com estes resultados e com os factores de separação obtidos nas duas situações, seguiram-se os ensaios de re-extracção considerando o sistema com o extractante Ionquest 801.

A pH=0.5 mais de 99% de Zn foi re-extraído da fase orgânica com uma solução de ácido sulfúrico, enquanto que apenas 1% de Fe sofreu re-extracção. Para remover o ferro existente na fase orgânica foi necessária outra etapa de re-extracção com 400 g/L H_2SO_4 . É sugerido ainda, a cristalização do sulfato de ferro.

Foi ainda apresentado um processo de tratamento hidrometalúrgico de pilhas esgotadas de Zn-MnO₂, com ácido sulfúrico, sendo os metais separados por extracção com solventes (Guerra *et al.*, 2008). No processo separativo utiliza-se a extracção com 1 mol dm^{-3} DEHPA, na gama de pH 1.8-2.2, sendo o zinco extraído a partir de soluções contendo 15 g/L Zn e 15.3 g/L Mn, usando 3 andares e O/A=0.72, atingindo-se mais de 99% de extracção de Zn. O manganês co-extraído é removido por lavagem com uma solução de sulfato de zinco e finalmente o zinco é recuperado por re-extracção com uma solução de 150 g/L H_2SO_4 , em 2 andares e O/A=3.1. O processo foi desenhado para integrar uma operação de recuperação electrolítica de zinco.

3.2.2. Pilhas Secundárias

A separação de níquel por extracção com solventes, em meio sulfato, clorídrico ou amoniacal, tem sido objecto de estudo desde há muitos anos na perspectiva da separação cobalto-níquel (Ferreira *et al.*, 2004). Estes dois metais têm propriedades muito semelhantes e estão associados em minérios de metais não-ferrosos, particularmente em sulfuretos ricos em cobre. Assim, é natural que a maior parte do níquel (e do cobalto) produzidos mundialmente sejam sub-produtos das metalurgias de cobre. Com o desenvolvimento da tecnologia de extracção com solventes, a produção destes metais por via hidrometalúrgica foi crescendo de importância.

Considerando apenas os processos de reciclagem de baterias, é possível encontrar vários estudos que revelam que o cobalto pode ser separado do níquel por precipitação selectiva ou por técnicas de extracção com solventes; neste último caso demonstra-se que a separação é bastante eficiente.

A maioria dos estudos revela que o Cyanex 272 é o extractante mais selectivo na extracção do Co relativamente ao Ni (Nogueira, 2001; Ferreira *et al.*, 2004), verificando-se que os valores de $\Delta\text{pH}_{1/2}$ aumentam na seguinte ordem: DEHPA < PC-88A < Cyanex 272 (Zhang *et al.*, 1999).

Souza *et al.*, 2005, estudaram a separação selectiva do Ni, Co e Cd presentes em baterias Ni-Cd, por extracção com solventes. Utilizando uma relação de fases O/A=1/1 e soluções contendo 1g/L de cada um dos metais, foi avaliada a influência do pH na selectividade dos extractantes DEHPA e Cyanex 272. O esquema de separação proposto envolve a utilização do extractante DEHPA (25%v/v), a pH 2.5, para separar o Cd do Ni e Co e, em seguida, o Co é extraído com o Cyanex 272 (15%v/v), a pH 5.5. Utilizando o DEHPA os valores de $\text{pH}_{1/2}$ são 2.1, 3.0 e 3.3, para o Cd, Co e Ni, respectivamente; para o Cyanex 272 obtêm-se valores de 4.4, 4.7 e 6.1, para o Cd, Co e Ni, respectivamente. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Nogueira e Delmas, 1999.

Num outro estudo (Reddy *et al.*, 2005), soluções (pH=1.0) contendo cerca de 21.5 g/L Ni, 0.14 g/L Co e 6.2 g/L Cd foram tratadas por hidrometalurgia, sendo previamente o cádmio separado dos restantes metais, por extracção com solventes, com Cyanex 923 (extractante do grupo dos óxidos de trialkilfosfina). Seguidamente, usando uma relação A/O=1.5/1 e 3 andares em contracorrente (simulação), o Co foi separado do Ni através do extractante 0.03

mol dm⁻³ Cyanex 272. A lavagem da fase orgânica, de modo a remover o Ni co-extraído, foi efectuada com uma solução 0.12 g/L de cloreto de cobalto, seguindo-se a etapa de re-extracção com ácido clorídrico a pH=1.5, na relação O/A=2/1. O esgotado, resultante da segunda extracção, foi contactado com um extractante de características semelhantes ao DEHPA, o TOPS 99. Usando dois andares em contracorrente e uma relação A/O=1/1.25, foi possível recuperar 99.98% de Ni.

Outro processo de tratamento de baterias de Ni-Cd esgotadas, por via hidrometalúrgica, com vista à reciclagem dos metais existentes nos eléctrodos, foi desenvolvido por Nogueira, 2001. Neste trabalho é proposto um diagrama de separação dos metais em solução (80 g/L Ni, 30 g/L Cd e 3 g/L Co), por extracção com solventes, constituído por dois circuitos. O primeiro é o circuito do cádmio onde se extrai este metal, a pH=3.5, com 1 mol dm⁻³ DEHPA e utilizando cinco andares em contra-corrente, obtendo-se uma eficiência superior a 99%. A lavagem da fase orgânica, ou seja a remoção do Ni e Co co-extraídos, é efectuada com uma solução de sulfato de cádmio e a re-extracção do Cd é realizada com uma solução 1 mol dm⁻³ de H₂SO₄.

O segundo circuito é o do cobalto, onde se processa a extracção do Co (eficiência superior a 98%), separando-o do Ni, com o extractante 0.5 mol dm⁻³ Cyanex 272 a pH=5.5 e utilizando três andares em contra-corrente. Na etapa de lavagem é utilizada uma solução de sulfato de cobalto, seguida da re-extracção do Co com uma solução 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ com aproximadamente 95 g/L Co. O processo de separação sugerido neste trabalho permite obter fracções individualizadas dos três metais com elevada pureza, possibilitando a sua comercialização.

Nogueira, Oliveira e Pedrosa, 2009, propõem uma forma de controlar o pH durante a operação de extracção, do Cd e do Co, sem recorrer à adição de agentes alcalinos evitando, desta forma, a acumulação de iões indesejáveis no circuito (e.g. Na⁺, NH₄⁺). A solução proposta consiste no contacto prévio do solvente orgânico com uma solução de níquel a pH controlado, obtendo-se o extractante na forma do seu sal de níquel (operação de condicionamento). Os extractantes condicionados, DEHPA e Cyanex 272, foram utilizados na extracção do Cd e Co, respectivamente, dado a sua afinidade para estes metais. O processo foi desenvolvido para separar o Cd e Co presentes nas soluções de lixiviação das baterias de Ni-Cd.

No primeiro circuito, a partir de soluções contendo 76 g/L Ni, 30 g/L Cd e 2.7 g/L Co e utilizando 1 mol dm⁻³ DEHPA, obteve-se uma fase orgânica carregada com 35 g/L Cd e uma

co-extracção de Ni e Co baixa (< 1 g/L e 0.2 g/L, respectivamente). O segundo circuito envolve a extracção do Co, com 0.5 mol dm^{-3} Cyanex 272, a partir de soluções com 83 g/L Ni, 0.10 g/L Cd e 3 g/L Co, obtendo-se uma orgânica carregada com mais de 6.5 g/L Co.

Relativamente às baterias de Ni-MH além do Co e Ni, as terras raras também apresentam um valor económico considerável.

Barandas *et al.*, 2007, descrevem um processo de recuperação de cobalto existente nas baterias Ni-MH. Após lixiviação, o pH foi ajustado para 7.2 , obtendo-se um precipitado de TR, Fe e Al e uma solução com Mn, Zn, Ni (18.4 ± 1.5 g/L) e Co (1.5 ± 0.4 g/L). Foram testados diferentes extractantes, nomeadamente DEHPA, EHPA (ácido etil-hexil fosfórico) e Cyanex 272, para a separar o Co do Ni, tendo-se obtido melhores eficiências de extracção utilizando o último extractante. Testando diferentes concentrações de Cyanex 272 foi observado que este era mais selectivo para o Co quando se utilizavam concentrações mais diluídas (5% (v/v)); nestas condições obteve-se uma percentagem de extracção da ordem dos 99% . Com concentrações superiores do extractante ocorre co-extracção de Ni. Para separar o lantânio dos restantes metais trivalentes foi adicionado uma solução de oxalato de amónio, após a adição prévia de ácido clorídrico; tendo-se obtido um precipitado de oxalato de lantânio de elevada pureza ($> 98\%$).

Num estudo desenvolvido por Zhang *et al.*, 1999, é proposto um processo de extracção com solventes para a separação das terras raras, com DEHPA 25% (v/v) a pH 2.6 . Após lixiviação (com H_2SO_4) de baterias Ni-MH é obtido um lixiviado com 10.6 g/L Ni, 0.85 g/L Co, 1.70 g/L Fe, 0.36 g/L Zn, 0.21 g/L Al, 0.54 g/L Mn, 3.29 g/L TR. Utilizando uma relação de fases $\text{O/A}=3.2$ e dois andares em contra-corrente as terras raras, o ferro, bem como o alumínio, o manganês e o zinco foram extraídos pelo DEHPA (esgotado com 0.010 g/L Mn, 0.002 g/L Al e 0.042 g/L Zn). O Co e Ni co-extraídos foram removidos através do contacto da fase orgânica com uma solução de ácido sulfúrico 0.15 mol dm^{-3} na relação $\text{O/A}=25/1$ e a re-extracção das terras raras foi possível com uma solução também de ácido sulfúrico mas mais concentrado, 1 mol dm^{-3} . Após re-extracção das TR, segue-se a precipitação com ácido oxálico e calcinação ($850\text{-}900$ °C), obtendo-se uma mistura de TR com aproximadamente 99.8% de pureza.

O Co foi separado do Ni utilizando o extractante Cyanex 272, em querosene, a pH 4.8 . Após remoção do Co, da fase orgânica, com uma solução de sulfato de cobalto, seguiu-se a re-extracção com uma solução de ácido sulfúrico. O cobalto existente no re-extracto, bem como

o níquel presente no esgotado foram precipitados por adição de ácido oxálico (pureza superior a 99.6%).

Efectuando a lixiviação com ácido clorídrico os resultados da extracção com solventes das TR são semelhantes (Zhang *et al.*, 1998).

As terras raras, existentes nas baterias Ni-MH, podem ainda ser precipitadas em meio sulfúrico na forma $\text{NaTR}(\text{SO}_4)_2$ (Pietrelli *et al.*, 2002). Após lixiviação das baterias com $2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, as terras raras foram precipitadas adicionando hidróxido de sódio até um valor de pH inferior a 1.5, de modo a minimizar a precipitação de hidróxido de ferro. Além de não precipitarem 12 a 18% de TR, o precipitado obtido continha as seguintes impurezas: 1.68% Ni, 3.05% Co, 0.29% Mn, 0.71% Zn e 6.90% Fe.

Noutro estudo (Ferreira *et al.*, 2004) também é apresentado um processo para a recuperação dos metais constituintes das baterias esgotadas de Ni-MH. A lixiviação é realizada a quente com ácido clorídrico. Após remoção dos plásticos, por filtração, o ferro é precipitado a pH 3,5 com NH_4OH . Seguidamente é utilizada a cromatografia em coluna, contendo um suporte polimérico no qual é fixado o extractante DEHPA, para separar as terras raras, do níquel e do cobalto. Após eluição, as terras raras são precipitadas com ácido oxálico e calcinadas a 900°C . A separação do Co e do Ni é também efectuada numa coluna mas desta vez, com o extractante Cyanex 272 como fase estacionária, a pH 5.5. A eluição do cobalto é realizada com 1 mol dm^{-3} ácido clorídrico.

Nos processos de reciclagem das baterias de iões Li a recuperação do Co e do Li é de primordial importância, pois para além do primeiro apresentar um valor económico bastante considerável (valor superior aos restantes metais existentes nestas baterias), o Li é um metal utilizado em diferentes tipos de indústria (Xu *et al.*, 2008).

Zhang *et al.*, 1998, recorrem à extracção com solventes para recuperar o Co e o Li existente nas baterias de iões Li. Após lixiviação com ácido clorídrico 4 mol dm^{-3} , a 80°C , a solução (17 g/L Co e 1.7 g/L Li) foi contactada com o extractante 0.90 mol dm^{-3} PC-88A (ácido 2-etilhexil fosfónico ester mono-etilhexílico), a $\text{pH} \approx 6.7$, usando a relação de fases $\text{O/A}=0.85$. A eficiência de extracção do Co foi superior a 99.99% ocorrendo, no entanto, co-extracção de Li (13%). A remoção do Li co-extraído pela fase orgânica foi realizada utilizando uma solução de ácido clorídrico com 30 g/L Co, na relação $\text{O/A}=10/1$. Finalmente, a re-extracção do Co, da fase orgânica, foi possível utilizando uma solução de ácido sulfúrico 2 mol dm^{-3} , na relação

de fases O/A=5/1. Foi obtida uma concentração de 108 g/L Co, no re-extracto. O Li, presente no esgotado, foi precipitado pela adição de carbonato de sódio, à temperatura de 100 °C.

Num outro estudo (Nan, Han e Zuo, 2005), as baterias de iões Li foram tratadas por hidrometalurgia, no entanto a maior parte do Co (97%) foi previamente precipitado por adição de oxalato de amónio e, só depois se procedeu à extracção do restante Co com 1 mol dm⁻³ Cyanex 272 a pH=5.5 e na relação O/A=1/1. O Co foi re-extraído da fase orgânica com 2 mol dm⁻³ H₂SO₄.

O lítio existente no esgotado foi, tal como no estudo anterior, precipitado com carbonato de sódio a 100 °C (80% foi recuperado). Neste trabalho é ainda proposto a utilização dos dois precipitados para produzir LiCoO₂ existente neste tipo de baterias.

Swain *et al.*, 2007, também estudaram a separação do Co e Li utilizando o Cyanex 272 (1.5 mol dm⁻³) em querosene, a partir de soluções contendo 44.72 g/L Co e 5.43 g/L Li, a pH=5.0. Utilizando uma relação de fases O/A=1.6, conseguiu-se uma eficiência de extracção de 85% Co, obtendo-se cargas na fase orgânica de 23.87 g/L Co e 0.59 g/L Li. Aumentando a concentração do extractante, observou-se um aumento do Li co-extraído, bem como da viscosidade da fase orgânica por estar mais carregada com Co. O aumento da viscosidade, fenómeno também referido noutros estudos (Nogueira e Delmas, 1999), origina dificuldades na separação de fases. A utilização de modificadores na fase orgânica poderá trazer alguns benefícios, no entanto, o problema da viscosidade não fica totalmente resolvido e para além disso, provoca uma diminuição da selectividade Co/Ni (Nogueira, 2001).

Com o objectivo de aumentar a eficiência de extracção do Co, o esgotado (6.52 g/L Co e 4.49 g/L Li) foi contactado com 0.5 mol dm⁻³ Cyanex 272, a pH 5.35 e na relação de fases O/A=1/1, obtendo-se uma carga orgânica de 6.5 g/L Co e 0.46 g/L Li.

A remoção do Li co-extraído da fase orgânica foi realizada utilizando uma solução de lavagem de 0.1 mol dm⁻³ Na₂CO₃, na relação de fases O/A=3.8 e em três andares em contracorrente. A recuperação do Co, por re-extracção, usando uma solução de ácido sulfúrico 0.5 mol dm⁻³, completou o processo, obtendo-se uma solução de sulfato de cobalto (99.99% pureza).

Lupi e Pasquali, 2003, utilizaram o extractante Cyanex 272 0.5 mol dm⁻³ para separar o Co do Ni a pH=4.6, permitindo a posterior recuperação deste último metal através de um circuito de electrólise. Na fase orgânica, foi adicionado 4% (v/v) de uma solução 5 mol dm⁻³ KOH, pois

nestas condições os factores de separação, $\beta_{\text{Co/Ni}}$, revelaram ser superiores: $\beta_{\text{Co/Ni}}=2.32$ (sem KOH) e $\beta_{\text{Co/Ni}}=1180.37$ (com 4% KOH 5 mol dm⁻³).

A extracção com solventes permite recuperar os metais das P&A com uma elevada pureza, apresentando vantagens ao nível da poupança energética, das emissões gasosas para o ambiente e da redução de efluentes (Sayilgan *et al.*, 2009; Pietrelli *et al.*, 2002).

4.1. Aspectos Gerais

O presente projecto visa o estudo e desenvolvimento de um processo de reciclagem de misturas de P&A do tipo portátil, por via hidrometalúrgica.

Na Figura 4.1, é apresentado um esquema simplificado da sequência das operações num tratamento por via hidrometalúrgica.

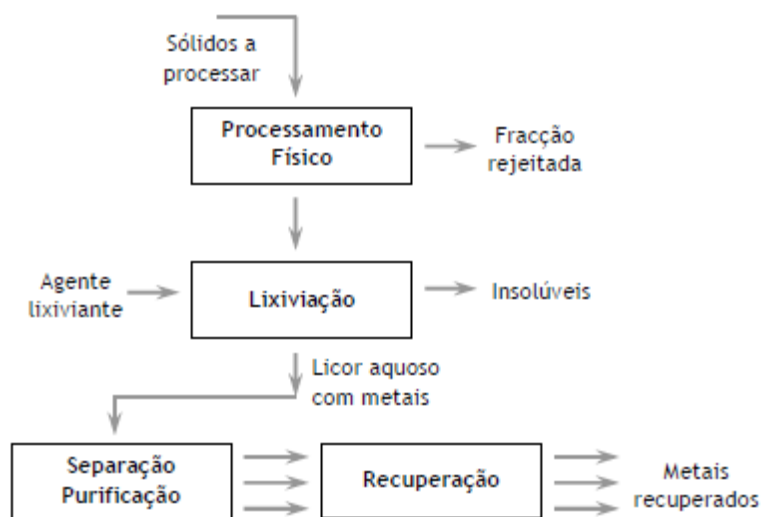


Figura 4.1 - Processamento por via hidrometalúrgica (Nogueira, 2009).

Nestes processos de tratamento, a operação de lixiviação, onde as espécies sólidas portadoras dos metais são transformadas em formas solúveis, pode ser adaptável à alimentação dos sólidos, ao nível das condições operacionais (e.g. concentração do lixiviante, relação líquido/sólido), de forma a adequar o sistema reaccional à composição da alimentação. Os lixiviantes mais usados são soluções de ácidos como o sulfúrico ou o clorídrico. Após solubilização, o licor resultante contendo os metais de interesse é separado dos sólidos residuais, procedendo-se depois à separação dos metais em fase aquosa por operações como a precipitação, a extracção com solventes e a permuta iónica, sendo as correntes do processo geradas, após purificação, submetidas a operações de recuperação como a electrólise (para

produção na forma metálica) ou a precipitação e a cristalização (para produção de compostos metálicos – e.g. sais, óxidos, hidróxidos).

A tecnologia de extracção com solventes desempenha um papel relevante no processo, permitindo a separação dos metais e subsequentemente a produção de compostos metálicos com valor comercial.

Neste trabalho, a extracção com solventes será utilizada para a separação dos metais contidos nos licores de lixiviação de misturas de P&A do tipo portátil. As operações de processamento físico (fragmentação e separação física), bem como de lixiviação não foram objectos de estudo neste trabalho.

Para a concretização dos objectivos propostos foram desenvolvidas as seguintes etapas:

- (a) Avaliação dos fluxos de pilhas no mercado e definição dos respectivos pesos nesse mercado;
- (b) Definição de gamas de composição típicas de soluções aquosas de lixiviação que resultariam do processamento de misturas de pilhas;
- (c) Escolha de uma solução típica a usar como base do trabalho de investigação;
- (d) Avaliação dos extractantes passíveis de utilização para os licores típicos produzidos no processamento das pilhas/baterias;
- (e) Estabelecimento de ordens de extracção para os extractantes seleccionados, em função de parâmetros processuais (e.g o pH para os extractantes acídicos, adequados para a extracção de catiões);
- (f) Avaliação de eficiências e selectividades e “desenho” da sequência de processo separativo;
- (g) Desenvolvimento do processo de separação, passo a passo, incluindo em cada circuito as operações de extracção, lavagem (“*scrubbing*”) e re-extracção (“*stripping*”);
- (h) Proposta de processos em contracorrente, por andares, para a separação dos metais e simulação das composições finais a obter.

No desenvolvimento do processo de extracção, há alguns aspectos que foram ainda equacionados, nomeadamente:

- (a) A possibilidade de processar todas as pilhas num só circuito;

- (b) A possibilidade de estabelecer diferentes linhas de processamento para grupos de pilhas, caso o processamento conjunto seja considerado inadequado, por levar a dificuldades de separação e subsequentemente originar produtos de baixa pureza;
- (c) A possibilidade de poder extrair conjuntamente grupos de metais e proceder posteriormente à sua separação individual (ou não, caso a mistura produzida tenha valor comercial).

Estes aspectos demonstram a necessidade de integração das várias operações do processo, dado que os resultados a obter na separação dos metais podem influenciar profundamente a forma como os materiais serão processados (a montante, no processamento físico e na lixiviação) e também a forma como os produtos finais poderão ser recuperados.

4.2. Situação de Referência para o Processo Separativo

Para desenvolver o processo de separação dos metais é necessário definir o ponto de partida que é a composição dos licores de lixiviação que se pretendem processar. Considerando que neste estudo se pretendem utilizar soluções sintéticas, de forma a avaliar a viabilidade da utilização da tecnologia de extracção com solventes, houve a necessidade de simular licores que fossem o mais representativo possível das soluções reais a obter. Como base desta simulação partiu-se das estimativas dos mercados de pilhas/baterias portáteis existentes no mercado, tal como se apresenta na Tabela 4.1, baseada nas estatísticas do INE/Eurostat e complementados com dados da Ecopilhas (Secção 2.3.1). Apenas se incluem os principais sistemas e excluem-se as pilhas do tipo botão (essencialmente de óxidos de Hg e Ag), por serem facilmente separadas por triagem e processadas em instalações dedicadas a estes tipos de pilhas.

Tabela 4.1 - Mercado de P&A do tipo portátil em Portugal (estimativa Eurostat/Ecopilhas, médias entre 2004 e 2008) - distribuição percentual em peso.

Zn-MnO ₂ (alcalinas)	Zn-MnO ₂ (salinas)	Lítio (primárias)	Ni-Cd	Ni-MH	Iões-Li (secundárias)
65	15	2	2.4	4.6	8

Nota: o balanço para 100 % corresponde a pilhas de outros sistemas.

O passo seguinte consistiu na estimativa da composição química elementar de cada tipo de pilha ou bateria. Com base em toda a informação recolhida, a qual se baseou numa pesquisa bibliográfica (Tabela 2.7) e também em dados gerados pela equipa deste projecto, há vários anos a estudar a composição e reciclagem de P&A, a Tabela 4.2 apresenta uma estimativa das composições médias de cada tipo de pilha/bateria. Realça-se que o único elemento comum a todas é o ferro (dos invólucros) e que se podem distinguir claramente dois grandes grupos: as pilhas ricas em Zn-Mn (alcalinas e salinas) e as pilhas contendo níquel e/ou cobalto (Ni-Cd, Ni-MH e iões Li).

Com base na composição de cada sistema (Tabela 4.2) e ponderando com os pesos do respectivo mercado (Tabela 4.1), é possível estimar uma composição média do fluxo de pilhas a tratar, considerando estas misturadas (Tabela 4.3). Apresenta-se também na mesma tabela o resultado da composição elementar média considerando dois fluxos separados – as pilhas à base de Zn-Mn e as pilhas ricas em Ni-Co.

Tabela 4.2 - Estimativa da composição elementar dos principais tipos de P&A portáteis.

Elemento	Composição Elementar em cada tipo de pilha ou bateria (%)					
	Zn-MnO ₂ (alcalinas)	Zn-MnO ₂ (salinas)	Lítio (primárias)	Ni-Cd	Ni-MH	Iões Li (secundárias)
Zn	20	23	-	-	-	-
Mn	28	22	30	-	1.9	-
Fe	23	20	50	40	25	40
Ni	-	-	-	20	33	-
Cd	-	-	-	15	-	-
Co	-	-	-	1	4	20
TR	-	-	-	-	10	-
Li	-	-	3	-	-	3

TR = terras raras, essencialmente La e Ce, mas também algum Pr e Nd (a mistura das 4 TR é designada de *mishmetal*).

Verifica-se que, quando misturadas - cenário (I) – o teor em metais de valor como o níquel, o cobalto e as terras raras (TR) é bastante reduzido, dado o menor valor percentual das baterias portadoras destes elementos (Ni-Cd, Ni-MH e iões Li) quando comparado com as pilhas de Zn-Mn. Assim, assiste-se a uma diluição muito acentuada destes elementos valiosos pelo facto das pilhas poderem estar misturadas, o que pode resultar em dificuldades processuais na

sua recuperação. Pelo contrário, dividindo as pilhas/baterias em dois fluxos em função dos elementos principais contidos, o teor de Ni, Co e TR no fluxo Ni-Co passa a apresentar valores muito superiores (respectivamente 13, 12 e 3.1% quando comparados com os valores de 2.1, 1.9 e 0.5% na mistura). Conclui-se que a opção de ter duas linhas de tratamento para dois fluxos de pilhas/baterias deve ser considerada no desenvolvimento do processo de reciclagem em estudo.

Tabela 4.3 - Estimativa da composição elementar dos fluxos materiais de pilhas/bateria, considerando a distribuição no mercado, para dois cenários de referência: (I) mistura de todas as pilhas; (II) dois fluxos, um contendo os sistemas ricos em Zn-Mn e outro contendo os sistemas ricos em Ni-Co.

Elemento	Composição (% p)		
	(I) Mistura	(II) Dois Fluxos	
		(II.a) Zn-Mn	(II.b) Ni-Co
Zn	17	20	-
Mn	23	27	0.58
Fe	25	23	35
Ni	2.1	-	13
Cd	0.37	-	2.4
Co	1.9	-	12
TR	0.47	-	3.1
Li	0.31	-	1.6

Com base nas considerações anteriores, importa agora prever a composição das soluções aquosas após a etapa de lixiviação, que servirá de base ao estudo do diagrama de separação por extração com solventes. Considerando a composição dos fluxos em análise (Tabela 4.3) e admitindo determinadas condições operacionais, nomeadamente a relação líquido/sólido (L/S, em L/kg), e com base nos rendimentos de lixiviação, pode determinar-se a composição típica dos licores de lixiviação.

A Tabela 4.4 apresenta essa estimativa, com base no pressuposto de 100% de rendimento para todos os metais e usando várias relações L/S, para os vários cenários em análise. A escolha dos valores de L/S aqui propostos ajusta-se ao objectivo de gerar soluções aquosas com concentrações típicas usadas em hidrometalurgia, podendo obviamente usar-se outros valores consoante a optimização da operação de lixiviação. Os valores aqui apresentados apenas constituem, por isso, uma base de trabalho realista para os estudos iniciais, mas não

correspondem necessariamente às concentrações finais a adoptar no processo de tratamento, que terão que ser optimizadas no conjunto do processo em desenvolvimento.

Ao analisar as concentrações obtidas para o cenário do tratamento da mistura global de pilhas, verifica-se de novo a diluição provocada pelas pilhas Zn-Mn sobre os elementos dos outros sistemas, resultando concentrações muito baixas principalmente nas TR e no lítio (0.3-0.9 g/L e 0.2-0.6 g/L, respectivamente). No caso do segundo cenário, o fluxo Ni-Co (II.b) já apresenta concentrações bastante mais interessantes do ponto de vista processual, sendo agora as concentrações previsíveis em solução para as TR e o lítio de 2-6 g/L e 1-3 g/L, respectivamente. O outro fluxo, Zn-Mn (II.a) apresenta também concentrações dos metais principais bastante elevadas.

Tabela 4.4 - Estimativa das concentrações dos licores de lixiviação para 100% de rendimento e várias relações L/S (em L/kg), para dois cenários de referência: (I) mistura de todas as pilhas; (II) dois fluxos, um contendo os sistemas ricos em Zn-Mn e outro contendo os sistemas ricos em Ni-Co.

Concentrações nos licores de lixiviação (g/L)									
Elemento	(I) Mistura			(II) Dois Fluxos					
				(II.a) Zn-Mn			(II.b) Ni-Co		
	L/S=5	L/S=10	L/S=15	L/S=5	L/S=10	L/S=15	L/S=5	L/S=10	L/S=15
Zn	34	17	11	40	20	13	-	-	-
Mn	46	23	15	54	27	18	1.2	0.58	0.39
Fe	50	25	17	46	23	15	70	35	23
Ni	4.2	2.1	1.4	-	-	-	26	13	8.7
Cd	0.74	0.37	0.25	-	-	-	4.8	2.4	1.6
Co	3.8	1.9	1.3	-	-	-	24	12	8.0
TR	0.94	0.47	0.31	-	-	-	6.2	3.1	2.1
Li	0.62	0.31	0.21	-	-	-	3.2	1.6	1.1

Face ao exposto, vão considerar-se os dois cenários nos estudos iniciais de extracção com solventes, que são a mistura de P&A, designada por solução MIX, e o fluxo de baterias Ni-Cd, Ni-MH e iões Li, designada por Ni-Co. A solução Zn-Mn não será alvo de estudo neste projecto porque corresponde à mistura das pilhas alcalinas e salinas, a qual já foi anteriormente estudada em trabalhos precedentes (FCT ref. POCTI/CTA/46315/2002).

As concentrações escolhidas para os ensaios experimentais são as correspondentes à relação $L/S=10$ L/kg, cujos valores parecem ser razoáveis para uma primeira abordagem dado que, de acordo com os ensaios de lixiviação já realizados a composição das soluções reais a obter no processo otimizado não deverá diferir muito destes valores. De notar ainda que o ferro não será considerado no processo de separação pois admite-se que este elemento deverá obrigatoriamente ser removido das soluções antes das etapas extractivas, dado ser um interferente muito penalizante na extracção com solventes. A solubilização do ferro deverá ser minimizada e a fracção dissolvida deverá ser precipitada como goetite ou jarosite logo após a lixiviação, tal como acontece em muitos processos industriais hidrometalúrgicos.

4.3. Experimentação

4.3.1. Soluções Aquosas

As soluções aquosas foram preparadas dissolvendo os metais em estudo em água desmineralizada, a partir dos respectivos sulfatos metálicos de pureza analítica (R.G., p.a., 99% de pureza mínima) da Reidel-de Haën, nomeadamente,

- $MnSO_4 \cdot H_2O$ – $M = 169.02$ g/mol
- $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ – $M = 256.51$ g/mol
- $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ – $M = 280.99$ g/mol
- $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ – $M = 262.85$ g/mol
- $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – $M = 287.54$ g/mol

No caso do lantânio e do lítio, utilizaram - se os respectivos carbonatos que reagiram com ácido sulfúrico. A utilização do meio sulfato pressupõe que a lixiviação deverá realizar-se com soluções de H_2SO_4 . Contudo, mesmo que se opte por outro meio lixiviante como o ácido clorídrico, a forma como os metais se encontrarão em solução (catiões metálicos) e o comportamento na extracção não será substancialmente diferente; tal verifica-se porque as concentrações de ácidos utilizados na lixiviação são relativamente baixas, pelo que a concentração de cloretos nos licores de lixiviação não será suficiente para induzir a formação de clorocomplexos. Relativamente aos elementos de terras raras, apenas foi utilizado o lantânio para simplificar o estudo, bem como os procedimentos analíticos, pois as diferentes TR apresentam grandes interferências na maior parte dos métodos analíticos usados. No

entanto, esta simplificação não apresenta nenhum inconveniente na perspectiva do desenvolvimento do processo de separação, porque as terras raras mais “pesadas” como o Nd, Pr e Ce são extraídas com maior eficiência que o La (Nogueira, 1991; Delmas *et al.*, 1993). O lantânio representa assim, o elemento de TR potencialmente mais interferente com os outros elementos presentes nas pilhas. Um processo otimizado de extração do La também será eficiente para as outras TR.

No acerto do pH, foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio, preparadas por dissolução de NaOH R.G. 98.5 % min., da Panreac.

Na preparação das soluções ácidas, para os ensaios de re-extração, foi utilizado H₂SO₄ 95-97%, p.a. da Reidel-de Haën.

Nas operações de lavagem utilizaram-se soluções preparadas a partir de reagentes puros de grau analítico.

4.3.2. Solventes

Os extractantes orgânicos utilizados foram o DEHPA e o Cyanex 272 (Figura 4.2), representantes das classes dos ácidos organofosfóricos e organofosfínicos, respectivamente:

- DEHPA – ácido di(2-etilhexil) fosfórico, da Albright and Wilson Americas, M = 322.4 g/mol; pureza: 98% (p/p); densidade (20°C) = 0.977; viscosidade (40°C) = 53 cp; ponto de inflamação: >200°C;
- Cyanex 272 - ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfínico, da Cytec, M = 290 g/mol; pureza: 85% (p/p); densidade (24°C) = 0.92; viscosidade (50°C) = 37 cp; ponto de inflamação: >108°C.

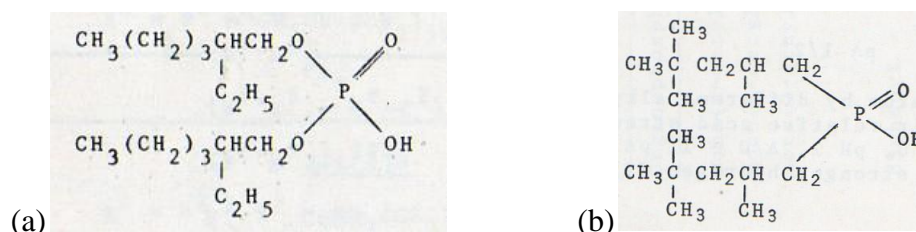


Figura 4.2 - Fórmula de estrutura do DEHPA (a) e do Cyanex 272 (b) (Ritcey e Ashbrook, 1984)

Utilizou-se como diluente da fase orgânica uma fracção do petróleo (n-dodecano, designado de NDD) disponível no laboratório, podendo utilizar-se na prática qualquer diluente do tipo “querosene”. Foi ainda adicionado um modificador, o álcool n-decanol ($C_{10}H_{22}O$; $M = 158.28$ g/mol; $d = 0.83$) que diminui a viscosidade da fase orgânica e melhora a separação de fases. A concentração usada de modificador foi sempre metade da concentração do extractante, expressa em molaridade.

A aferição da concentração dos extractantes foi efectuada por titulação ácido – base. As amostras de solvente a analisar foram colocadas em erlenmeyers, adicionando-se um volume idêntico de uma solução aquosa de etanol, 75 % (v/v). Para conhecer a concentração rigorosa do extractante, esta amostra foi titulada como uma solução padrão de 0.1 mol dm^{-3} NaOH. A fenolftaleína foi o indicador usado para determinar o ponto de equivalência.

4.4. Procedimentos Experimentais

4.4.1. Ensaios de Extração com Controlo de pH

Os ensaios de extração com controlo de pH foram realizados em vasos de vidro cilíndricos de 250 mL, agitados mecanicamente com agitador da marca IKA RW16, provido de haste com duas pás (Figura 4.3).

As fases orgânica e aquosa foram adicionadas na relação de volumes orgânica/aquosa (designada de O/A) desejada, procedendo-se de seguida à agitação a aproximadamente 300 rpm. O pH foi controlado pela adição de gotas de uma solução 4 mol dm^{-3} NaOH à mistura agitada, de forma a mantê-la ao valor pré definido, durante o tempo necessário para se atingir o equilíbrio (aproximadamente 15 a 20 minutos). Foi utilizada a solução de NaOH concentrada para permitir controlar o pH sem alteração significativa do volume de aquosa. No entanto, sempre que tenha ocorrido variação de volume esta foi considerada no cálculo das eficiências.

Após terminada a agitação, procedeu-se à separação das fases por decantação, à amostragem de uma porção de cada uma das fases e à sua filtração para posterior análise. Na filtração, usada para evitar contaminações entre fases, utilizaram-se filtros Whatman N° 52 e 1PS para

as fases aquosa e orgânica, respectivamente. O filtro 1PS é especialmente tratado para ser permeável só à fase orgânica, não sendo molhável pela fase aquosa.

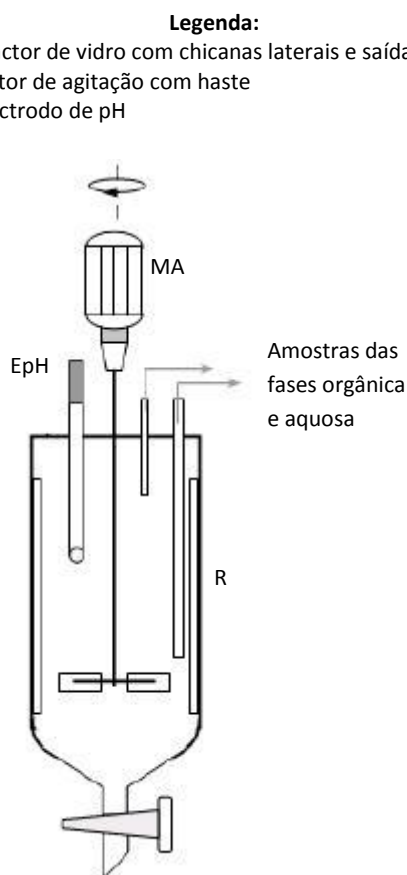


Figura 4.3 - Montagem experimental nos ensaios de extracção com controlo de pH.

4.4.2. Ensaios Sem Controlo de pH (Extracção, Lavagem e Re-extracção)

Nos ensaios onde não foi necessário um controlo contínuo de condições processuais, nomeadamente na extracção sem controlo de pH, na lavagem e na re-extracção, as fases aquosa e orgânica foram contactadas e misturadas em ampolas de decantação agitadas em agitador do tipo orbital da marca Braun Certomat U (Figura 4.4). Após atingir o equilíbrio, a mistura é mantida em repouso, para propiciar a separação completa das duas fases, sendo seguidamente filtradas, com os respectivos filtros, e analisadas.

Todos os ensaios que constam neste trabalho foram realizados à temperatura ambiente, porque este parâmetro não é habitualmente relevante no desempenho da extracção com solventes, pelo que se optou pela condição mais favorável economicamente. A temperatura dos ensaios foi assim a temperatura ambiente no laboratório (17-20°C).



Figura 4.4 - Ensaio de extracção com solventes sem controlo contínuo de condições operacionais, realizados em agitador orbital.

4.5. Análises Químicas

A análise química dos metais nas fases aquosa e orgânica, em todos os ensaios de extracção, lavagem e re-extracção, foram realizadas por espectrometria de absorção atómica, EAA (GBC 906 AA). Nas fases aquosas, as análises foram efectuadas directamente, após as respectivas diluições.

No caso das fases orgânicas utilizou-se um método indirecto, re-extraindo (*stripping analítico*) todos os metais existentes na mesma utilizando ácido sulfúrico 2.5 mol dm^{-3} , e de acordo com o seguinte procedimento:

- Contactou-se 2 mL da fase orgânica com 20 mL de ácido, por duas vezes;
- As soluções aquosas resultantes (re-extractos) foram devidamente filtradas para um balão de 50 mL, tendo-se adicionado água desmineralizada até ao traço de aferição;
- A solução obtida foi seguidamente analisada, após as respectivas diluições, por EAA.

O valor assim obtido foi convertido desta fase para a fase orgânica tendo em consideração a relação de volumes usada. Este método é fiável desde que se garanta que a re-extracção é completa, facto que foi demonstrado em ensaios preliminares onde se verificaram recuperações analíticas de todos os metais superiores a 98%. Nas situações em que a concentração do metal era muito pequena, utilizaram-se maiores volumes de fase orgânica e

menores volumes de ácido sulfúrico, de modo a obter soluções finais com a concentração adequada para análise.

A concentração dos metais na fase orgânica pode também ser calculada por balanço mássico, uma vez que são conhecidas as respectivas concentrações na aquosa final e inicial. Estes balanços permitiram verificar se as concentrações na fase orgânica, pelo método indirecto, são ou não fiáveis.

A espectrometria de absorção atómica não é o método adequado para a determinação dos teores das TR. Como tal, para analisar o lantânio nas fases aquosas e orgânicas, utilizou-se a técnica de Fluorescência de Raios X Dispersiva de Energia (FRX-DE), directamente sobre amostras de fases aquosa e orgânica.

No Anexo I é apresentada uma breve descrição e alguns detalhes sobre as duas técnicas utilizadas.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

E DISCUSSÃO

5.1. Comparação de Extractantes – Eficiência e Selectividade

No início da parte experimental realizaram-se vários ensaios com o objectivo de avaliar as eficiências de extracção dos metais e a selectividade, utilizando dois solventes organofosforados representativos das classes dos ácidos alquilfosfóricos e alquilfosfínicos: o DEHPA e o Cyanex 272, respectivamente.

A eficiência da extracção foi avaliada com base na percentagem de extracção e nos coeficientes de distribuição e a selectividade foi avaliada através dos factores de separação e $pH_{1/2}$.

Nestes ensaios utilizaram-se concentrações de 1 mol dm^{-3} dos extractantes, soluções aquosas contendo 1 g/L de cada metal em estudo (Zn, Mn, Ni, Cd, Co, La e Li, todas na mesma solução) e relações de fase O/A igual a 1, permitindo avaliar a eficiência da extracção em situações onde existe um grande excesso de extractante em relação aos metais. Admitindo a relação molar de 1, 2 ou 3 moles de extractante por mole de metal, para metais mono, bi e trivalentes, respectivamente, na relação de volumes O/A=1, pode concluir-se que nas condições testadas o excesso de extractante foi cerca de 200% (ou seja, o triplo do necessário estequiometricamente). Estes primeiros ensaios permitiram definir uma ordem de grandeza de extracção e iniciar o “desenho” do processo separativo.

Na Figura 5.1 estão representadas as curvas de extracção (em %) em função do pH para os diferentes metais em estudo (Zn, Mn, Ni, Cd, Co, La e Li) e para cada um dos extractantes testados. O DEHPA é um extractante mais eficiente, dado extrair os metais a valores de pH mais baixo que o Cyanex 272.

Facilmente se constata que para o extractante DEHPA a ordem de extracção é $\text{La} > \text{Zn} > \text{Mn} = \text{Cd} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Li}$, enquanto que para o Cyanex 272 a ordem de extracção observada é $\text{Zn} > \text{La} > \text{Mn} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Li}$. Uma das diferenças na ordem de extracção,

utilizando estes dois extractantes, é a aptidão para os metais zinco e lantânio. Verifica-se que o lantânio é preferencialmente extraído ao zinco com o DEHPA, enquanto que com o Cyanex 272 a relação inverte-se, ou seja, o zinco é preferencialmente extraído relativamente ao lantânio. Para os restantes metais a ordem é a mesma.

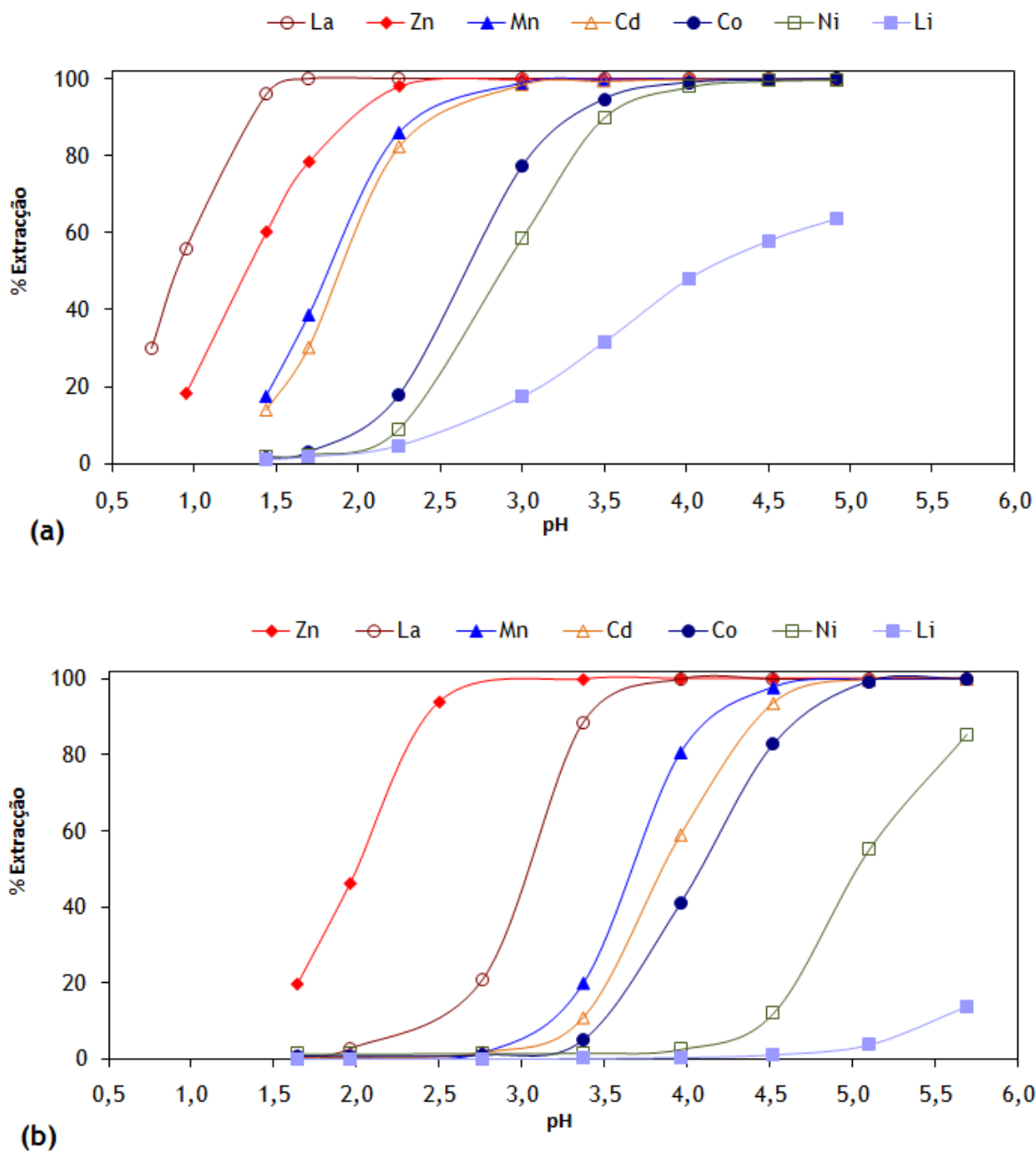


Figura 5.1 - Eficiência de extracção dos diferentes metais em função do pH; (Extractantes : (a) 1 mol dm⁻³ DEHPA (b) 1 mol dm⁻³ Cyanex 272, ambos contendo 0.5 mol dm⁻³ decanol, em NDD; Aquosa inicial com 1 g/L de cada metal; O/A=1).

A proximidade das curvas do Cd e do Mn, usando o DEHPA, permite concluir que este extractante não é selectivo para nenhum destes metais. Usando o extractante Cyanex 272, constata-se que, embora estas duas curvas estejam ligeiramente mais afastadas, estão próximas da curva do Co, ocorrendo co-extracção.

Industrialmente a realização da extracção a valores mais baixos de pH é vantajosa porque permite controlar este parâmetro com menores consumos de neutralizante e com menos riscos de ocorrer precipitação de algum metal por formação do respectivo hidróxido. De acordo com este critério, a utilização do DEHPA parece ser favorável, mas importa também avaliar a selectividade da extracção dos vários metais.

Um dos indicadores da selectividade é o valor de $pH_{1/2}$, ou seja, o pH ao qual a extracção de uma dada espécie é de 50%. A partir das curvas apresentadas na Figura 5.1 estes valores podem ser estimados (Tabela 5.1), constituindo uma indicação do valor de pH a que cada metal pode ser extraído.

Assim os metais podem ser sucessivamente e selectivamente extraídos, em circuitos sequenciais, alterando o pH da solução por neutralização com um agente alcalino. A Figura 5.2 apresenta as diferenças entre valores de $pH_{1/2}$ para metais sucessivos, designada de $\Delta pH_{1/2}$. Para uma separação ser possível, admite-se que estas diferenças sejam superior a ~ 0.2 , sendo contudo preferível ter diferenças superiores a 0.5 unidades de pH (Nogueira, 2001).

Tabela 5.1 - Ordem de extracção definida pelo parâmetro $pH_{1/2}$, em soluções com 1 g/L, com os extractantes 1 mol dm^{-3} DEHPA e 1 mol dm^{-3} Cyanex 272 (ambos contendo 0.5 mol dm^{-3} decanol, em NDD).

Extractante (1 mol dm^{-3})	Valores de $pH_{1/2}$						
	La	Zn	Mn	Cd	Co	Ni	Li
DEHPA	0.9	1.3	1.8	1.9	2.7	2.9	4.1
CYANEX 272	3.0	2.0	3.7	3.9	4.1	5.0	7.9 ^(*)

^(*) valor extrapolado

Pela análise destes dados, constata-se que o DEHPA permite separar o La do Zn a valores relativamente baixos de pH. Após separação do La, para valores superiores é possível extrair o Zn relativamente ao Mn. Quanto à separação Mn/Cd tal não parece viável usando este extractante, porque ambos os metais são extraídos praticamente em simultâneo, podendo

contudo ambos ser separados do Co com relativa facilidade. Já a separação Co/Ni parece difícil com este extractante, e a separação entre o Ni e o Li é expectável ser a mais fácil de realizar, o que se esperaria porque os metais alcalinos são muito pouco extraídos por estes extractantes.

A valores de pH superiores, o Cyanex 272 também permite a separação Zn/La, mas pela ordem inversa (extraíndo o Zn em vez do La). A extracção do La *versus* Mn também se poderá realizar. A separação entre o Mn e do Cd é também complicada, tal como acontece com o DEHPA, parecendo que a extracção conjunta destes metais será mais apropriada, podendo depois estudar-se a sua posterior separação por outro processo.

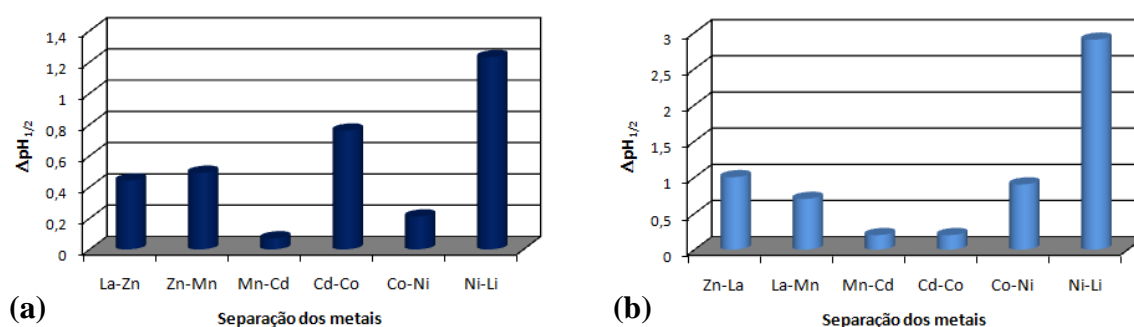


Figura 5.2 - Selectividade na separação dos metais através do parâmetro $\Delta pH_{1/2}$, para misturas binárias, usando os extractantes (a) 1 mol dm^{-3} DEHPA e (b) 1 mol dm^{-3} Cyanex 272 (ambos contendo 0.5 mol dm^{-3} decanol, em NND)

Com o Cyanex 272, a separação Cd/Co também aparenta ser difícil, mas o separação Co/Ni apresenta-se com elevados índices de selectividade, ao contrário do observado com o DEHPA. Finalmente, a separação entre o Ni e o Li será também fácil, tal como acontece com o DEHPA.

Quando comparados os dois extractantes, verifica-se que o Cyanex 272 só apresenta vantagens claras na separação Co/Ni, podendo também ser considerado caso a extracção do zinco relativamente às terras raras seja por qualquer razão vantajosa.

Um outro parâmetro para avaliar a selectividade foi o factor de separação, β . Nas Figuras 5.3 e 5.4, estão apresentados os valores destes factores para os diferentes pares e para ambos os extractantes. Para valores de pH próximos de 2.0 a separação do La dos outros metais é bastante eficiente, prevalecendo, portanto, a extracção deste metal. Consta-se, no entanto, que a selectividade diminui com o aumento do pH.

O factor de separação do par Mn/Cd permite reforçar a dificuldade, já mencionada anteriormente, em separar o Mn do Cd, tal como acontece com o par Co e Ni.

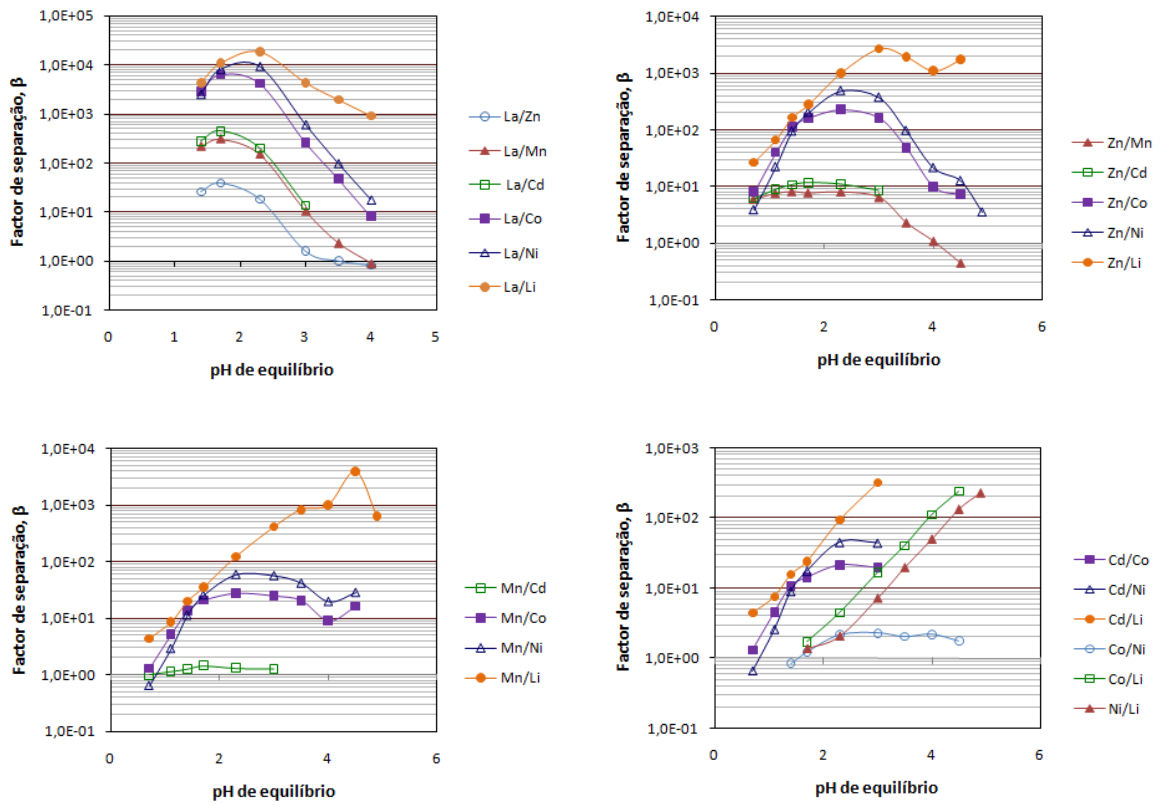


Figura 5.3 - Factores de separação em função do pH para o extractante 1 mol dm^{-3} DEHPA para soluções contendo 1 g/L de cada metal; $O/A=1/1$.

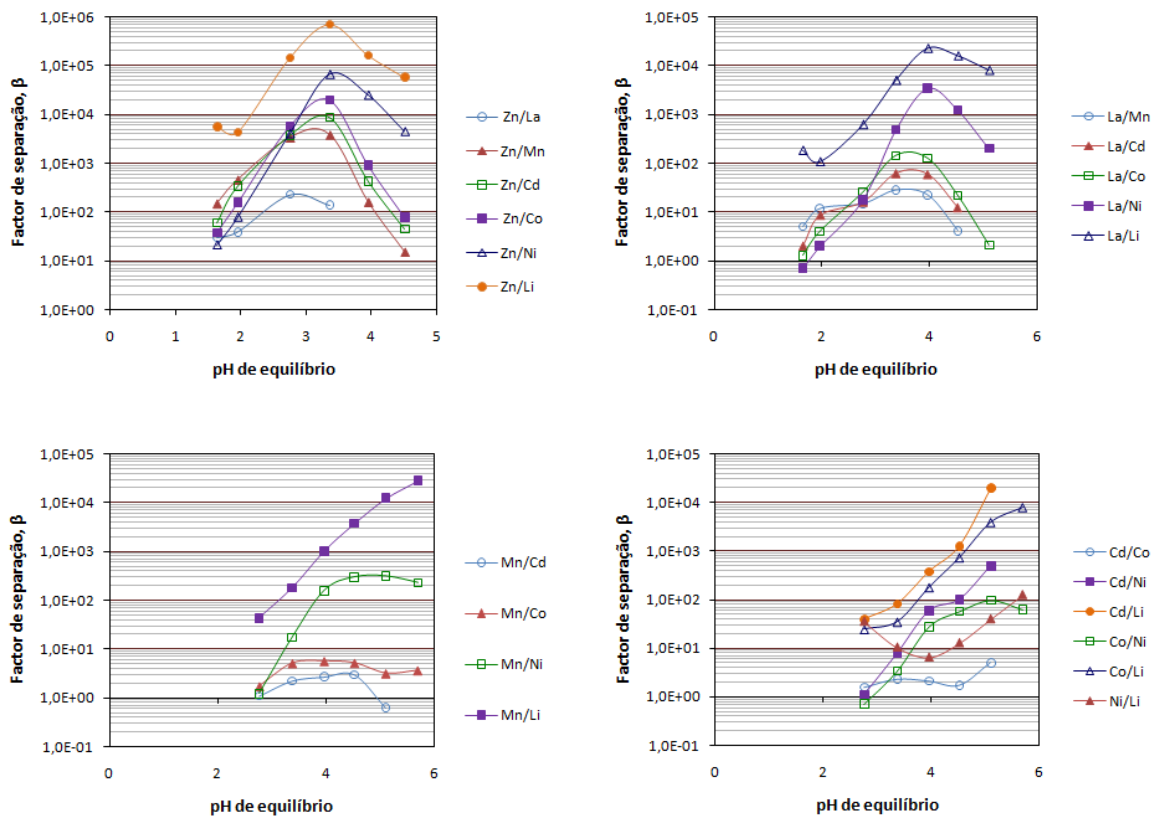


Figura 5.4 - Factores de separação em função do pH para o extractante 1 mol dm^{-3} Cyanex 272 para soluções contendo 1 g/L de cada metal; $O/A=1/1$.

Utilizando o extractante Cyanex 272 as curvas obtidas estão deslocadas para a direita do gráfico (Figura 5.4), ou seja, para valores maiores de pH.

A selectividade do Cyanex 272 na separação do zinco dos outros metais é eficiente para valores de pH superiores aos obtidos com o extractante DEHPA.

O factor de separação $\beta_{Mn/Cd}$ é baixo o que significa que a selectividade do Cyanex 272 na separação destes dois metais é reduzida, confirmando-se o referido anteriormente aquando da análise da Figura 5.1. A selectividade deste extractante na separação do Co e do Ni é elevada, comparativamente ao DEHPA.

A Figura 5.5 apresenta um diagrama da possível sequência dos vários circuitos do processo de separação, com base nos resultados obtidos nesta primeira fase de investigação. Este diagrama é apenas indicativo, só válido para as condições de concentração dos metais consideradas (1 g/L). Os valores de pH apresentados são as médias entre os correspondentes $pH_{1/2}$ (atrás determinados) dos dois metais a separar, representando um valor indicativo do pH optimizado a que cada circuito poderia operar.

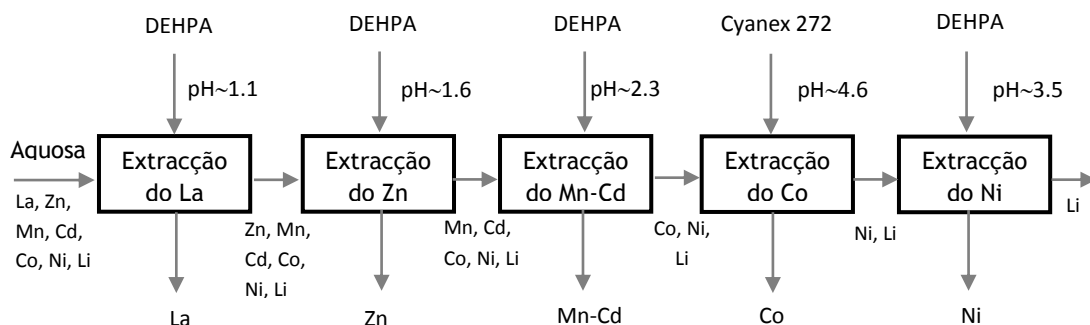


Figura 5.5 - Diagrama sequencial de separação dos metais por extracção com solventes em soluções diluídas dos metais (1 g/L cada) – resultados preliminares indicativos.

O coeficiente de distribuição, D , pode também ser utilizado para definir a eficiência de extracção de uma determinada espécie.

A representação de $\log D$ em função do pH (Figura 5.6), permite evidenciar linearidade, tal como previsto na equação (3.6). O declive das várias rectas deverá ser igual ao parâmetro n , correspondente ao número de iões H^+ libertados pelo extractante, ou seja, a carga do ião metálico.

Os valores obtidos para o DEHPA, à excepção do lítio, variam entre 1.5 e 1.8 e para o Cyanex 272 variam entre 1.7 e 2.1. A recta do lítio apresenta um declive de 0.8 e 0.9,

respectivamente, para o DEHPA e Cyanex 272, enquanto que para o La o declive é aproximadamente 2.4 nos ensaios com o DEHPA e 1.8 com o Cyanex 272. O valor teoricamente previsível para os diferentes metais, à excepção do lantânio e do lítio, seria de 2. Este afastamento do valor teórico pode ser explicado pela incorporação de iões OH^- no complexo metálico na fase orgânica ou formação de hidroxocomplexos, devido à adição de hidróxido de sódio durante os ensaios (Nogueira, 2001).

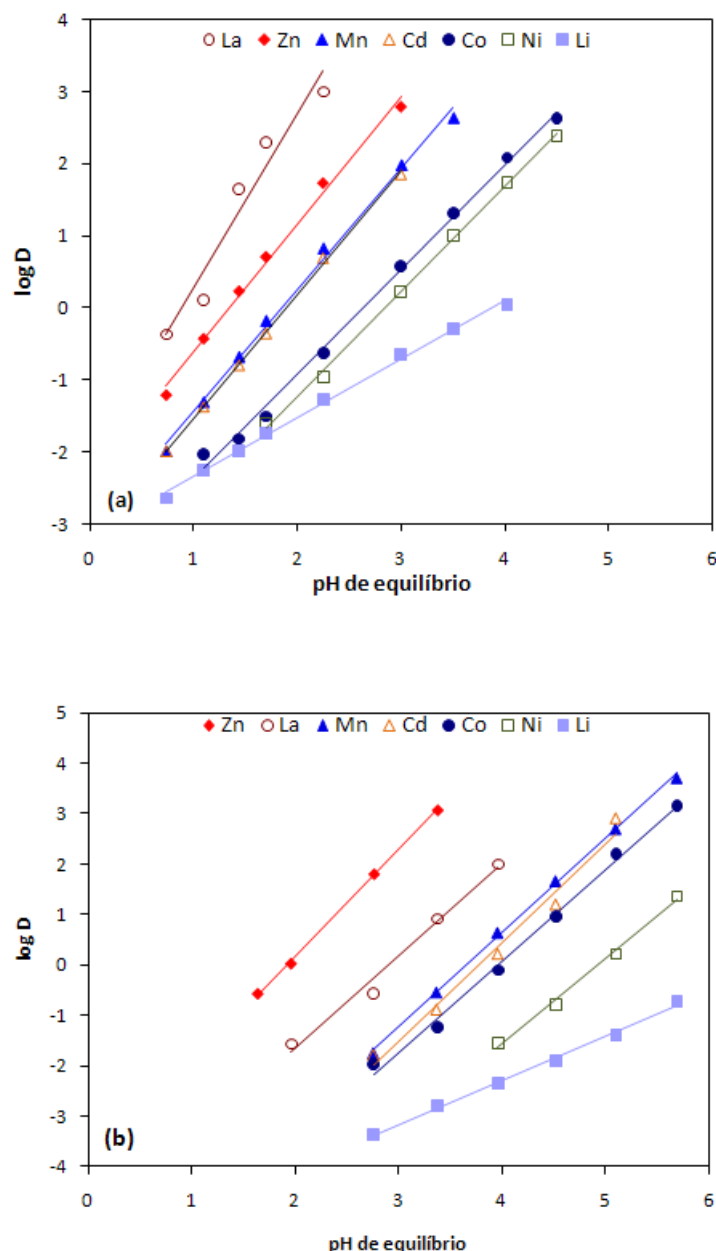


Figura 5.6 - Coeficientes de distribuição dos diferentes metais em função do pH; condições: aquosa inicial com 1 g/L de cada metal; extractantes: 1 mol dm^{-3} DEHPA (a) e 1 mol dm^{-3} Cyanex 272 (b).

Estes primeiros ensaios constituem uma primeira abordagem da possibilidade de separação dos metais em estudo por extracção com solventes e dos circuitos possíveis que podem constituir o processo separativo. Contudo, estes estudos foram realizados com concentrações idênticas (e baixas) dos metais, pelo que foi necessário avaliar o processo de separação usando as concentrações previstas dos metais nas soluções reais a processar, a fim de avaliar o comportamento quando as proporções dos metais são diferentes, de forma a validar as eficiências de extracção até agora obtidas.

5.2. Extracção em Soluções com Composição Semelhante às Soluções Reais

No prosseguimento dos trabalhos de investigação, realizaram-se experiências usando soluções com composição aproximada ao que será expectável obter no licor de lixiviação.

Avaliaram-se dois cenários, um correspondente à mistura global de pilhas e outro correspondente à hipótese de existência de duas linhas de tratamento (fluxos Ni-Co e Zn-Mn), tal como proposto na secção 4.2.

5.2.1. Mistura Global de Pilhas – Fluxo MIX

No caso de se processar a solução de lixiviação resultante da mistura global de pilhas (fluxo designado por “MIX”), consideraram-se as concentrações previstas na Tabela 4.4 para o caso intermédio, tendo resultado após preparação experimental nos valores 17.6 g/L Zn, 21.4 g/L Mn, 1.9 g/L Ni, 0.33 g/L Cd, 1.7 g/L Co, 0.52 g/L La e 0.36 g/L Li, próximos dos valores esperados à saída da operação de lixiviação.

Foram realizados estudos de extracção com o solvente DEHPA, a diferentes concentrações (1.0, 0.5, 0.3 e 0.1 mol dm⁻³) e a dois valores iniciais de pH (1.5 e 2.0). Nestas condições pretendeu-se essencialmente avaliar a extracção dos dois primeiros metais, o lantânio e o zinco e a contaminação induzida pelos restantes. Optou-se pela utilização de uma relação O/A baixa (nomeadamente 1/10) para gerar fases orgânicas o mais concentradas possível (próximas do grau de saturação em cada condição ensaiada).

Assim, para cada concentração de extractante, efectuaram-se dois contactos sucessivos (Figura 5.7): primeiro contacto da fase orgânica livre com a fase aquosa, na relação de

volumes das fases O/A, de 1/10, seguido de um novo contacto da fase orgânica, já carregada, com uma fase aquosa fresca, também na relação O/A=1/10.

Desta forma, consegue-se obter uma composição final dessa fase semelhante ao que se obteria num processo extractivo por andares. Ao se carregar a fase orgânica com elevados teores metálicos, favorece-se também a selectividade para os metais com maior afinidade, em detrimento dos restantes.

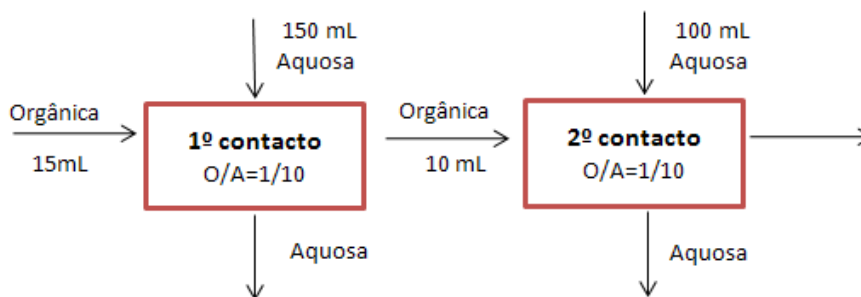


Figura 5.7 - Contactos sucessivos da mesma fase orgânica com fase aquosa fresca.

As concentrações finais obtidas na fase orgânica são apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Concentrações de equilíbrio na fase orgânica após dois contactos sucessivos com fase aquosa fresca, na relação O/A=1/10.

pH inicial	[DEHPA] mol dm ⁻³	pH de equilíbrio	Concentrações na fase orgânica após o 2º contacto (g/L)						
			La	Zn	Mn	Cd	Co	Ni	Li
2.0	1.0	1.87	0.26	19	0.66	0.009	0.013	0.015	0.0003
	0.5	1.93	0.16	8.3	0.23	0.006	0.010	0.014	0.0002
	0.3	1.96	0.15	5.2	0.10	0.004	0.009	0.013	0.0002
	0.1	1.98	0.071	1.5	0.019	0.004	0.009	0.013	0.0001
1.5	0.5	1.48	0.16	5.2	0.26	0.006	0.009	0.013	0.0003
	0.3	1.48	0.17	3.0	0.11	0.004	0.009	0.013	0.0002
	0.1	1.48	0.059	0.79	0.017	0.004	0.009	0.013	0.0001

É notório o elevado teor de zinco (5.2 e 19 g/L para as concentrações mais elevadas de extractante e para cada valor de pH) quando comparado com o teor de lantânio (no máximo 0.26 g/L), sendo revelador da dificuldade ou mesmo da impossibilidade de separar eficientemente estes dois metais. De facto, apesar do La ser, em princípio, preferencialmente

extraído ao Zn, as elevadas concentrações em solução do último quando comparado com o primeiro (recorde-se, 17.6 g/L Zn e 0.52 g/L La na solução aquosa inicial) provocam uma certa inversão na eficiência de extracção destes dois metais, dado que os fenómenos em causa são equilíbrios químicos de distribuição entre duas fases e são por isso dependentes das concentrações vigentes.

Nos dois contactos, a maior parte da extracção ocorreu no primeiro (ver Figura 5.8) o que demonstra que a fase orgânica obtida deve encontrar-se bastante carregada, próxima da saturação, não sendo de prever variações significativas na sua concentração nem na selectividade entre metais ao efectuarem-se mais contactos. No caso do Zn, atinge-se, no 1º contacto, uma concentração de 15 g/L na fase orgânica e 19 g/L no 2º contacto, a pH=2 e concentração 1 mol dm⁻³ de DEHPA. A percentagem de extracção, após segundo contacto, é aproximadamente igual a 11%, para o Zn, e 5% para o La, confirmando-se que nestas condições o extractante tem maior afinidade para o primeiro metal.

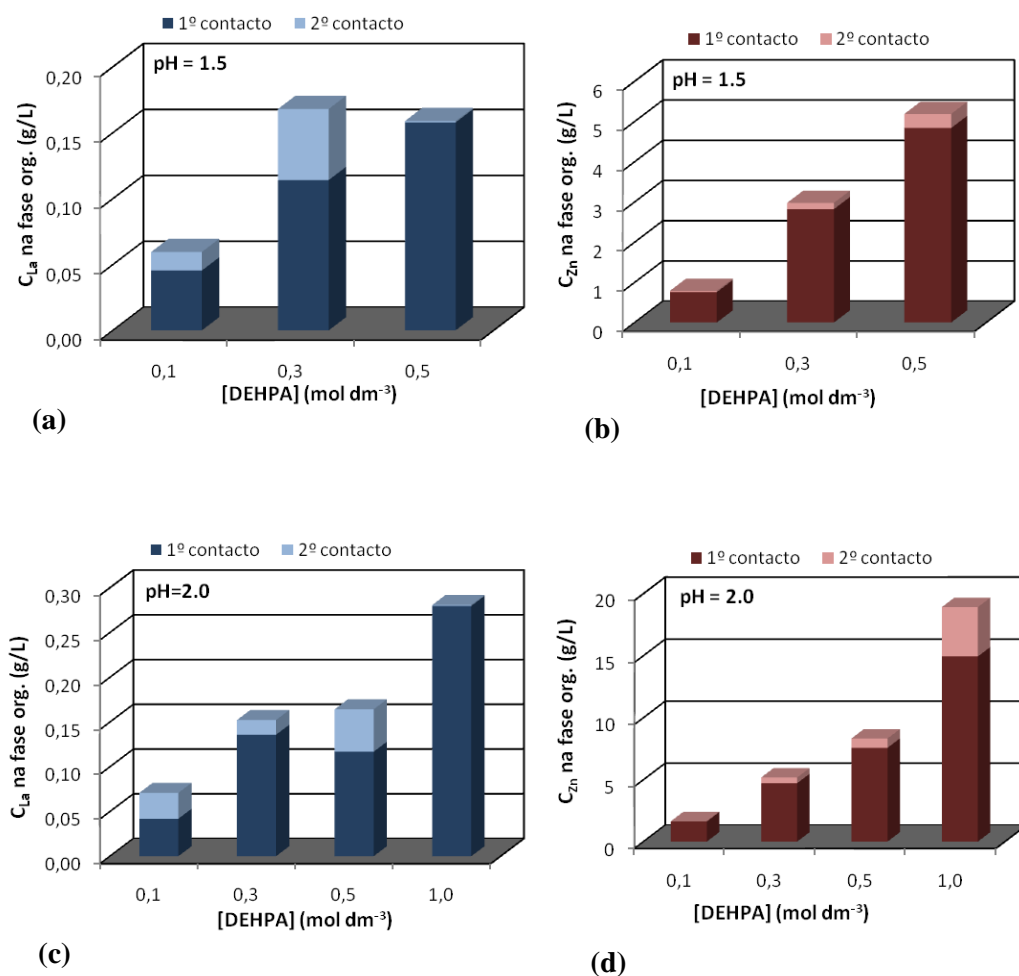


Figura 5.8 - Concentrações nas fases orgânicas obtidas nos dois contactos, a pH=1.5 para (a) La e (b) Zn, e a pH=2.0 para (c) La e (d) (Zn), para o fluxo MIX.

Relativamente aos restantes metais, verifica-se que existe também alguma contaminação com Mn (eficiência de extracção é de 0.3% para pH=2 e 1 mol dm⁻³ DEHPA) e vestígios dos restantes metais na fase orgânica (no máximo, 15 mg/L). O grau de saturação para o Mn, Ni, Cd, Co e Li, foi atingido no primeiro contacto, não se verificando alterações das concentrações após o segundo.

Para quantificar a selectividade na extracção dos vários metais, procedeu-se à determinação dos factores de separação (β) (Figura 5.9).

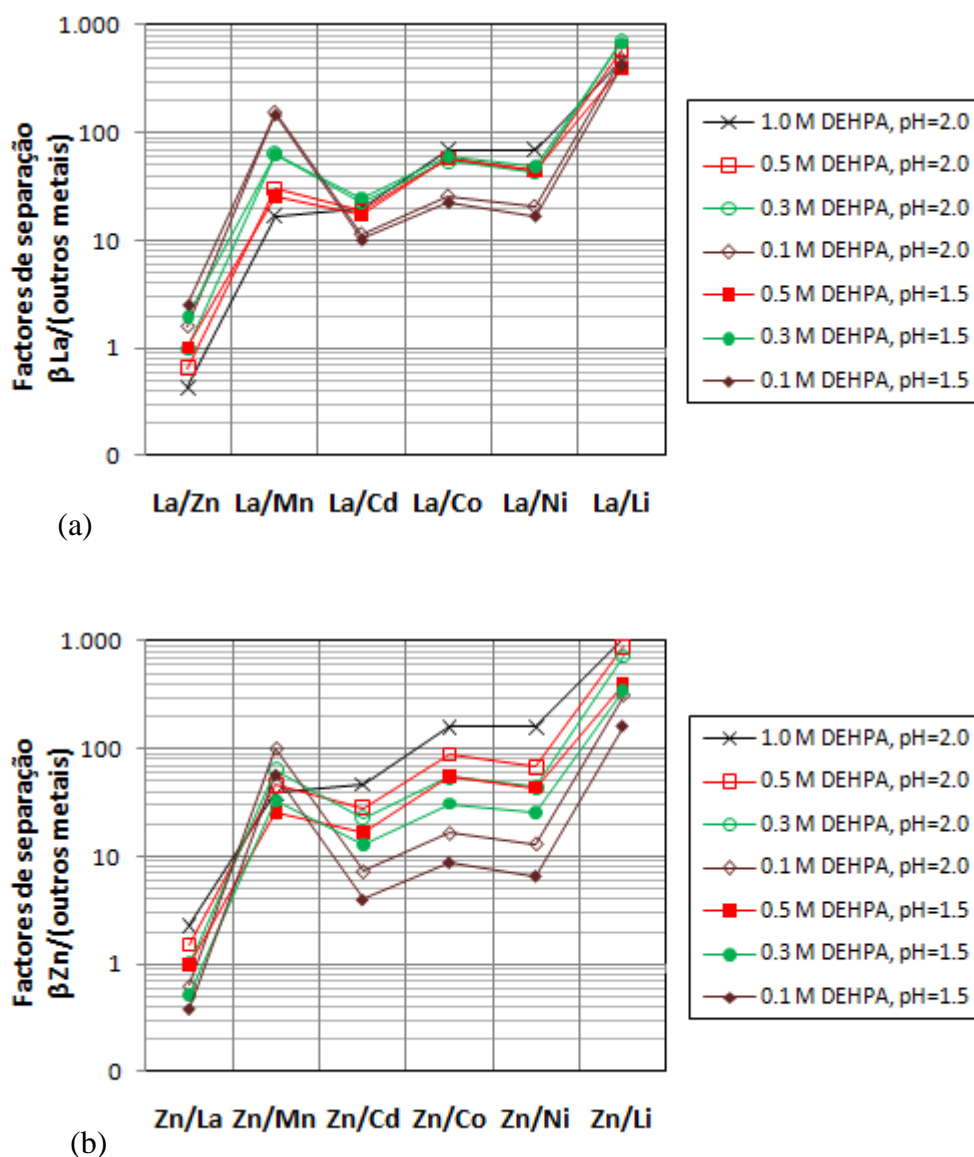


Figura 5.9 - Factores de separação (a) do La e (b) do Zn, relativamente aos restantes metais, em soluções de mistura global de pilhas (MIX).

Os valores de β para o par La/Zn são próximos de 1, demonstrativos da proximidade das afinidades destes dois elementos para o DEHPA, nas condições em análise. Genericamente

observa-se, nos gráficos (a) e (b), que os andamentos e ordens de grandeza dos valores de β para o La e para o Zn, em relação aos outros metais, não são muito diferentes.

Pode afirmar-se que a extracção do La tem uma ligeira vantagem sobre o Zn, em termos relativos, às menores concentrações de extractante e menores pH, sendo o Zn mais extraído nas condições opostas. No que concerne aos outros metais, a selectividade tanto do La como do Zn é geralmente muito elevada, atingindo valores maiores para as maiores concentrações de extractante, sendo o pH menos influente. Os factores de separação do La para os outros metais são sempre superiores a 10, podendo chegar quase ao milhar para o caso do lítio. No caso do Zn, os resultados são algo semelhantes.

Os resultados obtidos até ao momento permitem concluir que a fase orgânica está concentrada em zinco e pouco em lantânio, evidenciando-se a inibição da selectividade do La pela contaminação do Zn.

Torna-se difícil antever uma separação eficiente entre o La e o Zn por extracção com solventes, considerando a composição das soluções aquosas a processar, que contêm uma concentração de Zn cerca de 30 vezes superior ao La. O processamento da mistura de todas as pilhas origina assim, uma diluição das terras raras nos metais predominantes (Zn e Mn), o que dificulta fortemente a sua posterior separação e recuperação.

5.2.2. Baterias Ricas em Cobalto e Níquel – Fluxo Ni-Co

Na última secção, considerou-se que todas as P&A sofreriam o processo de lixiviação em conjunto. Como alternativa a este processo, admite-se a existência de dois grandes grupos: as pilhas primárias (Fluxo Zn-Mn) e as secundárias (Fluxo Ni-Co). Realizou-se o estudo da separação dos metais correspondentes ao último fluxo, de forma a avaliar a viabilidade técnica desta alternativa. Os metais à saída da operação da lixiviação seriam os mesmos, à excepção do zinco que estaria ausente. O manganês encontrar-se-ia em pequena percentagem devido à existência das pilhas Ni-MH.

A solução aquosa de partida para os ensaios experimentais foi preparada com base na situação intermédia proposta na Tabela 4.4 para este fluxo, resultando em 3.1 g/L La, 0.56 g/L Mn, 2.0 g/L Cd, 11.2 g/L Co, 13 g/L Ni e 1.8 g/L Li. O procedimento experimental foi semelhante ao anterior, testando-se neste caso apenas três concentrações do extractante DEHPA (1.0, 0.7 e 0.5 mol dm⁻³) e os mesmos dois valores iniciais de pH (1.5 e 2.0). Optou-se também, por usar

uma relação de fases O/A baixa, para permitir obter uma fase orgânica muito carregada, pelas razões já anteriormente invocadas. Procedeu-se igualmente a dois contactos sucessivos da mesma fase orgânica com fase aquosa fresca.

Pela análise da Tabela 5.3, as concentrações em lantânio na fase orgânica são muito superiores às obtidas no caso anterior, pelo facto do lantânio inicial ser também superior, mas principalmente pela ausência do elemento interferente zinco. A concentração de La atingiu cerca de 14 g/L nas condições mais favoráveis (maiores valores de pH e de concentração de extractante) após o segundo contacto. O maior contaminante do lantânio é o cádmio (concentrações entre 0.06 e 0.24 g/L, conforme as condições), seguindo-se o Mn e o Co, sendo as concentrações do Ni e do Li as menores.

Tal como no estudo anterior, foi no 1º contacto onde ocorreu a maior parte da carga do extractante (Figura 5.10), admitindo-se assim os valores finais obtidos como uma estimativa próxima da carga máxima do solvente. É de salientar ainda, que a concentração de cada metal na fase orgânica é maior quando é considerada a solução com um pH inicial 2.0.

Tabela 5.3 - Concentrações de equilíbrio na fase orgânica após dois contactos sucessivos com fase aquosa fresca, na relação O/A=1/17, para o fluxo Ni-Co.

pH inicial	[DEHPA] mol dm ⁻³	pH de equilíbrio	Concentrações na fase orgânica após o 2º contacto (g/L)					
			La	Mn	Cd	Co	Ni	Li
2.0	1.0	1.9	13.6	0.094	0.24	0.072	0.039	0.015
	0.7	1.9	9.0	0.051	0.15	0.040	0.026	0.010
	0.5	1.9	5.5	0.034	0.10	0.025	0.020	0.007
1.5	1.0	1.6	6.0	0.056	0.17	0.044	0.030	0.015
	0.7	1.5	3.8	0.035	0.10	0.025	0.021	0.009
	0.5	1.5	2.0	0.022	0.06	0.017	0.016	0.006

A avaliação da selectividade na extracção do lantânio relativamente aos outros metais foi de novo realizada através do factor de separação (β) tal como se observa na Figura 5.11. Os valores são todos relativamente elevados, sendo sempre superiores a pH 2.0 e não se observam diferenças significativas para as três concentrações de extractante testadas. A pH 2.0 foram obtidos valores de β de 33-45 para os pares La/Cd e La/Mn, de 600-800 para o par

La/Li, de cerca de 900 para o par La/Co e superior a 1200 para o par La/Ni. A selectividade na extracção do lantânio nestas condições fica assim demonstrada, pois o factor de separação é sempre superior a 1.

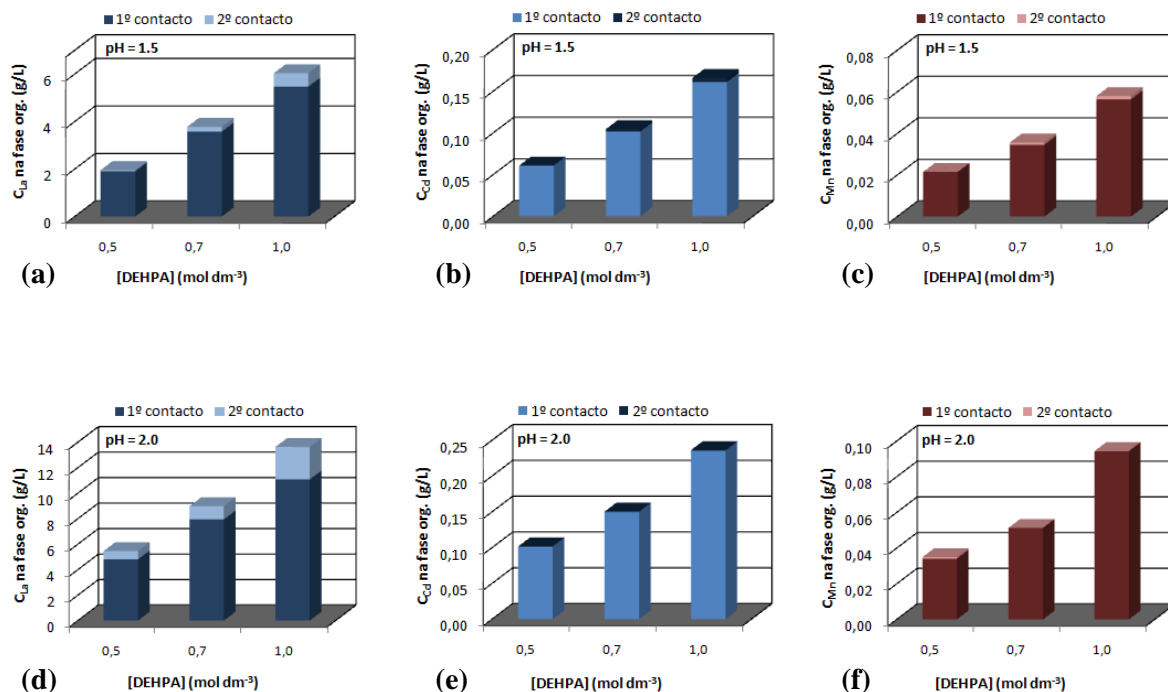


Figura 5.10 - Concentrações nas fases orgânicas obtidas nos dois contactos, a pH=1.5 para (a) La, (b) Cd e (c) Mn, e a pH=2.0 para (d) La, (e) Cd e (f) Mn, considerando o fluxo Ni-Co.

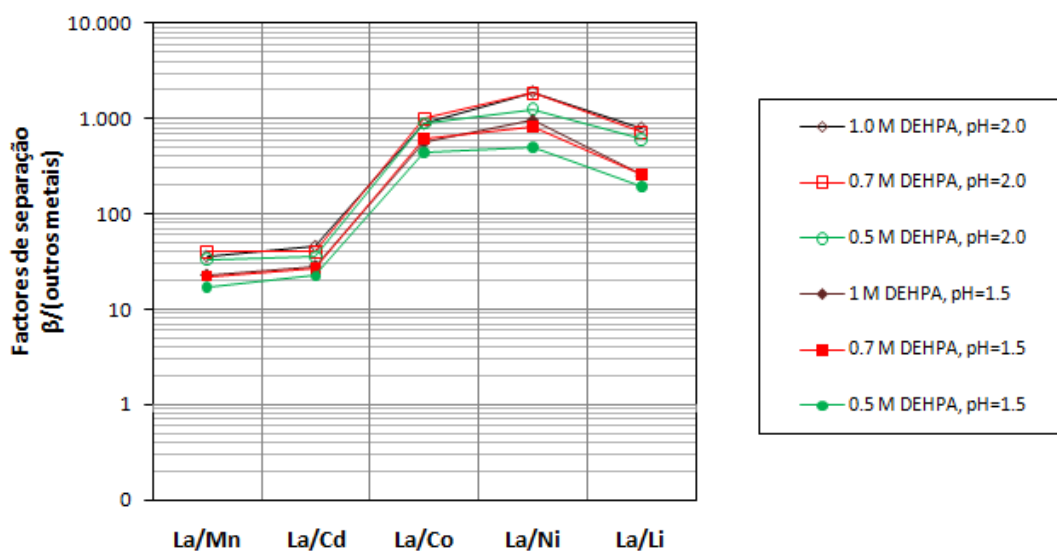


Figura 5.11 - Factores de separação do La, relativamente aos restantes metais, em soluções do fluxo Ni-Co.

Foram ainda determinados outros parâmetros de selectividade para a extracção do lantânio, nomeadamente: (a) a razão entre a concentração de La e a soma das concentrações dos outros metais, na fase orgânica, exprimindo um factor de selectividade global; (b) a razão entre a concentração de La e a soma das concentrações de todos os metais incluindo o próprio La, na fase orgânica, representa um indicador da pureza em La desta fase, em fracção mássica. No cálculo destas razões usaram-se sempre concentrações em g/L. Os resultados obtidos (Figura 5.12) reforçam as conclusões anteriores, verificando-se maior selectividade ao maior valor de pH e maior pureza em La na fase orgânica nessas mesmas condições, pois as fracções mássicas de La obtidas foram aproximadamente de 0.95 a pH 1.5 e de 0.97 a pH 2.0.

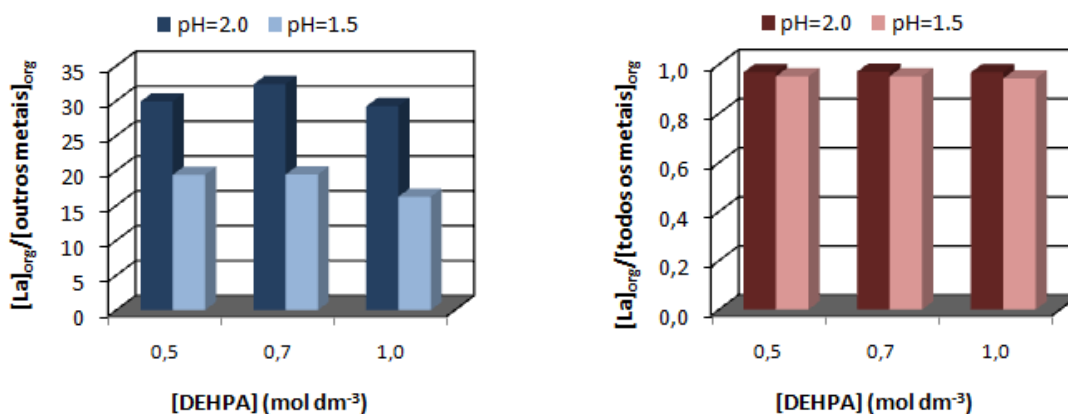


Figura 5.12 - Selectividade do La relativamente aos outros metais, expressa pelas razões de concentração (em g/L) na fase orgânica.

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a opção de considerar o fluxo Ni-Co conduz a bons resultados na separação dos metais, particularmente do lantânio no primeiro circuito extractivo. É possível concluir também, que o extractante DEHPA tem maior afinidade para o metal lantânio. A maior selectividade foi observada ao maior valor de pH (2.0) e a utilização da maior concentração de DEHPA ($1\ mol\ dm^{-3}$) resulta em maiores cargas na fase orgânica sem perda de selectividade. Estas condições foram assim as adoptadas no desenvolvimento do circuito de extracção do lantânio, que se apresenta de seguida.

5.3. Circuito de Separação do Lantânio no Fluxo Ni-Co

Na sequência dos resultados obtidos anteriormente, o processo de separação dos metais por extracção com solventes vai ser concebido em circuitos sucessivos, dos quais o primeiro será

a separação e recuperação do lantânio, que nesta fase do trabalho de investigação representa o grupo de elementos das terras raras. Os passos desta investigação envolverão o desenvolvimento da operação de extracção, da lavagem da fase orgânica e da re-extracção.

Em cada uma destas operações foram determinadas as respectivas isotérmicas de equilíbrio que permitem conhecer, em determinadas condições, a composição das fases orgânica e aquosa em equilíbrio. A utilização destes dados possibilitará a determinação dos andares necessários para a separação pretendida.

5.3.1. Extracção do Lantânio

Isotérmicas de equilíbrio de extracção do lantânio

A isotérmica de extracção para o lantânio foi determinada utilizando a solução aquosa Ni-Co, a pH inicial igual a 2.0, e o extractante 1 mol dm^{-3} DEHPA, como fase orgânica. Os vários pontos da curva de equilíbrio foram obtidos através de contactos entre as duas fases, aquosa e orgânica, utilizando as relações O/A de 2/1, 1/1, 1/2, 1/5, 1/15 e 1/20. As concentrações de equilíbrio obtidas são apresentadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Concentrações de equilíbrio na extracção do lantânio e dos outros metais. Condições: 1 mol dm^{-3} DEHPA e pH inicial de 2.0.

O/A	pH de equilíbrio	Concentrações na fase aquosa (g/L)						Concentrações na fase orgânica (g/L)					
		La	Mn	Cd	Ni	Co	Li	La	Mn	Cd	Ni	Co	Li
(Inicial)	2.0	3.1	0.56	2.01	12.9	11.2	1.77	-	-	-	-	-	-
2/1	1.49	0.29	0.40	1.60	12.8	11.0	1.73	1.36	0.081	0.21	0.043	0.089	0.020
1/1	1.57	0.54	0.46	1.76	12.8	11.1	1.75	2.46	0.10	0.25	0.044	0.095	0.020
1/2	1.64	1.00	0.50	1.88	12.9	11.1	1.76	3.85	0.11	0.27	0.045	0.099	0.020
1/5	1.73	1.54	0.54	1.96	12.9	11.2	1.77	7.91	0.11	0.26	0.044	0.101	0.017
1/15	1.80	2.32	0.55	2.00	12.9	11.2	1.77	11.1	0.095	0.24	0.042	0.075	0.018
1/20	1.89	2.93	0.56	2.01	12.9	11.2	1.77	13.6	0.094	0.24	0.039	0.072	0.015

A isotérmica de extracção do lantânio é apresentada na Figura 5.13. A curva de equilíbrio apresenta uma tendência crescente e quase linear, sendo a concentração mais elevada na fase orgânica de aproximadamente 14 g/L , enquanto que 0.3 g/L é o mínimo valor obtido na fase aquosa. A forma da curva evidencia uma certa dificuldade em esgotar a solução aquosa em lantânio, porque o declive inicial não é muito elevado.

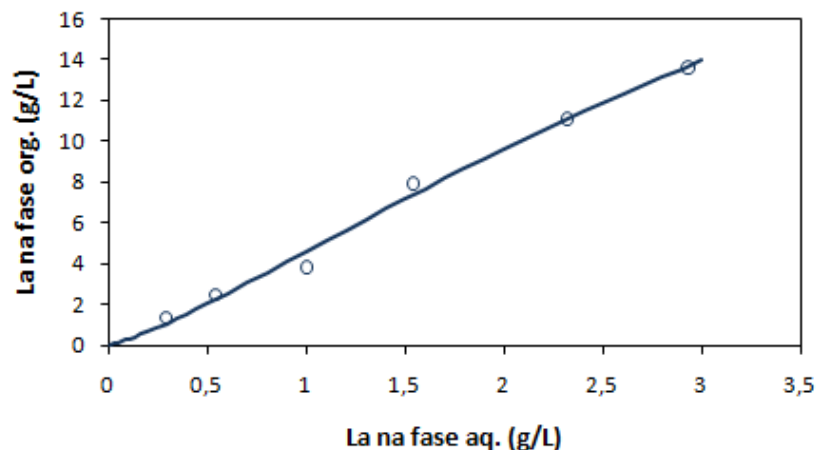


Figura 5.13 - Isotérmica de equilíbrio de extração do lantânio com 1 mol dm^{-3} DEHPA, a partir de uma solução do fluxo Ni-Co a $\text{pH}=2.0$ e com 3.1 g/L La .

Tal é explicado pelo decréscimo do valor de pH nos pontos iniciais ($\sim 1.5-1.6$) quando comparados com os valores do topo da curva ($\sim 1.7-1.9$) que são mais próximos do valor do pH inicial. Este tipo de comportamento é típico das curvas de equilíbrio sem controlo do pH . Contudo julga-se ser possível operar a separação deste metal nas condições testadas e que poderão ser atingidas recuperações aceitáveis, sem recurso a nenhum neutralizante para aumentar o pH , o que implicaria custos acrescidos.

Comportamento dos outros metais

O comportamento dos outros metais nestes ensaios evidencia uma elevada selectividade do extractante para o lantânio, dado que as concentrações dos restantes metais obtidas na fase orgânica foram sempre muito baixas e pouco dependentes da relação O/A. As curvas de equilíbrio para os dois principais contaminantes, o Mn e o Cd, são representadas na Figura 5.14. Em ambas as curvas é atingido um valor máximo na fase orgânica, havendo depois um ligeiro decréscimo das concentrações nesta fase com o aumento da concentração na fase aquosa. Este comportamento deve-se ao efeito do aumento da selectividade do extractante quando este se encontra mais carregado. Os últimos pontos destas duas curvas correspondem à situação em que a fase orgânica está mais carregada com o metal com maior afinidade, o lantânio, pelo que a co-extração dos restantes metais é inibida, verificando-se um decréscimo nas respectivas concentrações.

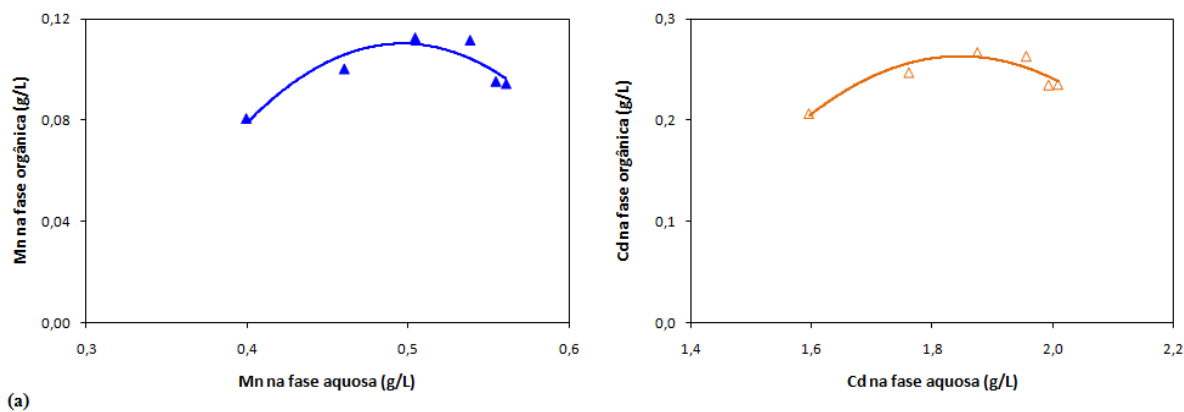


Figura 5.14 - Isotérmicas de equilíbrio de extração do (a) Mn e do (b) Cd com 1 mol dm^{-3} DEHPA, a partir de uma solução aquosa do fluxo Ni-Co, a pH 2.0.

A composição de equilíbrio dos metais contaminantes está, deste modo, condicionada pelo concentração do lantânio, situação também ilustrada na Figura 5.15, onde se representa a relação entre as concentrações dos metais contaminantes e do lantânio na fase orgânica. Estas correlações gráficas permitem estimar, para uma determinada concentração de lantânio na fase orgânica, a contaminação dos diferentes metais na mesma fase.

Pode genericamente afirmar-se que para uma gama de concentrações de lantânio entre 1 e 14 g/L na fase orgânica, as concentrações dos outros metais na mesma fase serão bastante baixas e pouco dependentes da carga em La, estimando-se em 200-270 mg/L para o Cd, 80-110 mg/L para o Mn, 70-100 mg/L para o Co, 40-45 mg/L para o Ni e 15-20 mg/L para o Li.

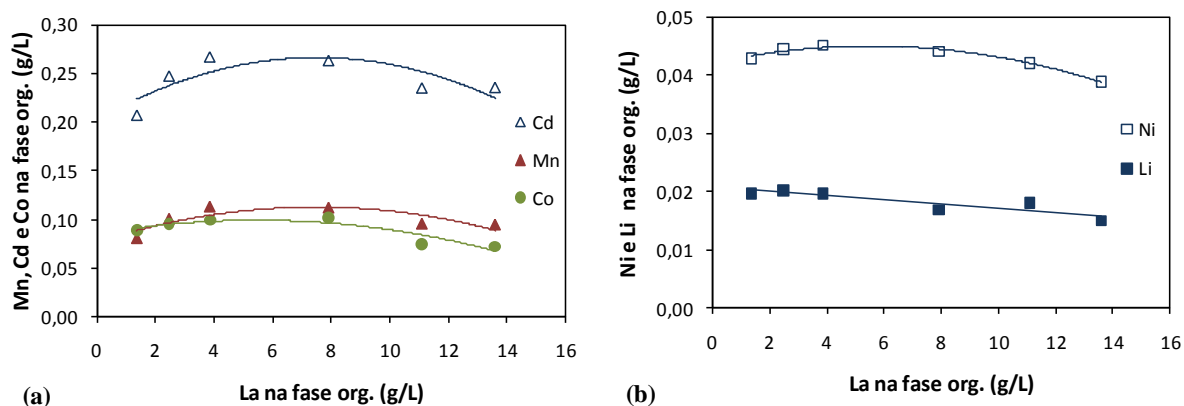


Figura 5.15 - Correlações entre as concentrações dos diferentes metais na fase orgânica e a concentração do lantânio na mesma fase, no equilíbrio de extração da solução aquosa do fluxo Ni-Co a pH 2.0 com 1 mol dm^{-3} DEHPA: (a) Mn, Cd e Co; (b) Ni e Li.

Simulação da operação de extracção em contracorrente

Na concepção da operação de extracção procedeu-se seguidamente à simulação de um processo multi-estágios em contracorrente, com os seguintes objectivos:

- Obter a máxima eficiência de extracção, ou seja, um esgotado com a mínima concentração em lantânio;
- Obter uma fase orgânica o mais carregada possível em lantânio, para que o processo de extracção funcione simultaneamente como etapa de concentração facilitando deste modo, a sua posterior recuperação com os mínimos custos.

Recorrendo a um programa iterativo utilizando uma folha de cálculo Excel, é possível simular o processo de extracção do metal lantânio em contínuo e contracorrente. Na Figura 5.16 é apresentado o resultado desta simulação (concentrações de equilíbrio do La por andares) utilizando cinco andares em contracorrente.

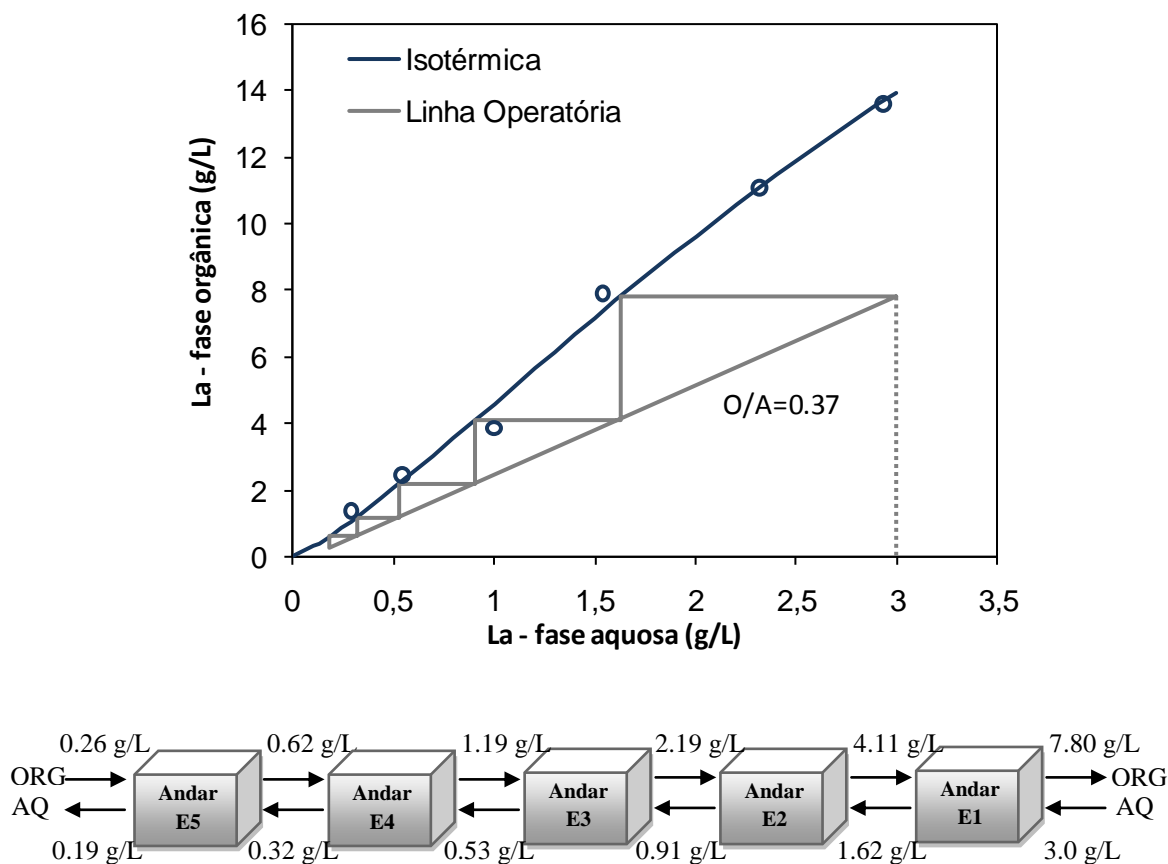


Figura 5.16 - Simulação da extracção do lantânio em contracorrente com 1 mol dm^{-3} DEHPA, utilizando cinco andares e uma solução aquosa inicial contendo 3.0 g/L La.

Partindo de uma solução aquosa de alimentação contendo 3.0 g/L de lantânio a pH 2.0, uma fase orgânica com um valor residual de 0.26 g/L La (valor no final da etapa de re-extracção) e utilizando a relação de caudais O/A de 0.37, obtém-se um esgotado aquoso com 0.19 g/L de La (recuperação de 94 %) e uma concentração de 7.8 g/L de La na fase orgânica.

Embora este último valor esteja abaixo da carga máxima do extractante (aproximadamente 13.6 g/L La – Tabela 5.4), a utilização de maiores cargas teria consequências negativas ao nível da pureza do esgotado, pelo que o valor adoptado pode considerar-se como o óptimo para se atingir um compromisso entre uma boa eficiência extractiva e uma concentração na fase orgânica suficientemente elevada. A utilização de um maior número de andares também não conduziria a melhorias significativas. Caso seja pretendido um esgotado com maior pureza, o último andar poderá ser realizado a um valor superior de pH, por neutralização com uma base; esta sugestão não foi considerada neste estudo.

A co-extracção dos metais secundários pode ser estimada a partir das correlações da Figura 5.15. Assim, para uma concentração de 7.8 g/L de La na fase orgânica, estima-se que a contaminação desta corrente seja aproximadamente de 0.26 g/L Cd, 0.11 g/L Mn, 0.10 g/L Co, 0.044 g/L Ni, e 0.018 g/L Li.

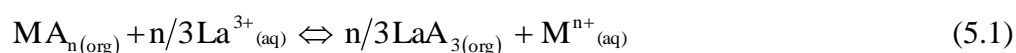
Uma vez que a fase orgânica contém elementos contaminantes, ela deverá ser purificada numa etapa de lavagem, antes de recuperar o lantânio por re-extracção.

5.3.2. Lavagem da Fase Orgânica Carregada

Após a definição das condições de extracção do lantânio, procedeu-se ao estudo da lavagem da fase orgânica de forma a purificá-la, ou seja, remover os vários metais contaminantes: Cd, Mn, Co, Ni e Li.

Neste estudo, foi testado o processo de lavagem da fase orgânica, utilizando uma solução aquosa contendo lantânio.

Uma vez que o extractante DEHPA tem maior afinidade pelo lantânio, será previsível que ocorra a seguinte reacção de troca iónica:



onde M = Mn, Cd, Co, Ni e Li.

De acordo com este equilíbrio químico, utilizando uma solução aquosa concentrada em lantânio, o sistema deslocar-se-á no sentido directo, removendo os metais contaminantes da fase orgânica por troca iónica com o lantânio.

Considerando os valores dos contaminantes na fase orgânica, apresentados na simulação da operação de extracção e de acordo com a relação estequiométrica da equação (5.1) seria necessário 5.4×10^{-4} mol/L La (0.75 g/L) para remover os metais co-extraídos da fase orgânica por troca iónica com o lantânio. Admitindo, como primeira aproximação, uma relação de fases (O/A) na lavagem entre 5 e 10, a concentração de La necessária na fase aquosa seria de 3.7 g/L e 7.5 g/L, respectivamente. De acordo com estes dados, optou-se por preparar uma solução de La com uma concentração intermédia, 5g/L. Após lavagem, a solução poderá ser adicionada ao circuito de extracção, sem alterar substancialmente a concentração de lantânio.

Preparação da fase orgânica carregada

Uma vez que os ensaios não são realizados em contracorrente, foi necessário realizar um contacto simples para carregar a fase orgânica com concentrações próximas das que são esperadas obter no final da operação de extracção em contracorrente, tal como previsto na secção anterior (com 7.8 g/L de La e os restantes contaminantes). Assim, na preparação da fase orgânica carregada efectuou-se um contacto de extracção entre o solvente 1 mol dm^{-3} DEHPA e a solução aquosa de alimentação inicial Ni-Co a pH 2.0 (Figura 5.17), utilizando uma relação de fases O/A=0.19, tal como se ilustra na Figura 5.18.

As concentrações obtidas, na fase orgânica, foram 8.0 g/L La, 297 mg/L Cd, 118 mg/L Mn, 95 mg/L Co, 48 mg/L Ni e 18 mg/L Li, todas muito próximas do valor estimado que se obteria no final de um processo real de extracção em contracorrente.



Figura 5.17 - Preparação da fase orgânica: agitação e decantação das duas fases (O/A=0.19).

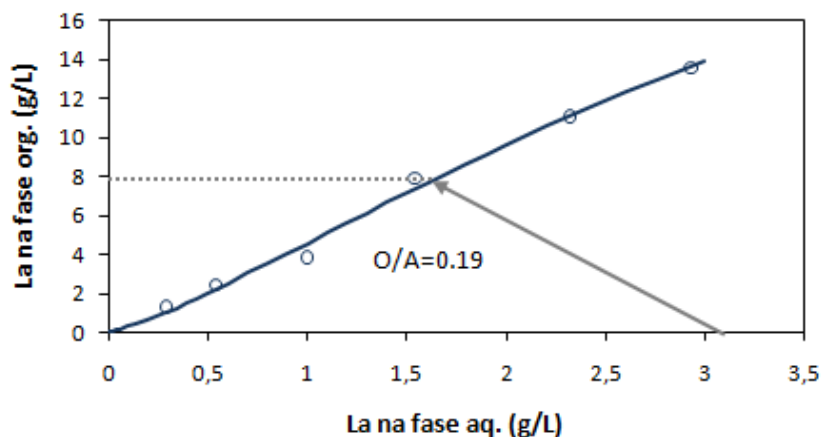


Figura 5.18 - Carga da fase orgânica (1 mol dm^{-3} DEHPA) com 7.8 g/L , num contacto simples.

Isotérmicas de lavagem da fase orgânica

Após carregar a fase orgânica e respectiva filtração, procedeu-se ao processo de lavagem. Nesta etapa efectuaram-se vários contactos, a diferentes valores de O/A (2/1, 3/1, 5/1 e 10/1), entre a fase orgânica carregada e a solução aquosa de lavagem de sulfato de lantânio.

Foram testadas duas soluções aquosas, uma contendo aproximadamente 5 g/L La e pH 2.0, e outra com a mesma concentração de La mas mais ácida, pH 1.5.

Nos resultados obtidos, apresentados na Tabela 5.5, constata-se que a remoção dos elementos Co, Ni e Li é bastante eficiente (sempre acima dos 60% podendo ser superior a 90%), mesmo usando volumes de fase aquosa muito baixos, ou seja, relações O/A elevados.

Quanto ao Cd e Mn, a lavagem é menos eficiente, dependendo da relação de fases usada e do pH. Para estes metais, os rendimentos de lavagem são superiores a pH 1.5, chegando a cerca de 90% nas condições mais favoráveis de O/A.

As isotérmicas de lavagem dos vários metais, a pH 1.5 e 2.0, são apresentadas na Figura 5.19. Verifica-se que as curvas a pH 1.5 são mais favoráveis que a pH 2.0; a pH=1.5 há menor tendência dos metais para permanecerem na fase orgânica, aumentando assim a eficiência de lavagem dos contaminantes.

Tabela 5.5 - Lavagem da fase orgânica (1 mol dm⁻³ DEHPA) com soluções contendo 5 g/L La a pH 2.0 e 1.5: concentrações de equilíbrio na fase orgânica e eficiências de lavagem.

Solução de lavagem e O/A	pH equilíbrio	Concentrações na fase orgânica						Eficiência de lavagem (%)				
		La (g/L)	Contaminantes (mg/L)					Mn	Cd	Co	Ni	Li
			Mn	Cd	Co	Ni	Li					
(inicial)	-	8.0	118	297	95	48	18	-	-	-	-	-
5 g/L La, pH 2.0												
10/1	1.84	8.4	105	228	31	18	2.8	11	23	68	62	84
5/1	1.69	9.3	77	176	18	15	1.0	34	41	81	69	94
3/1	1.58	9.8	41	107	14	15	0.5	65	64	85	69	97
2/1	1.58	10.1	29	66	12	14	0.3	75	78	87	70	98
5 g/L La, pH 1.5												
10/1	1.40	8.5	87	203	21	15	1.7	26	32	78	69	91
5/1	1.43	8.7	41	114	15	13	0.6	65	62	84	73	97
3/1	1.40	9.1	27	71	13	13	0.3	77	76	86	73	98
2/1	1.42	9.6	19	40	13	13	0.3	84	87	86	73	98
3/1 ^(*)	1.40	9.4	15	34	10	13	0.3	87	89	90	72	99

^(*)Ponto extra obtido após 2 contactos sucessivos da fase orgânica, na relação O/A=3/1, com fase aquosa de lavagem fresca.

Os metais que originam a maior contaminação são o Cd e o Mn, verificando-se mesmo a pH 2.0 uma diminuição nas curvas de lavagem às mais altas concentrações (últimos dois pontos: relação de fase O/A de 5/1 e 10/1), o que é revelador de uma certa dificuldade em obter elevadas eficiências de lavagem. Este comportamento está relacionado com o pH que, tal como anteriormente referido, é um factor que exerce uma grande influência nos processos de extracção e lavagem.

A forma descendente das curvas (Figura 5.19) é explicável se observarmos os valores de pH de equilíbrio (Tabela 5.5) que são diferentes nos vários pontos das curvas: valores mais elevados (~1.8) nas concentrações mais altas (maior O/A) e valores menores (~1.6) nas concentrações mais baixas.

Como a acidez promove a remoção dos metais da fase orgânica, é natural que o processo de lavagem seja inibido e a sua eficiência diminua nos pontos da curva de maior concentração, onde o pH resultante foi superior.

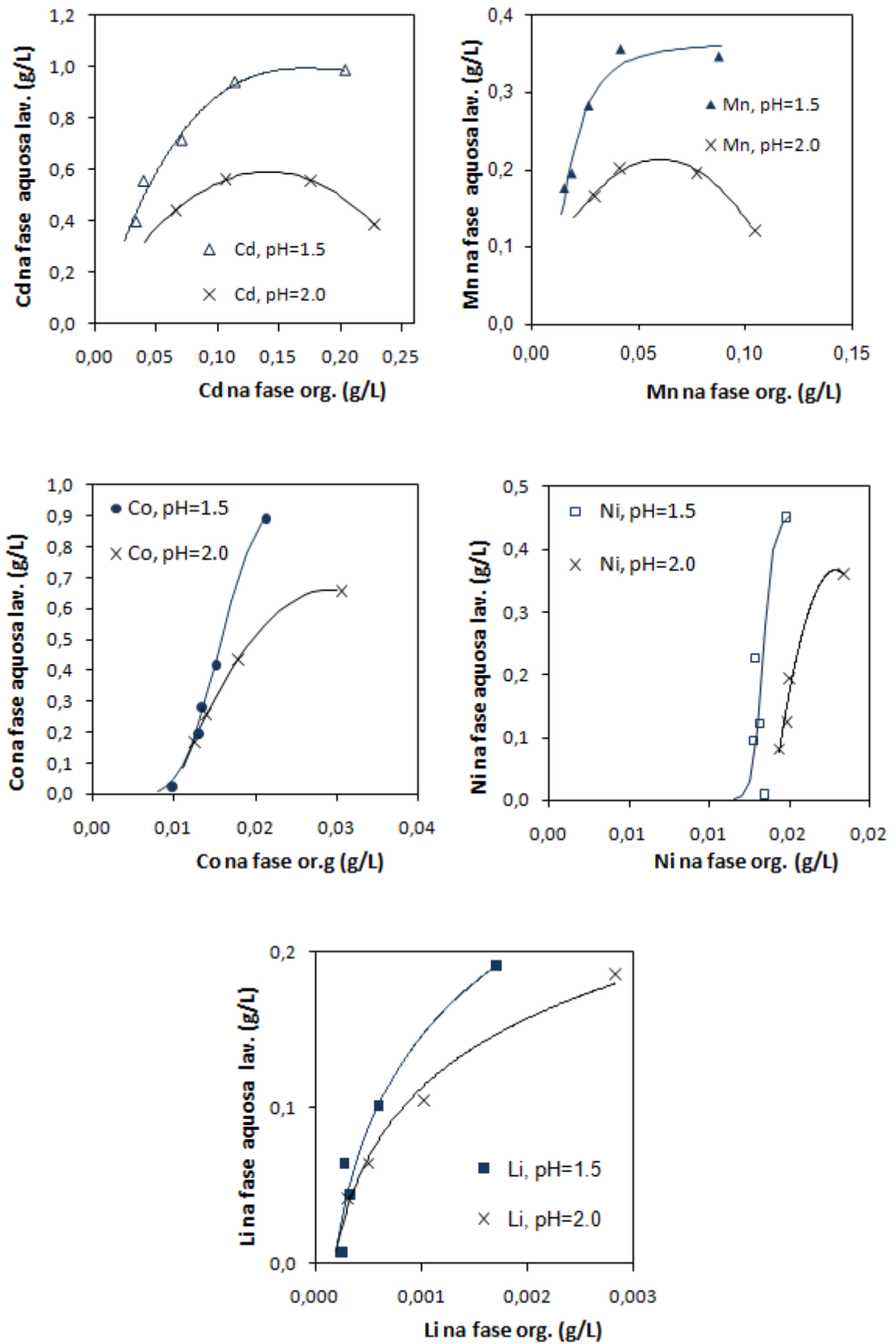


Figura 5.19 - Isotérmicas de equilíbrio de lavagem da fase orgânica (1 mol dm^{-3} DEHPA) carregada com 8.0 g/L La, 118 mg/L Mn, 297 mg/L Cd, 95 mg/L Co, 48 mg/L Ni, 18 mg/L Li, com soluções aquosas contendo 5 g/L La e $\text{pH}=1.5$ ou 2.0 .

Este fenómeno não é observado para os outros metais, porque os seus teores são muito menores. Recorde-se que, nas curvas de extracção, Figura 5.1 (a), a percentagem de extracção do Cd e Mn, a um pH próximo de 1.84 (pH equilíbrio para O/A=10), ronda os 40%, enquanto que para os restantes metais (Co, Ni, Li) a percentagem é inferior a 10%, ou seja, se os metais são mais facilmente extraídos, a um determinado pH, eles serão mais dificilmente “lavados”.

Relativamente ao elemento principal, o lantânio, a sua concentração na fase orgânica aumenta, à medida que a relação de fases O/A diminui (Tabela 5.5), pelo que, associado ao facto dos contaminantes diminuírem, torna esta fase ainda mais pura. O aumento da concentração é, contudo, superior ao previsível por simples troca iónica com os metais contaminantes (equação (5.1)) o que revela que, nas condições experimentais da lavagem, este elemento comporta-se como na operação de extracção, ou seja, está a ser extraído da fase aquosa pelo extractante, segundo a equação (3.3), havendo libertação de iões H^+ para a solução.

Este fenómeno é visível na Figura 5.20, onde se constata que o número de moles de La gastos na lavagem é superior ao número de moles de La previsto estequiométricamente pela equação química (5.1) de lavagem.

A distribuição de equilíbrio do lantânio na operação de lavagem é assim passível de ser representada por uma isotérmica de extracção, tal como se ilustrará no ponto seguinte.

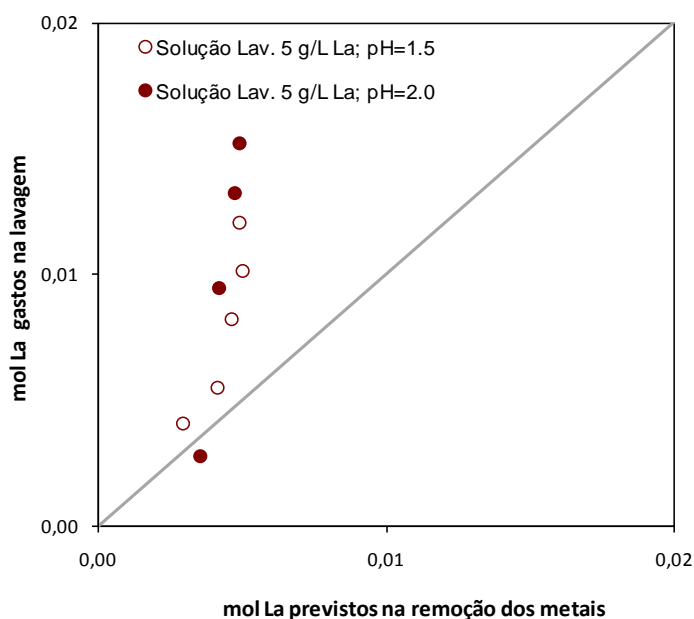


Figura 5.20 - Relação entre o número de moles de La gastos e o número de moles de La previstos estequiométricamente.

Simulação da operação de lavagem em contracorrente

Na concepção da operação de lavagem procedeu-se à simulação de um processo multi-estágios em contracorrente, cujo objectivo principal é obter uma fase orgânica carregada em lantânio com a menor contaminação possível dos outros metais, e utilizando o menor volume possível de fase aquosa de lavagem (O/A maximizado).

Nesta etapa é necessário simular a lavagem de 5 metais. De acordo com a secção 3.1 (ver Figura 3.11) e baseando o cálculo nas curvas de lavagem a pH 1.5, conclui-se que o metal cuja lavagem é menos favorável é o manganês, sendo a ordem de lavagem a seguinte $Li > Ni > Co > Cd > Mn$, tal como se demonstra na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Ordem de lavagem dos vários metais com base no cálculo das razões Razão $\Delta Y/\Delta X$, de acordo com o esquema proposto na Figura 3.11.

	Mn	Cd	Co	Ni	Li
Concentrações iniciais na fase org. (mg/L)	118	297	95	48	18
Concentração máxima na fase aquosa de lavagem (mg/L)	357	984	891	451	191
Razão $\Delta Y/\Delta X$	3.0	3.3	9.4	9.4	10.6

Nas Figuras 5.21 e 5.22 apresentam-se os resultados das simulações do processo de lavagem em contracorrente. A razão de fases, $O/A=3.6$, foi definida a partir do Mn, tendo sido depois aplicada aos restantes metais.

Utilizando dois andares, em contracorrente com a relação de fases $O/A=3.6$, é previsível obter uma fase orgânica final bastante pura. A remoção do cobalto e do lítio é muito eficiente, permitindo obter rendimentos de lavagem de 91% e 99%, respectivamente, sendo praticamente um andar suficiente. A lavagem para o níquel é menos eficiente (73%) no entanto, é possível, utilizando dois andares em contracorrente, reduzir a concentração daquele metal na fase orgânica de 0.044 g/L para 0.012 g/L.

Quando ao manganês e ao cádmio, a lavagem também se consegue realizar eficientemente (rendimentos de 87% e 92%, respectivamente) sendo neste caso importante a contribuição de cada um dos andares. Com a relação $O/A=3.6$, é possível reduzir a concentração do cádmio na fase orgânica de 0.26 g/L para 0.022 g/L, e de 0.11 g/L para 0.014 g/L para o manganês.

Na operação de lavagem, o lantânio comporta-se em fluxo mássico de extracção (portanto, transferindo-se da fase aquosa para a orgânica), sendo o respectivo equilíbrio de distribuição e a simulação das concentrações por andar apresentados na Figura 5.22 (f).

De acordo com esta simulação, a fase orgânica purificada terá uma composição final de 9.1 g/L La, 14 mg/L Mn, 22 mg/L Cd, 8.8 mg/L Co, 12 mg/L Ni e 0.1 mg/L Li. A pureza desta fase, expressa em percentagem mássica de La em relação a todos os metais presentes, é de 99.4%, podendo então o lantânio ser recuperado para uma nova fase aquosa por re-extracção.

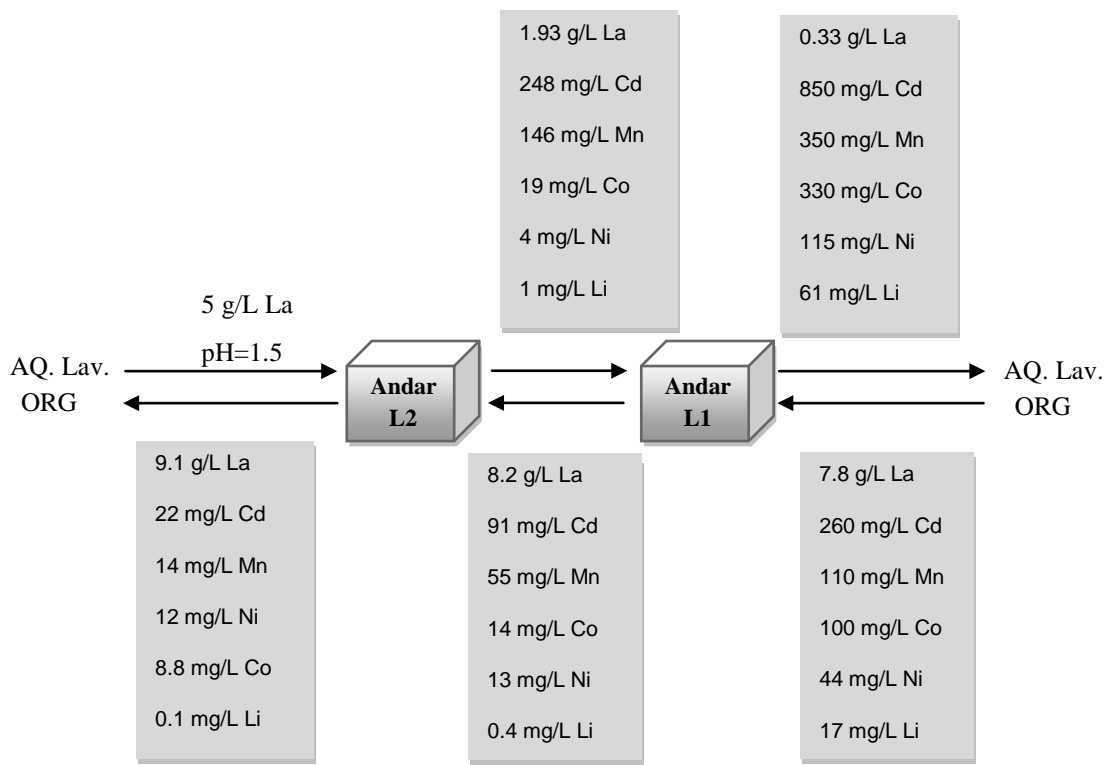


Figura 5.21 - Concentrações de equilíbrio por andares na simulação da lavagem em contracorrente da fase orgânica com La, usando uma razão O/A=3.6.

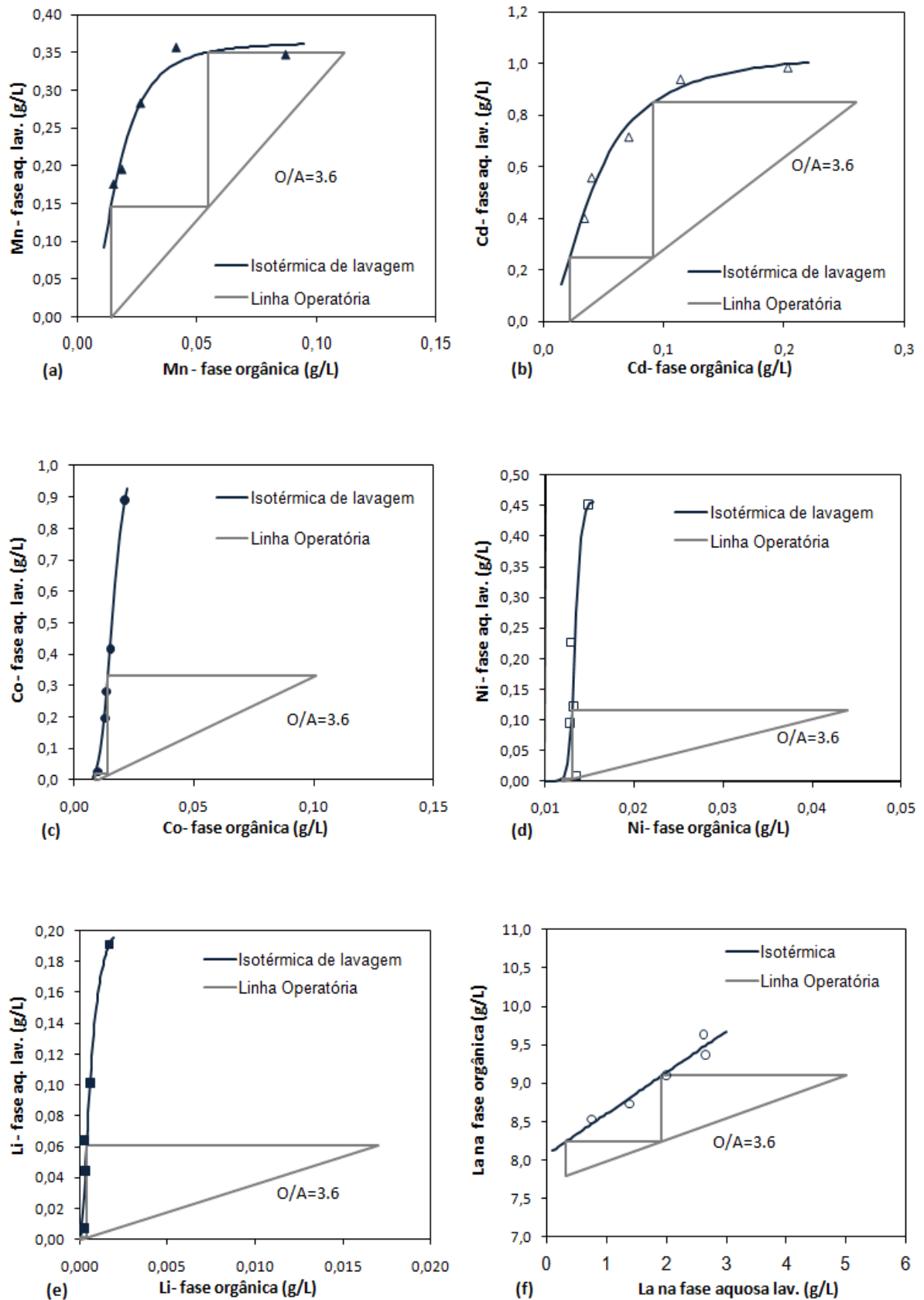


Figura 5.22 - Concentrações de equilíbrio por andares na simulação da lavagem em contracorrente da fase orgânica carregada com lantânio, usando uma razão $O/A=3.6$: (a) Mn; (b) Cd; (c) Co; (d) Ni; (e); (f) equilíbrio do La na operação de lavagem.

5.3.3. Re-extracção do Lantânio

A partir da fase orgânica carregada procedeu-se à determinação de uma isotérmica de re-extracção do lantânio. A re-extracção ou *stripping* baseia-se na inversão do equilíbrio da reacção química de extracção (equação (3.3)) utilizando para esse efeito soluções aquosas ácidas. Nesta operação pretende-se transferir o metal para a fase aquosa e simultaneamente regenerar o solvente orgânico para este ser reutilizado no processo.

Preparação da fase orgânica carregada

Para estudar a re-extracção, foi de novo necessário partir de uma fase orgânica contendo uma composição o mais semelhante possível daquela que será expectável obter num processo real, ou seja, após as operações de extracção e lavagem em contracorrente, tal como previsto na secção anterior (com cerca de 9.1 g/L La e os restantes contaminantes). Tal como na etapa de lavagem, a fase orgânica foi inicialmente carregada com 7.8 g/L La, usando o procedimento descrito na secção 5.3.2, sendo de seguida lavada com uma solução aquosa 5 g/L La a pH=1.5, em dois contactos sucessivos na relação de fases O/A=4.5, tal como está ilustrado na Figura 5.23.

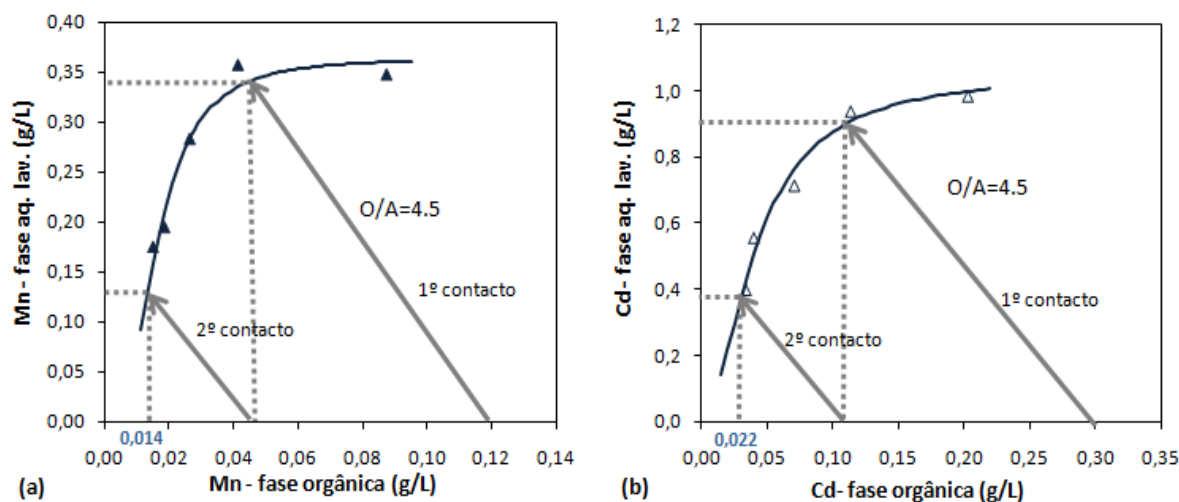


Figura 5.23 - Lavagem da fase orgânica (1 mol dm^{-3} DEHPA) para a remoção do (a) Mn e (b) Cd, desde os valores iniciais até aos valores requeridos, usando dois contactos sucessivos com a solução de lavagem, La 5g/L, na relação O/A=4.5.

Após estes contactos, as concentrações dos diferentes metais obtidas na fase orgânica foram 9.5 g/L La, 0.034 g/L Cd, 0.015 g/L Mn, 0.010 g/L Co, 0.013 g/L Ni e 0.0003 g/L Li,

relativamente próximas dos valores estimados que se obteriam no final das operações de extracção e lavagem em contracorrente.

Influência da concentração de ácido sulfúrico na eficiência de re-extracção

No desenvolvimento da operação de re-extracção objectiva-se atingir elevadas eficiências de remoção do metal da fase orgânica utilizando a mínima quantidade de ácido possível, e simultaneamente permitindo obter uma fase aquosa (re-extracto) com uma elevada concentração do metal. Neste estudo utilizou-se como re-extractante uma solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Testaram-se quatro soluções, do referido ácido, com diferentes concentrações: 0.2 mol dm^{-3} , 0.5 mol dm^{-3} ; 1 mol dm^{-3} e 2 mol dm^{-3} .

Para averiguar a melhor concentração para re-extrair o lantânio, procedeu-se ao contactos entre cada uma destas fases aquosas e a fase orgânica carregada, na relação de fase O/A=1, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 5.7.

A re-extracção do lantânio foi bastante eficiente para concentrações de ácido iguais ou superiores a 0.5 mol dm^{-3} e acima de 1 mol dm^{-3} não se notaram diferenças nos resultados. A re-extracção dos elementos contaminantes não dependeu do ácido usado, tendo-se mesmo verificado que as concentrações de Co e de Ni se mantiveram constantes na fase orgânica. Os principais contaminantes do lantânio na fase aquosa do re-extracto são o manganês e o cádmio.

Tabela 5.7 - Concentrações, nas fases orgânicas, e rendimentos de re-extracção para várias soluções ácidas (O/A=1)

Solução de re-extracção H_2SO_4 (mol dm^{-3})	Concentrações na fase orgânica					Eficiência de re-extracção						
	La (g/L)	Contaminantes (mg/L)					La	Mn	Cd	Co	Ni	Li
		Mn	Cd	Co	Ni	Li						
(Inicial)	9.5	15	34	9.8	13	0.3	-	-	-	-	-	-
0.2	2.34	2.8	4.3	9.9	13.4	0.2	75	82	87	~0	~0	30
0.5	0.41	2.3	3.7	9.6	12.9	0.1	96	85	89	~0	~0	50
1.0	0.29	2.5	3.6	10.4	13.1	0.2	97	84	89	~0	~0	30
2.0	0.29	2.6	3.9	9.9	13.0	0.2	97	83	89	~0	~0	20

Sendo assim, a solução do ácido com a concentração de 1 mol dm^{-3} é suficiente para obter um bom rendimento de re-extracção do lantânio da fase orgânica, não havendo necessidade de utilizar soluções ácidas mais concentradas. A solução ácida mais diluída, $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, é desvantajosa, pois a concentração do lantânio obtida na fase orgânica é aproximadamente 1.4 vezes maior.

Isotérmicas de equilíbrio de re-extracção do lantânio

Para a determinação da isotérmica de re-extracção do lantânio, foi contactada a fase orgânica carregada com a fase aquosa de re-extracção, solução de $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, nas relações de fase O/A=5/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/3 e 1/5, obtendo-se a curva de equilíbrio apresentada na Figura 5.24. Esta curva de re-extracção é bastante favorável, tanto ao nível das concentrações obtidas no licor de re-extracção (até 45 g/L La) como nos valores residuais da fase orgânica final, de cerca de $0,26 \text{ g/L La}$ (Tabela 5.8).

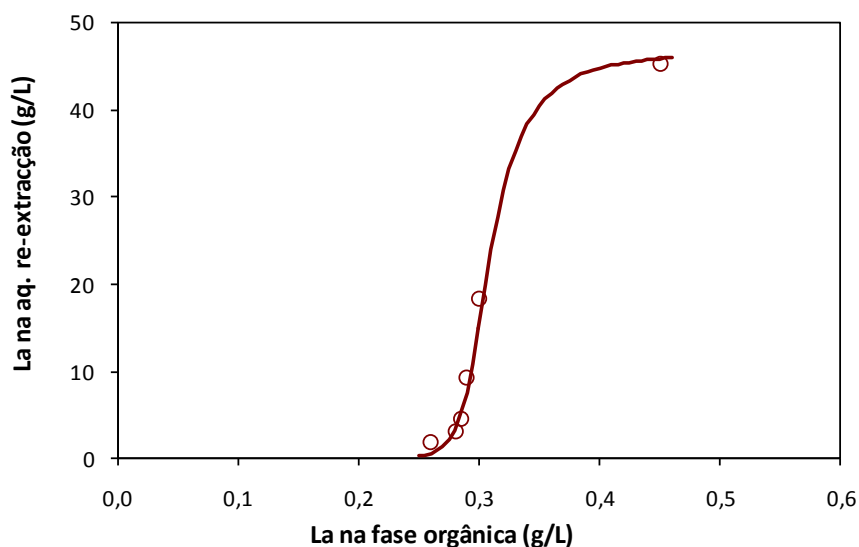


Figura 5.24 - Isotérmica de equilíbrio de re-extracção do La com $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, a partir de uma orgânica carregada com $9,5 \text{ g/L La}$ e restantes metais contaminantes.

Relativamente aos restantes metais (Tabela 5.8), confirma-se que independentemente da razão O/A usada, os valores residuais de Ni e Co se mantêm na fase orgânica ($10\text{-}13 \text{ mg/L}$) não sendo assim contaminantes do lantânio no re-extracto; o mesmo se pode concluir sobre o Li. Contrariamente, o Cd e o Mn na fase orgânica são re-extraídos e contaminam o re-extracto na proporção da razão de fases usada. Para minimizar esta contaminação, poder-se-á melhorar a operação de lavagem, quer usando soluções com menor pH quer usando outro eventual agente de lavagem.

Tabela 5.8 - Concentrações de equilíbrio na re-extracção do lantânio e dos restantes metais, com 1 mol dm⁻³ H₂SO₄.

O/A	Concentrações na fase orgânica						Concentrações na fase aq. re- extracção					
	La (g/L)	Mn	Cd	Co	Ni	Li	La (g/L)	Mn	Cd	Co	Ni	Li
		(mg/L)						(mg/L)				
(Inicial)	9.5	15	34	9.8	13	0.3	-	-	-	-	-	-
5/1	0.45	3.1	3.8	9.4	12.9	0.2	45	84	162	1.1	1.0	0.16
2/1	0.29	3.0	3.7	10.2	13.5	0.1	18	30	63	0.5	0.1	0.14
1/1	0.29	2.5	3.6	10.4	13.1	0.2	9.1	15	33	0.4	0.4	< 0.05
1/2	0.30	3.4	3.7	10.7	13.7	0.2	4.5	8.5	15	0.3	0.4	< 0.05
1/3	0.28	3.6	3.6	9.6	12.8	0.3	3.0	5.9	11	0.3	0.4	< 0.05
1/5	0.26	3.4	3.8	9.3	13.4	0.2	1.8	3.7	6	0.2	0.3	< 0.05

Simulação da operação de re-extracção em contracorrente

Estabelecida a curva de equilíbrio para a operação de re-extracção, procedeu-se à determinação dos andares em contracorrente necessários para atingir um re-extracto o mais concentrado possível em lantânio, sem perda de eficiência na operação.

A Figura 5.25 ilustra o resultado desta simulação. Usando a relação de fases O/A=4.9 e 2 andares em contracorrente, é possível reduzir a concentração em lantânio na fase orgânica de 9.1 g/L para 0.26 g/L, ou seja, remover 97 % daquele metal da fase orgânica e produzir um re-extracto contendo 43 g/L La.

A fase orgânica final com 260 ppm La pode ser reintroduzida no circuito de extracção; recorde-se que foi exactamente este último valor que se usou na simulação da operação de extracção (secção 5.3.1).

Quanto às impurezas, podemos admitir que este licor final de lantânio terá uma composição de Cd e Mn proporcional à contaminação da fase orgânica lavada, dependendo da relação de fases usada e menos de 1.5 mg/L para os restantes metais, tal como se confirmará no balanço mássico da Figura 5.26. A fracção mássica de lantânio nesta solução aquosa será de aproximadamente 99.5%.

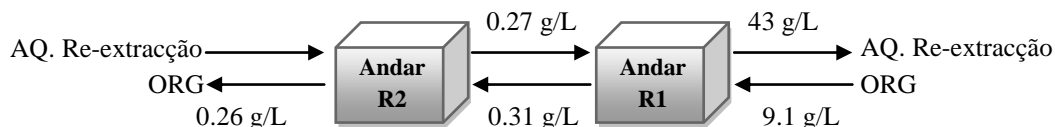
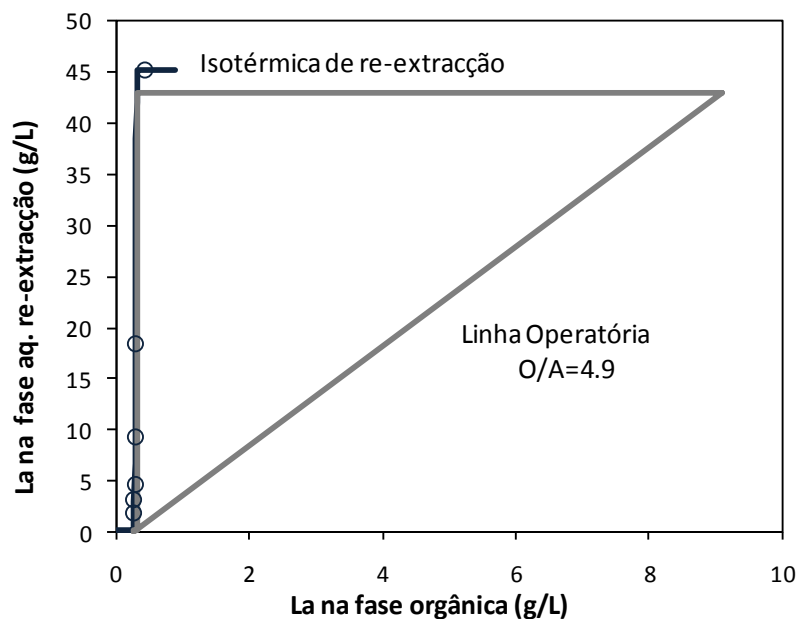


Figura 5.25 - Simulação da re-extração em contracorrente do lantânio com uma solução 1 mol dm^{-3} H_2SO_4 , utilizando dois andares. Carga inicial da fase orgânica: 9.1 g/L La .

5.3.4. Simulação do Circuito Global de Separação do La

Com base em todos os resultados obtidos no circuito de separação do lantânio, é possível compilar todos os dados e apresentar uma proposta de processo global para a extração e recuperação deste elemento, tal como se pode observar na Figura 5.26.

Apresentam-se os balanços e concentrações numa base de 1 L de solução alimentada à operação de extração. Em cada corrente, a % mássica reflecte a respectiva pureza (massa de cada elemento em relação à soma das massas de todos os elementos). Também é apresentada a distribuição dos elementos pelas duas correntes de saída (o esgotado e o produto de lantânio recuperado a partir do licor de re-extração), verificando-se uma recuperação de 94% do La (portanto uma perda de 6%), recuperando-se também no esgotado da extração mais de 99% de todos os outros metais, que por sua vez serão objecto de tratamento posterior para a sua separação. Saliente-se ainda que na configuração deste diagrama se propõe que a solução final

de lavagem seja adicionada à alimentação, para evitar gerar um efluente sem destino. Como o seu caudal será muito baixo, comparativamente à alimentação da fase aquosa, esta mistura das duas soluções não acarretará inconvenientes para o processo nem alterações significativas nas previsões aqui propostas.

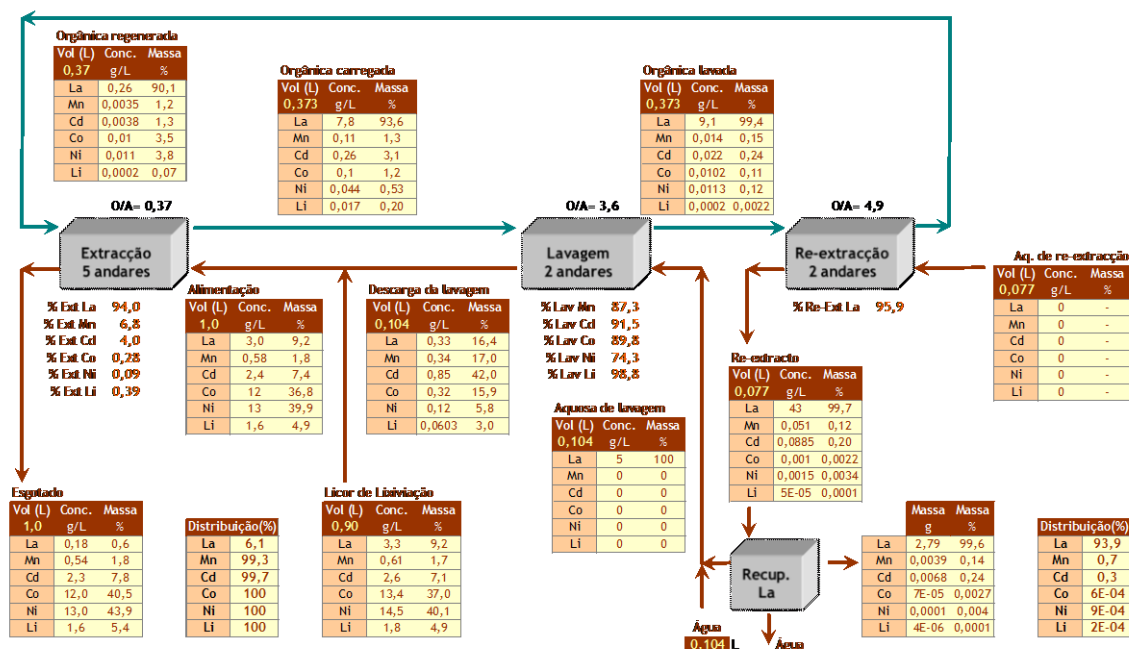


Figura 5.26 - Proposta de processo de separação do lantânio por extracção com solventes e respectivo balanço mássico.

Como foi anteriormente referido, este diagrama de separação apresenta resultados muito positivos, sendo o aspecto a merecer posterior atenção a contaminação final do re-extracto, nomeadamente o cádmio co-extraído e não lavado, que poderá influenciar negativamente a valorização do produto de lantânio que possa ser recuperado a partir do licor de re-extracção.

5.4. Circuito de Separação do Manganês e Cádmio no Fluxo Ni-Co

Tal como referido na secção 5.1, a separação Mn/Cd usando como extractante, o DEHPA ou o Cyanex 272, não é viável pois ambos os metais são extraídos praticamente em simultâneo, sendo possível, no entanto, separar com facilidade estes dois metais do Co utilizando o primeiro extractante.

Assim, neste segundo circuito de separação foi avaliada a possibilidade da extracção conjunta do Mn e do Cd.

5.4.1. Extração do Manganês e do Cádmio

Optimização das condições de extração

Neste segundo circuito, iniciaram-se os trabalhos de investigação pela determinação do pH e da concentração de extractante óptimos a utilizar na extração simultânea do manganês e do cádmio. Foram testadas duas concentrações do extractante DEHPA, 0.5 e 1.0 mol dm⁻³, e realizaram-se contactos entre as duas fases, a pH controlado (2.0, 2.5 e 3.0), utilizando dois valores da relação O/A, 1/10 e 10/1. A utilização da relação O/A superior (10/1) permite aferir a eficiência extractiva, em condições fortemente favoráveis. Pelo contrário, quando se utilizam valores inferiores de O/A (como 1/10), criam-se condições de elevada carga em metais no extractante e de selectividade deste para os metais de maior afinidade, sendo por isso estas condições ideais para se avaliar a selectividade do processo.

Nestes ensaios as soluções aquosas continham concentrações equivalentes às obtidas no esgotado do circuito anterior: 0.54 g/L Mn, 2.3 g/L Cd, 12.0 g/L Co, 13.0 g/L Ni, 1.6 g/L Li e 0.18 g/L La. A solução preparada em laboratório (tabela 5.9) apresenta uma composição próxima destes valores, excepto para o cádmio cujo valor foi de 1.65 g/L, ligeiramente inferior à pretendida; no entanto, como a ordem de grandeza não é muito diferente, considerou-se adequada a utilização desta solução aquosa nos estudos preliminares de extração. Refira-se ainda, relativamente ao lantânio, que este metal foi extraído no 1º circuito sendo o valor de 0.18 g/L o residual na fase aquosa esgotada desse circuito extractivo. Como a técnica analítica utilizada para este metal foi a FRX-DE que é um pouco grosseira ao nível dos limites de detecção (cerca de 100 mg/L), não foi possível determinar este elemento nas fases aquosa e orgânica de equilíbrio dos ensaios deste circuito, pelo que os valores de La não foram subsequentemente determinados. Crê-se, contudo, que a maioria do lantânio remanescente seja extraído indo subsequentemente constituir um contaminante no produto final de Cd/Mn a obter.

Na optimização de qualquer circuito de extração é importante determinar o valor de pH ao qual se obtém a máxima recuperação do metal a extrair mas também, minimizar a contaminação da fase orgânica com os restantes metais presentes na solução aquosa. Estes objectivos podem ser atingidos comparando-se as percentagens de extração e determinando-se os factores de separação, a diferentes valores de pH. Assim, no que se refere à eficiência de extração, utilizando a relação O/A=10, verifica-se que as condições mais favoráveis são as

que dizem respeito aos ensaios com 1 mol dm^{-3} de DEHPA (Tabela 5.9) contudo, não se observam diferenças significativas na extracção do Cd e Mn com a concentração 0.5 mol dm^{-3} a pH de 2.5 e 3. Apesar das percentagens de extracção do Mn e Cd não dependerem muito do pH, a extracção destes dois metais é mais eficiente a pH=3.0. Além disso, realizar a extracção a valores de pH inferiores conduziria a um esgotado menos puro, ou seja, com maior contaminação de Cd e Mn, considerando qualquer das concentrações.

Tabela 5.9 - Concentrações de equilíbrio, na fase aquosa, após contacto com o extractante DEHPA, na relação O/A=10/1.

[DEHPA] mol dm^{-3}	pH	Concentrações na fase aquosa					% Extracção				
		g/L					Mn	Cd	Co	Ni	Li
		Mn	Cd	Co	Ni	Li					
inicial		0.58	1.65	11.6	12.8	1.60	-	-	-	-	-
	2.0	0.076	0.35	9.4	11.3	1.3	86.0	77.1	13.5	5.8	10.4
0.5	2.5	0.016	0.09	6.1	9.0	1.1	96.9	93.6	42.2	25.2	19.0
	3.0	0.010	0.02	2.2	4.3	0.9	97.9	98.4	74.0	58.6	30.0
	2.0	0.022	0.126	6.3	8.9	1.1	95.8	91.2	40.0	24.1	23.7
1.0	2.5	0.007	0.028	2.5	4.7	0.8	98.6	97.9	70.8	54.9	35.2
	3.0	0.003	0.005	0.44	0.94	0.6	99.3	99.6	93.4	87.6	50.8

Tendo em conta a ordem de extracção, $\text{Mn} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Li}$, o metal que mais interfere na extracção do cádmio e manganês, contaminando a orgânica, é o que lhes está mais próximo em termos de extracção, ou seja, o cobalto. Assim, além de ser importante atingir uma elevada eficiência no processo de extracção, também é imprescindível minimizar a contaminação do cobalto, por isso, a concentração de 1 mol dm^{-3} de extractante não deverá a mais adequada, pois as percentagens de extracção do Co são superiores (93.4% a pH=3.0).

Para quantificar a selectividade na extracção dos diferentes metais, determinou-se o factor de separação, β , através de contactos agora realizadas com a relação de fases O/A=1/10. Na Figura 5.27, apresentam-se os valores destes factores para os pares Mn/outros metais e para os pares Cd/outros metais. Consta-se, de um modo geral, que aquele parâmetro é ligeiramente superior para concentrações de extractante 0.5 mol dm^{-3} , ou seja, a selectividade do DEHPA

nestas condições, na separação do manganês ou do cádmio, é um pouco mais elevada. Ao considerar os factores de separação para os pares (Mn+Cd)/outros metais, a conclusão é a mesma, sendo plausível a hipótese da separação em conjunto.

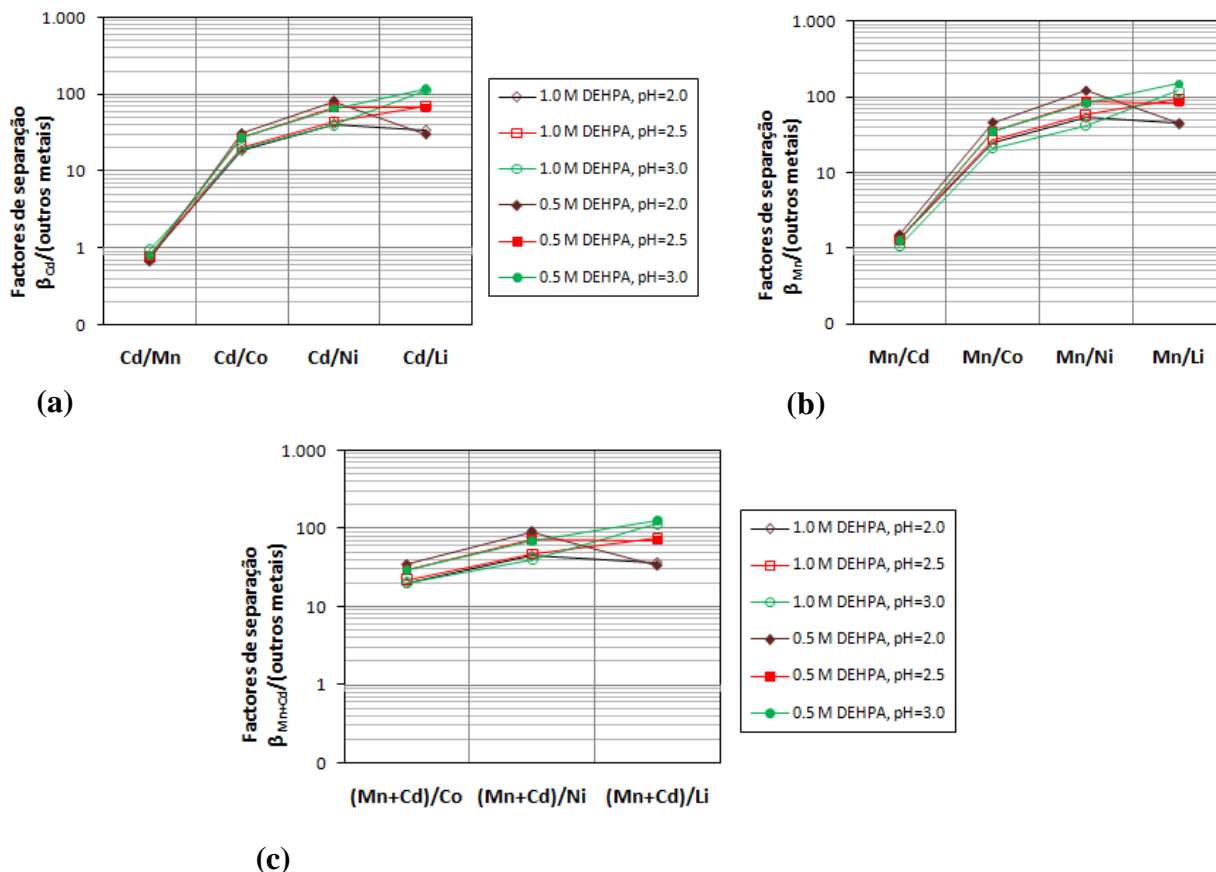


Figura 5.27 - Factores de separação do Cd (a), do Mn (b) e do Cd + Mn (c), relativamente aos restantes metais, utilizando o extractante 0.5 mol dm^{-3} e 1.0 mol dm^{-3} DEHPA, na relação de fases $O/A=1/10$.

Os factores de separação (Mn+Cd)/Co são ligeiramente mais baixos (Figura 5.27c) quando se utiliza o extractante mais concentrado, facto que vem reforçar a necessidade de utilizar DEHPA mais diluído de modo a minimizar a contaminação de cobalto na fase orgânica.

Considerando apenas este parâmetro, as melhores condições para o processo de extracção seriam utilizando a concentração de 0.5 mol dm^{-3} e pH 2.0, pois a este pH obtêm-se, de um modo geral, factores de separação mais elevados.

No entanto, a optimização das condições para o processo de extracção apenas com base no factor de separação não pode ser, por si só, o método mais adequado pois, apesar dos valores de β serem mais elevados a pH 2.0 (com 0.5 mol dm^{-3} DEHPA), a concentração do Mn e Cd na fase orgânica é baixa (Figura 5.28), aproximadamente 0.27 g/L e 0.51 g/L , respectivamente; a pH 3.0, as concentrações passam a ser 1.25 g/L Mn e 2.78 g/L Cd.

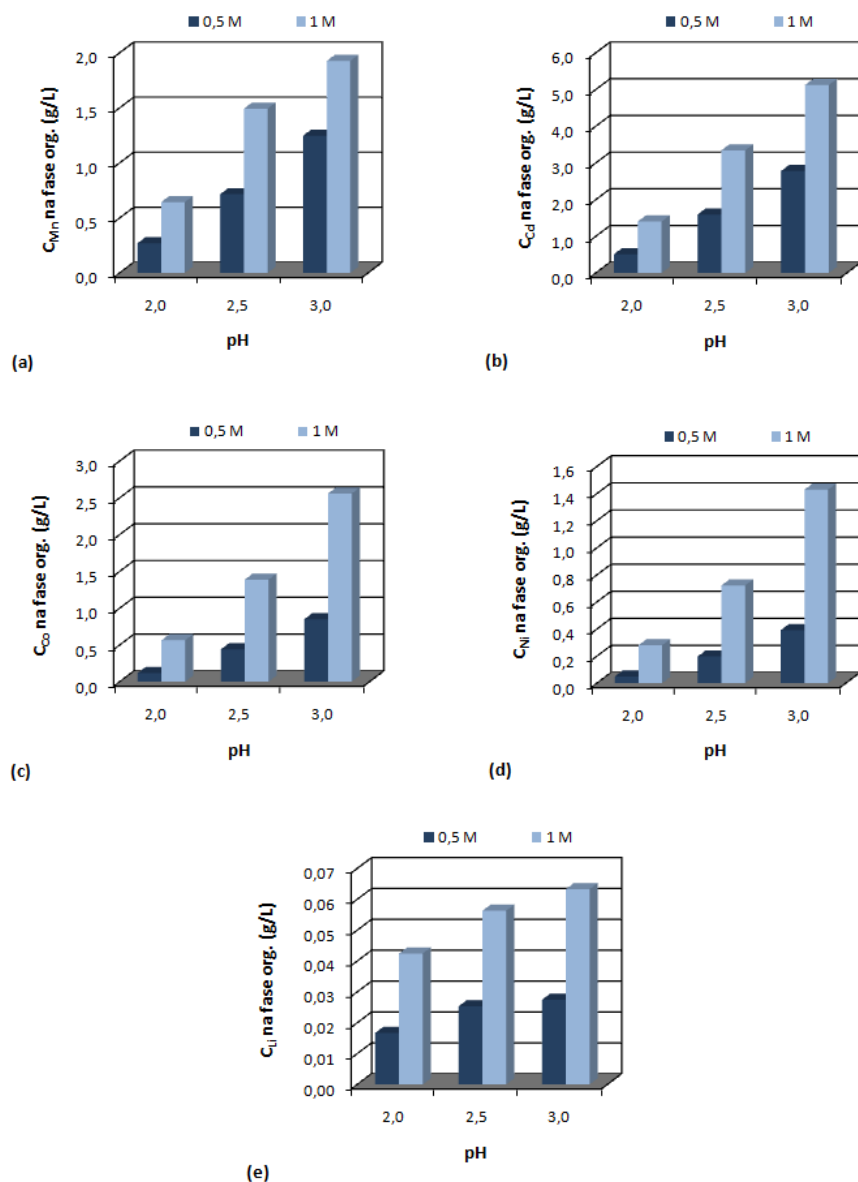


Figura 5.28 - Concentrações nas fases orgânicas para os diferentes metais no contacto com o extractante 0.5 mol dm^{-3} e 1 mol dm^{-3} DEHPA, a pH 2,0, 2,5 e 3,0, na relação O/A=1/10.

É ainda possível observar na Figura 5.28, relativa à relação de fases O/A=1/10, que nos permite fazer uma estimativa da carga máxima na orgânica, que as concentrações dos vários contaminantes, na fase orgânica, são maiores quando se utiliza 1.0 mol dm^{-3} DEHPA.

Esta observação vem confirmar as conclusões anteriores, ou seja, a concentração do extractante mais adequada deverá ser 0.5 mol dm^{-3} .

A representação da razão entre a concentração do Mn e Cd e a soma das concentrações dos outros metais, na fase orgânica, e a razão entre a concentração daqueles dois metais e a soma das concentrações de todos os metais, incluindo o Mn e Cd, na fase orgânica, reforçam a escolha da concentração 0.5 mol dm^{-3} (Figura 5.29). Para esta concentração de extractante

verifica-se uma maior selectividade (Figura 5.29a) e maior pureza em Cd e Mn nas mesmas condições (Figura 5.29b).

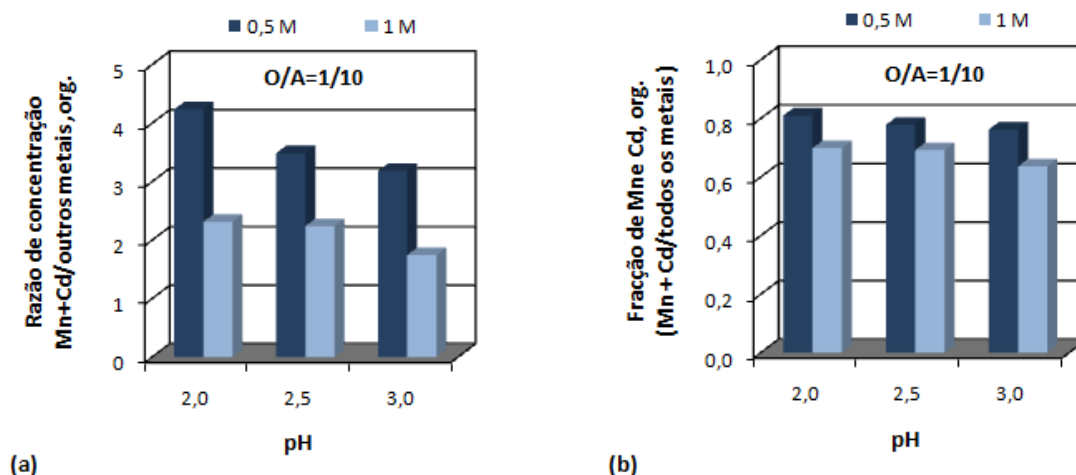


Figura 5.29 - Selectividade do Cd +Mn relativamente aos restantes metais, expressa pelas razões de concentração (g/L) na fase orgânica: (a) Cd+Mn/outros metais e (b) Cd+Mn/todos os metais.

Na Tabela 5.10 é apresentado um resumo de alguns parâmetros para a escolha adequada das condições a adoptar na extracção do Cd e Mn.

Tendo em conta os objectivos que se pretendem, elevada carga na fase orgânica de Mn e Cd com o mínimo de contaminação, sem perda de selectividade, o pH 3.0 e a concentração 0.5 mol dm⁻³ DEHPA são as condições mais apropriadas para a extracção do cádmio e manganês.

Aumentando a acidez, para pH 2.0, mantendo esta concentração, verifica-se uma melhoria na selectividade e uma diminuição na contaminação de Co, $\beta_{(Mn+Cd/Co)}=35$, no entanto, a carga orgânica dos metais extraídos fica comprometida (ver Tabela 5.10).

A utilização do extractante 1 mol dm⁻³ DEHPA, apesar de permitir eficiências de extracção ligeiramente superiores, conduz a resultados indesejáveis, nomeadamente a uma menor selectividade, uma maior contaminação em cobalto ($\beta_{(Mn+Cd/Co)}$ da ordem dos 20) na fase orgânica, e uma menor pureza em Cd e Mn (ver fracções de Mn e Cd (org) na Tabela 5.10).

Tabela 5.10 - Influência da concentração do DEHPA e do pH na eficiência de extracção do Mn e Cd.

DEHPA (mol dm ⁻³)	pH	% Extracção (O/A=10/1)		Conc. org (g/L)		$\beta(\text{Mn+Cd})/\text{Co}$ (O/A=1/10)	Fracção Mn e Cd, org (O/A=1/10)
		Mn	Cd	Mn	Cd		
		0.5	2.0	86.0	77.1	0.27	0.51
2.5	96.9		93.6	0.72	1.59	29	0.78
3.0	97.9		98.4	1.25	2.78	29	0.76
1.0	2.0	95.8	91.2	0.64	1.4	20	0.70
	2.5	98.6	97.9	1.49	3.34	22	0.69
	3.0	99.3	99.6	1.93	5.12	20	0.64

Isotérmicas de equilíbrio de extracção do cádmio e manganês

As isotérmicas de extracção, para o circuito de cádmio e manganês, foram determinadas utilizando soluções aquosas contendo 0.54 g/L Mn, 2.3 g/L Cd, 12.0 g/L Co, 13.0 g/L Ni, 1.6 g/L Li e 0.18 g/L La, e o extractante 0.5 mol dm⁻³ DEHPA.

Os vários pontos de equilíbrio foram obtidos através de contactos entre as duas fases num reactor de vidro (Figura 4.3), a pH controlado (3.0), usando as relações de fases O/A de 1/5, 1/2, 1/1 e 2/1.

Na Figura 5.30, apresentam-se as isotérmicas de extracção do manganês e do cádmio. A capacidade do extractante para o manganês está próxima dos 1.30 g/L, enquanto que para o cádmio é possível atingir concentrações na orgânica de aproximadamente 3.0 g/L.

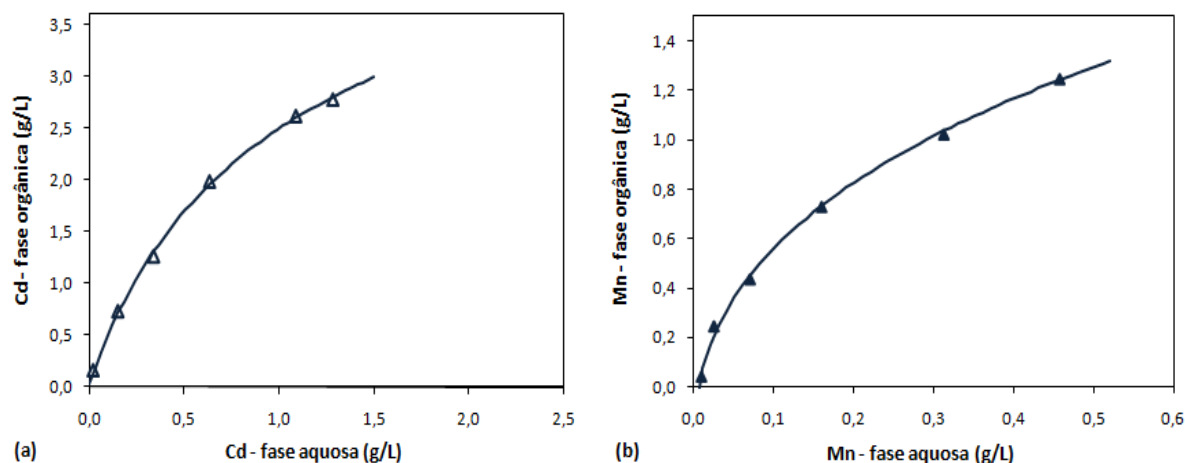


Figura 5.30 - Isotérmicas de equilíbrio de extração do Cd (a) e do Mn (b) com 0.5 mol dm^{-3} DEHPA, a $\text{pH}=3.0$, a partir de uma solução aquosa com 1.65 g/L Cd e 0.58 g/L Mn.

Comportamento dos outros metais

Tal como no circuito anterior, avaliou-se a co-extração dos outros metais, com vista a determinar a sua interferência, como contaminantes, no processo de extração simultâneo do Cd e Mn. As curvas de equilíbrio para o cobalto, níquel e lítio são apresentadas na Figura 5.31. O andamento destas curvas é semelhante ao verificado aquando da extração do lantânio, ou seja, a concentração dos contaminantes na fase orgânica decresce com o aumento da concentração na fase aquosa. Este fenómeno deve-se ao efeito do aumento da selectividade do extractante quando este se encontra mais carregado com os elementos principais, o Mn e Cd. Este efeito é visível na Figura 5.32, onde se constata um decréscimo da concentração dos elementos Co, Ni e Li na fase orgânica à medida que a concentração do Mn e Cd aumentam.

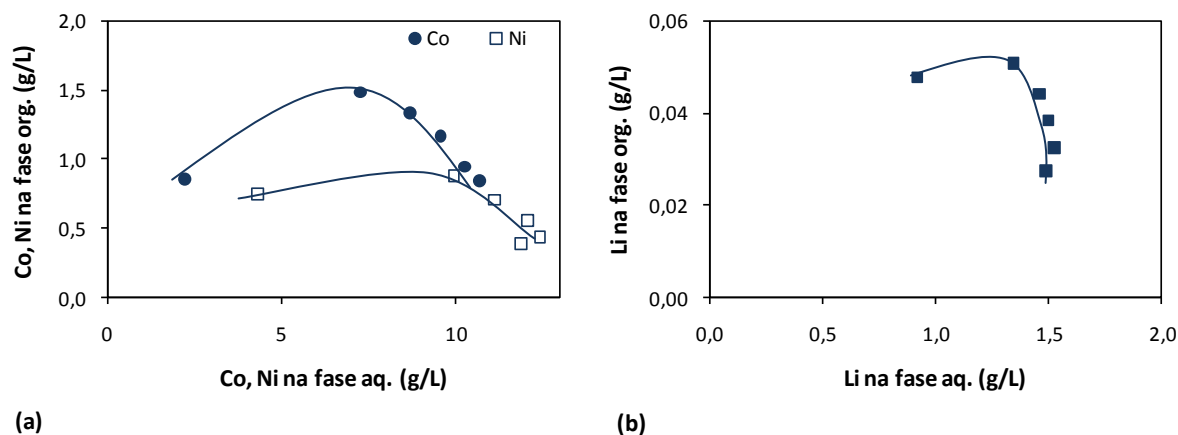


Figura 5.31 - Isotérmicas de equilíbrio de extração (a) do Co e Ni e (b) do Li com 0.5 mol dm^{-3} DEHPA, a $\text{pH}=3.0$.

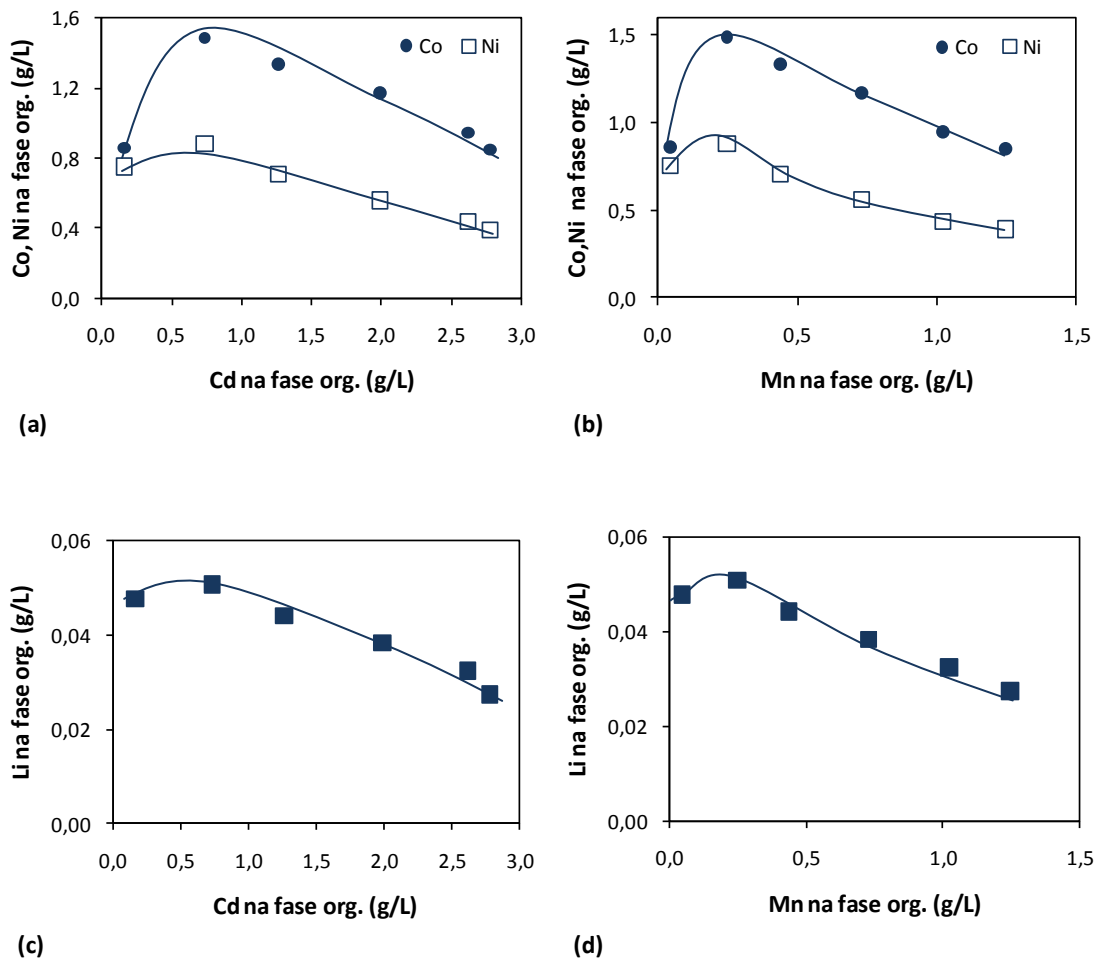


Figura 5.32 - Correlação entre as concentrações do Mn e Cd, na fase orgânica, e os restantes metais: (a) e (b) Co e Ni; (c) e (d) Li.

Simulação da operação de extracção em contracorrente

Tal como no circuito anterior do lantânio, procedeu-se à simulação do processo multi-estágios em contracorrente, tendo sempre como objectivos a máxima eficiência de extracção e a obtenção de uma fase orgânica o mais carregada possível em Mn e Cd. A simulação da extracção do Mn e do Cd, utilizando 4 andares, é apresentada na Figura 5.33.

De acordo com os resultados obtidos experimentalmente, partindo de uma solução de 0.54 g/L de Mn e 2.30 g/L de Cd e utilizando uma relação de fases O/A de 0.82, obter-se-á um esgotado com aproximadamente 6 mg/L de Mn e 20 mg/L de Cd (rendimento de 99 % para ambos os metais) e uma fase orgânica carregada com 0.66 g/L Mn e 2.8 g/L Cd.

A co-extracção do Co, Ni e Li na operação de extracção pode ser determinada a partir das correlações apresentadas na Figura 5.32. Assim, para as concentrações de Mn e Cd referidas,

as concentrações das impurezas Co, Ni e Li previsíveis serão entre os 0.9 a 1.1 g/L para o Co, 0.4 a 0.6 g/L para o Ni e 30 a 40 mg/L para o Li, confirmando-se que o cobalto é o metal que causa maior contaminação na fase orgânica. A purificação desta fase orgânica é a etapa seguinte de modo a obter um produto final de Mn e Cd com a menor contaminação possível dos restantes metais.

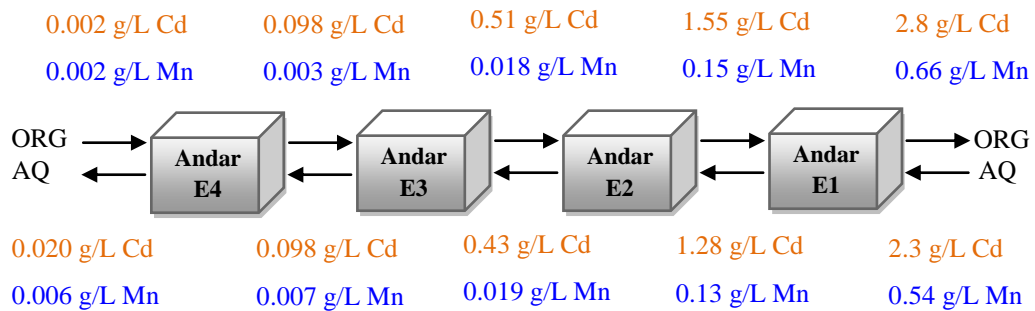
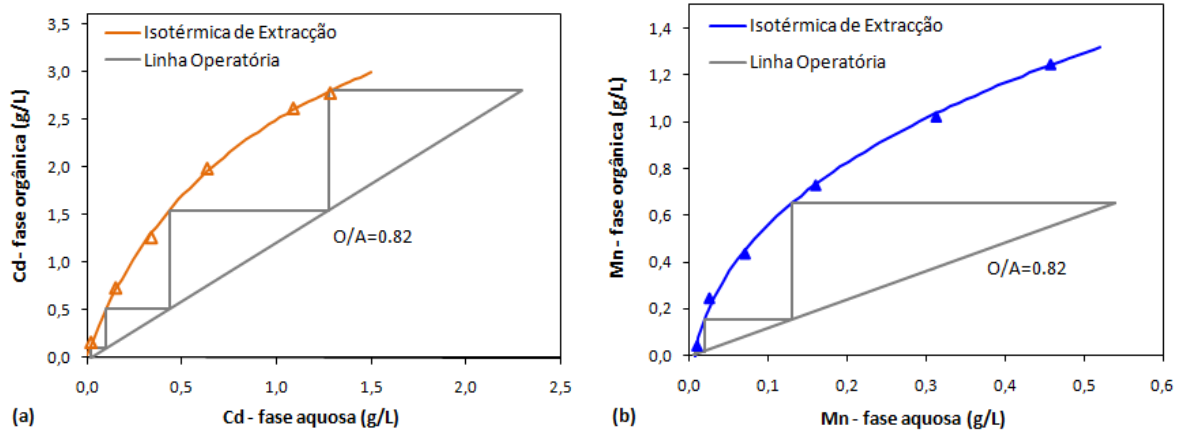


Figura 5.33 - Simulação da extração, em contracorrente, do Cd (a) e do Mn (b) com 0.5 mol dm^{-3} DEHPA, utilizando quatro andares e uma solução aquosa inicial contendo 2.3 g/L Cd e 0.54 g/L Mn.

5.4.2. Lavagem da Fase Orgânica Carregada

Após definição das condições de extração conjunta dos metais Mn e Cd foram realizados vários ensaios experimentais de modo a averiguar a melhor forma de purificar a fase orgânica, ou seja, remover os contaminantes Co, Ni e Li co-extraídos. Como o extractante tem grande afinidade para o Mn e Cd, utilizaram-se soluções aquosas contendo estes metais, com o objectivo de remover os contaminantes da fase orgânica por troca iónica, de acordo com a seguinte reacção:



onde M = Co, Ni e Li e X = Cd, Mn.

Preparação da fase orgânica carregada

Para efectuar este estudo, foi necessário proceder à carga do extractante, por contacto deste com a solução aquosa de alimentação, em condições que permitissem obter uma fase orgânica carregada com uma composição o mais próximo possível do valor previsto no final da operação de extracção em contracorrente (0.66 g/L Mn, 2.8 g/L Cd, 0.9-1.1 g/L Co, 0.4-0.6 g/L Ni e 30-40 mg/L Li).

Com base nas curvas de equilíbrio obtidas anteriormente, avaliou-se qual a razão de fases apropriada para obter, num simples contacto, as composições pretendidas. A Figura 5.34 ilustra este tipo de procedimento, para os metais Cd e Mn, verificando-se que para obter uma concentração de 2.8 g/L Cd na fase orgânica se deve usar uma relação O/A=0.37, sendo contudo previsível, nestas condições, que se obtenha uma concentração em Mn um pouco superior à pretendida (0.85 g/L em vez de 0.66 g/L), embora dentro de ordens de grandeza aceitáveis.

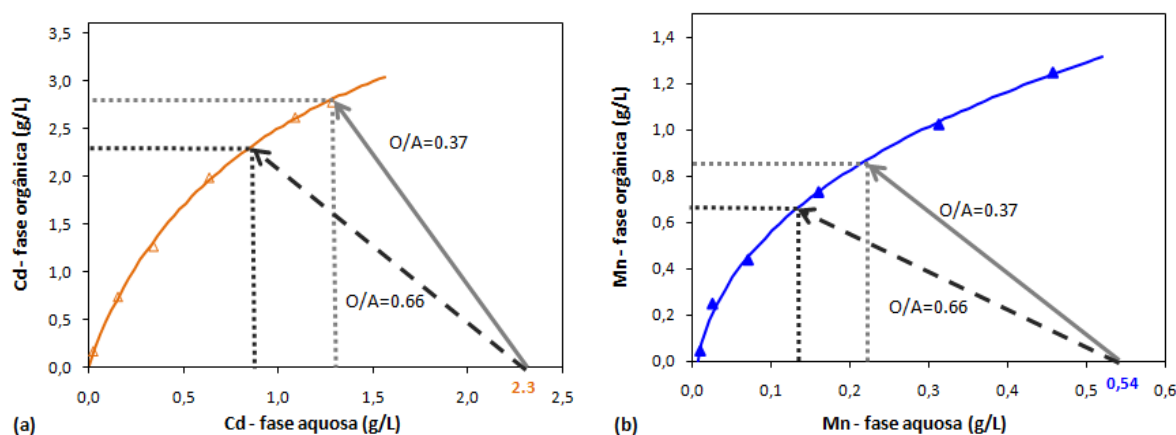


Figura 5.34 - Carga da fase orgânica (0.5 mol dm^{-3} DEHPA), num contacto simples, com 2.8 g/L Cd (a) e 0.66 g/L Mn (b).

Para obter um valor mais próximo de 0.66 g/L Mn ter-se-ia que utilizar uma razão O/A um pouco superior ($O/A=0.66$) (opção esta também ilustrada na Figura 5.34 a tracejado), sendo neste caso a concentração em Cd penalizada. Como para obter o máximo de selectividade em relação aos outros metais se deve atingir o máximo de carga em Cd e Mn, optou-se por usar a razão O/A mais alta (0.37) no procedimento de carga da fase orgânica (Figura 5.35).



Figura 5.35 - Preparação da fase orgânica: decantação das duas fases ($O/A=0.37$).

Preparação das fases aquosas de lavagem

Neste circuito, e uma vez que foram extraídos dois metais em simultâneo, foram testadas quatro soluções de lavagem:

- Duas soluções aquosas de Cd, com diferentes concentrações;
- Solução aquosa de Mn;
- Solução aquosa de Cd e Mn.

Considerando a situação mais desfavorável em termos de carga, assumiu-se os valores máximos dos contaminantes na fase orgânica apresentados na simulação da operação de extração, ou seja, 1.1 g/L Co, 0.6 g/L Ni e 40 mg/L Li. De acordo com a relação estequiométrica da equação (5.2), e assumindo uma operação de lavagem com uma solução de Mn, por cada mole de Co ou Ni removido da fase orgânica, a concentração desta aumenta em 1 mole de Mn; no caso do Li, o aumento será de 0.5 mole. Admitindo uma relação de fases O/A na lavagem entre 5 e 10, a concentração de Mn necessária na fase aquosa, para que os metais co-extraídos fossem removidos da fase orgânica por troca iónica com o manganês, seria de 9.2 g/L e 18.4 g/L, respectivamente. Optou-se por um valor intermédio, ou seja, 14 g/L (0.25 mol dm^{-3}).

O mesmo raciocínio pode ser aplicado ao Cd, resultando uma concentração de 28 g/L (0.25 mol dm^{-3}), uma vez que a massa molar deste metal é aproximadamente o dobro do Mn.

Avaliou-se ainda o efeito de lavagem da fase orgânica, utilizando uma solução mais concentrada, de um dos metais. Optou-se por preparar uma solução de cádmio com a concentração de 37.6 g/L.

Além destas três soluções, foi preparada uma quarta contendo simultaneamente Mn e Cd, com uma concentração total de 0.25 mol dm^{-3} de ambos os metais. Considerando este valor e mantendo a mesma razão existente na fase orgânica ($C_{Cd(g/L)}/C_{Mn(g/L)} = 4$), a quarta solução de lavagem tem a seguinte composição: 4.6 g/L Mn e 19 g/L Cd. Esta alternativa, mantendo a razão C_{Cd}/C_{Mn} , permitirá utilizar uma corrente mista de Cd e Mn, do próprio processo (eventualmente uma purga da etapa de re-extracção), para preparar a solução de lavagem (Figura 5.36).

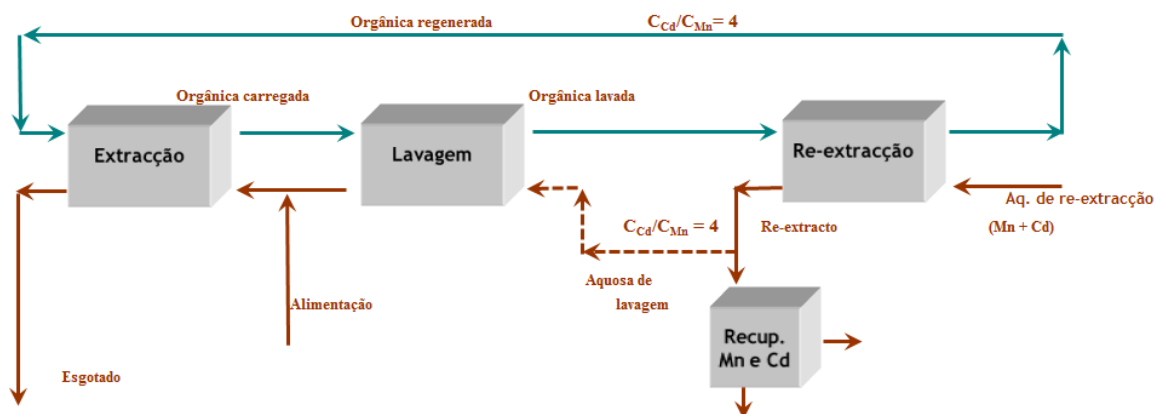


Figura 5.36 - Preparação da solução de lavagem a partir da corrente vinda da re-extracção.

Isotérmicas de lavagem da fase orgânica

Utilizaram-se as soluções aquosas de lavagem de sulfato de manganês e de cádmio contendo 14 g/L Mn (solução 1), 28 g/L Cd (solução 2) e 36.7 g/L Cd (solução 3), bem como a solução contendo 4.6 g/L Mn e 19 g/L Cd (solução 4).

As isotérmicas de equilíbrio de lavagem foram determinadas por contacto entre as fases orgânicas carregadas e as diferentes fases aquosas de lavagem, para várias relações de fases O/A (3/1, 5/1, 10/1 e 15/1). A Figura 5.37 diz respeito à decantação das duas fases após contacto do extractante carregado com a solução de lavagem contendo Cd (solução 2).

A Tabela 5.11 apresenta os resultados obtidos para as três primeiras soluções e a Tabela 5.12 diz respeito à solução de lavagem que inclui Cd e Mn. As concentrações em cádmio e manganês, nas fases orgânicas iniciais, apresentam valores um pouco acima dos pretendidos, devido à dificuldade em conseguir num só contacto em descontínuo, uma composição similar à desejada para os diferentes metais. No entanto, e uma vez que a ordem de grandeza das várias concentrações obtidas não são muito diferentes dos desejados, considerou-se adequada a utilização destas fases orgânicas nos estudos de lavagem.

Tabela 5.11 - Concentrações nas fases orgânicas e eficiências de lavagem para as várias soluções de lavagem.

Solução de lavagem e O/A	Concentrações na fase orgânica					Eficiência de lavagem (%)				
	Contaminantes (mg/L)					Mn	Cd	Co	Ni	Li
	Mn(g/L)	Cd(g/L)	Co	Ni	Li					
(Inicial)	0.82	3.61	1124	491	43	-	-	-	-	-
Solução 1 – 14.3 g/L Mn										
15/1	1.82	3.60	647	193	7.4	-	0.3	42	61	83
10/1	2.26	3.38	407	71	3.3	-	6.4	64	86	93
5/1	3.07	2.71	107	14	<1	-	25	91	97	>98
3/1	3.54	1.95	47	6	<1	-	46	96	99	>98
(Inicial)	Mn(g/L)	Cd(g/L)	Co	Ni	Li	Mn	Cd	Co	Ni	Li
	0.73	2.74	1120	474	44	-	-	-	-	-
Solução 2 – 24 g/L Cd										
15/1	0.72	4.11	659	179	9	1.4	-	41	62	75
10/1	0.70	4.71	446	76	5	4.6	-	60	84	87
5/1	0.57	5.77	128	17	<1	22	-	89	97	99
3/1	0.45	5.83	53	6	<1	39	-	95	99	>98
Solução 3 – 37.6 g/L Cd										
15/1	0.75	5.95	446	80	<1	9	-	60	84	87
10/1	0.71	6.78	234	34	<1	14	-	79	93	95
5/1	0.55	7.50	61	8	2	34	-	95	98	>98
3/1	0.41	8.00	37	4	6	50	-	97	99	>98



Figura 5.37 - Decantação das duas fases após contacto do extractante carregado com a solução de lavagem (2) contendo Cd.

Tabela 5.12 - Concentrações nas fases orgânicas e eficiências de lavagem para uma solução de lavagem contendo os dois metais Cd e Mn.

Solução de lavagem e O/A	Concentrações na fase orgânica					Eficiência de lavagem (%)				
	Contaminantes (mg/L)									
	Mn(g/L)	Cd(g/L)	Co	Ni	Li	Mn	Cd	Co	Ni	Li
(Inicial)	0.82	3.61	1124	491	43	-	-	-	-	-
Solução 4 – 5.1 g/L Mn + 19.3 g/L Cd										
15/1	1.02	3.83	602	112	8	-	-	46	76	77
10/1	1.11	4.18	338	56	4	-	-	70	88	88
5/1	1.22	4.57	83	12	0.7	-	-	93	98	98
3/1	1.31	4.73	44	5	0.3	-	-	96	99	99

Para cada uma das alternativas apresentadas, verifica-se que as concentrações do Mn (solução 1), do Cd (soluções 2 e 3) ou de ambos (solução 4) aumentam na fase orgânica, enquanto que as concentrações dos metais contaminantes (Co, Ni e Li) diminuem, comprovando-se a existência do fenómeno de lavagem com as respectivas trocas iónicas.

Constata-se que a remoção dos metais co-extraídos (Ni e Li) é bastante eficiente, independentemente da solução aquosa utilizada, obtendo-se eficiências de lavagem sempre superior a 61%, podendo até atingir quase os 100%.

Relativamente ao Co, a lavagem é menos eficiente, obtendo-se remoções que rondam os 40% nos ensaios com relação de fase O/A=15/1. Utilizando as soluções 1 ou 2 verifica-se que não

existem diferenças significativas na lavagem dos contaminantes contudo, observa-se a remoção indesejada da fase orgânica de Cd e Mn. Esta remoção é de 39% de Mn, quando se utiliza a solução de Cd, e mais acentuada quando se utiliza a solução de lavagem com Mn (remoção de 46% Cd, para O/A=3/1).

Utilizando a solução mais concentrada de cádmio (solução 3), a lavagem é ligeiramente mais eficiente comparativamente à solução mais diluída, no entanto, a remoção de Mn é superior, atingindo valores de 50% (O/A=3/1).

Na Figura 5.38, está representado, para cada uma das soluções de lavagem, o efeito da razão de fases A/O na lavagem dos metais contaminantes, Co, Ni e Li, existentes na fase orgânica. Nesta representação, as curvas são descendentes, à medida que a razão aumenta, ou seja, a remoção dos metais está a ser mais eficiente, atingindo concentrações próximas do zero na relação de fases A/O maior.

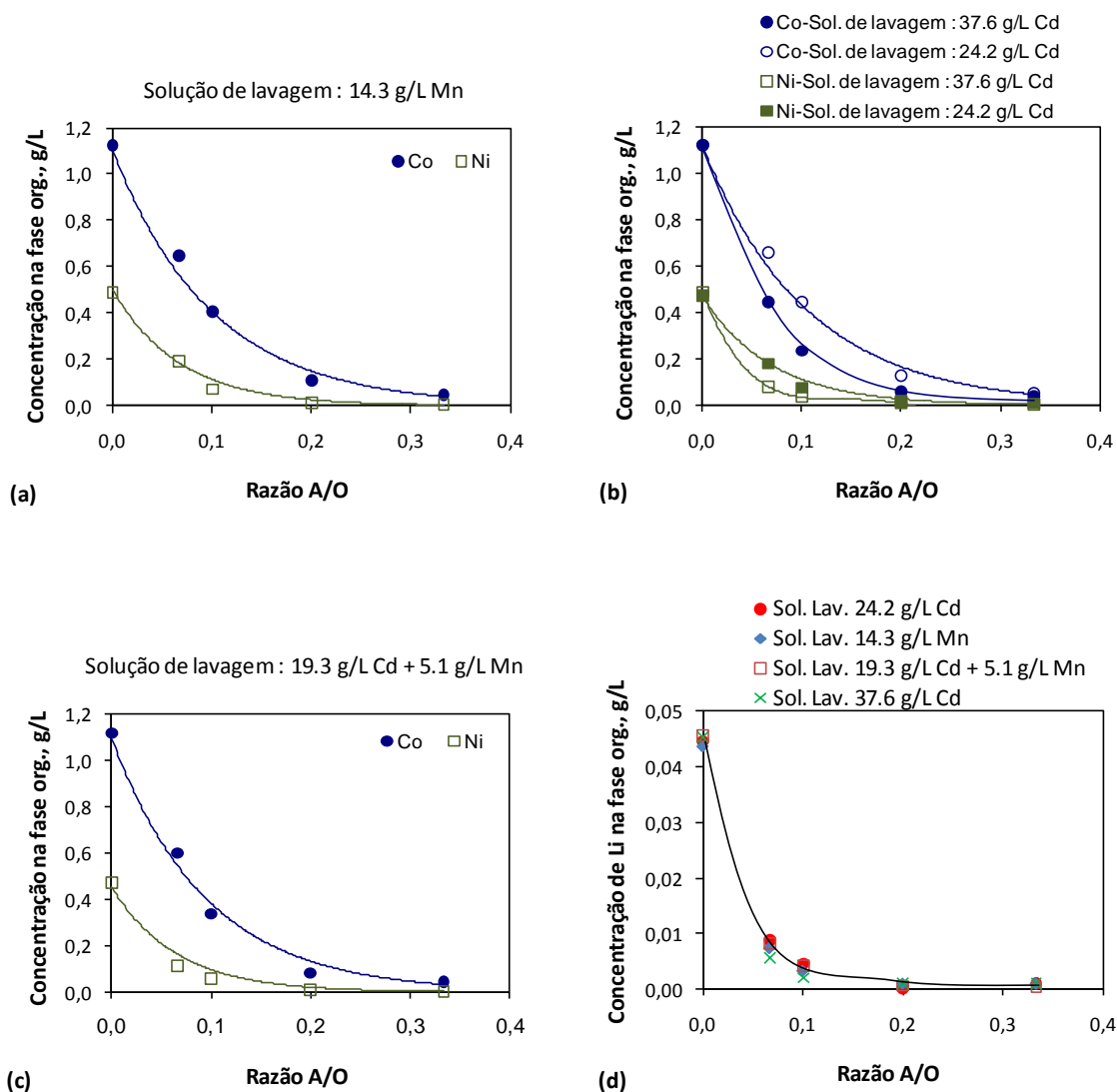


Figura 5.38 - Efeito da razão de fases, A/O, sobre a lavagem dos metais existentes na fase orgânica.

É possível também constatar na Figura 5.38 (b), que as curvas do Co e Ni, utilizando a solução de lavagem mais concentrada de Cd, estão abaixo das curvas que dizem respeito à solução mais diluída, confirmando-se a melhor eficiência de lavagem com a solução mais concentrada.

O aumento da concentração do Mn (ou do Cd), na fase orgânica, por troca iônica está de acordo com a equação (5.2), ou seja, o número de moles de Cd e Mn gastos na lavagem é aproximadamente igual ao número de moles de Cd e Mn previstos estequiometricamente, tal como se pode verificar na Figura 5.39.

Face aos resultados obtidos optou-se pela solução 4 (4.6 g/L Mn e 19 g/L Cd) para esta etapa de lavagem pois, apesar das eficiências serem semelhantes nas várias situações, elas são ligeiramente superiores quando se utiliza a solução de Cd e Mn. Utilizar soluções de lavagem com apenas um metal, Cd ou Mn, tem o grande inconveniente de favorecer a remoção, da fase orgânica, de Mn ou Cd, respectivamente. Além disso, a razão Cd/Mn, na fase orgânica (para as diferentes relações de fase O/A), utilizando a solução de lavagem mista mantém-se próximo do valor inicialmente referido ($\cong 4$), sendo possível assim, que a solução de descarga de lavagem seja adicionada ao circuito de extração, tal como tinha sido proposto anteriormente.

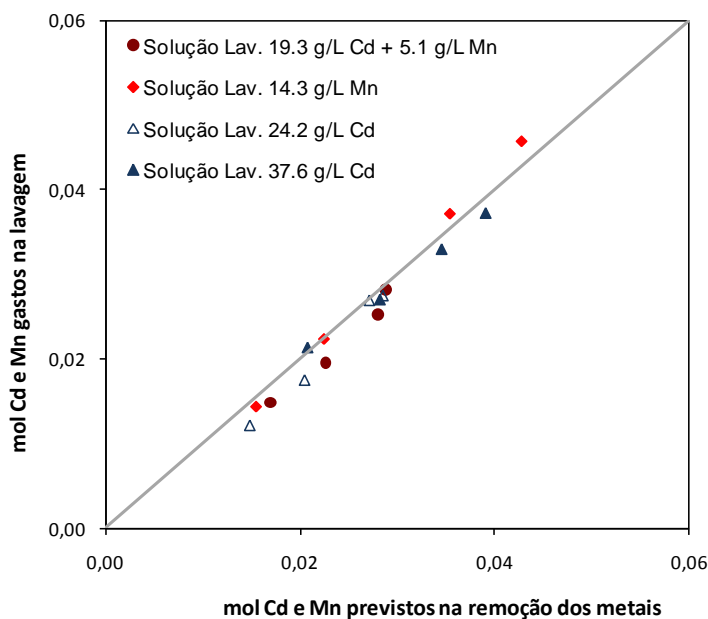


Figura 5.39 - Relação entre o número de moles de Cd e Mn gastos na lavagem e o número de moles de Cd e Mn previstos estequiometricamente.

Simulação da operação de lavagem em contracorrente

Nas Figuras 5.40 e 5.41 apresentam-se os resultados das simulações do processo de lavagem em contracorrente.

Utilizando dois andares verifica-se que é possível remover do solvente a maior parte do Co, Ni e Li co-extraídos. Assim, para uma carga de 1.1 g/L de Co, utilizando uma relação de fases $O/A=7.25$, a concentração deste metal é reduzida para aproximadamente 24.5 mg/L (rendimento de 97.8%).

Com um rendimento de 99.5%, reduz-se a concentração de Ni de 0.6 g/L para 3.14 mg/L.

A remoção do Li também é muito eficiente (rendimento de 99.6%) conseguindo-se reduzir, praticamente num andar, a concentração de 0.045 g/L para 0.2 mg/L.

Com base nestes dados, é possível obter uma fase orgânica com 24.5 mg/L Co, 3.14 mg/L Ni e 0.2 mg/L Li.

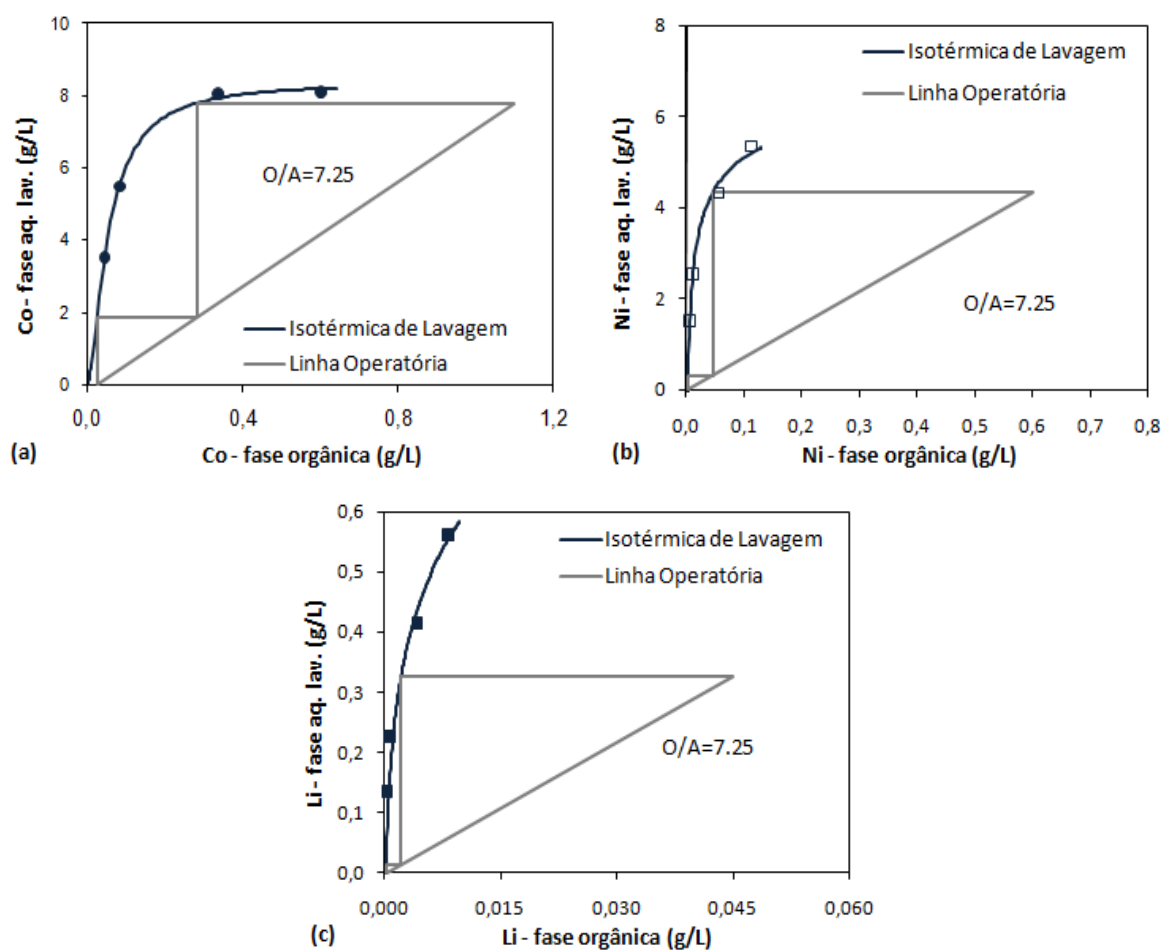


Figura 5.40 - Simulação da lavagem em contracorrente da fase orgânica carregada com 0.66 g/L Mn e 2.8 g/L Cd, usando uma relação $O/A=7.25$. (a) Co; (b) Ni; (c) Li.

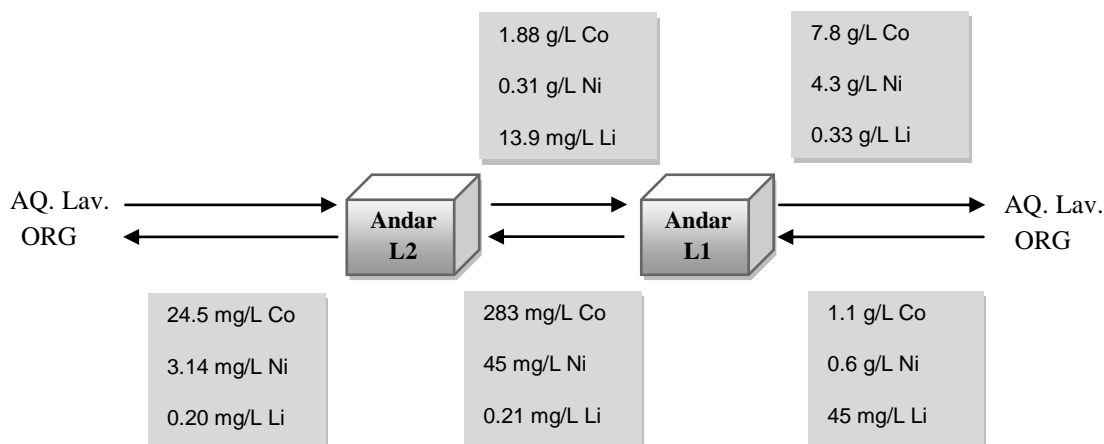


Figura 5.41 - Concentrações de equilíbrio por andares na simulação da lavagem em contracorrente, da fase orgânica carregada, com uma solução contendo 4.6 g/L Mn e 19 g/L Cd, usando uma relação $O/A=7.25$.

5.4.3. Re-extracção do Cádmi e Manganês

Após as operações de extracção e lavagem da fase orgânica, foi estudada a re-extracção do Mn e Cd, utilizando uma solução ácida para inverter o equilíbrio da extracção (equação (3.3)). Nesta operação para além da transferência do Mn e do Cd para a fase aquosa, regenerando o solvente orgânico para posterior reutilização, pretende-se também concentrar a fase aquosa de forma a facilitar a recuperação dos dois metais.

Preparação da fase orgânica

Nesta etapa foi necessário partir de uma fase orgânica contendo uma composição o mais semelhante possível daquela que será expectável obter num processo real, ou seja, após as operações de extracção e lavagem em contracorrente, tal como previsto na secção anterior. A fase orgânica foi inicialmente carregada com Mn e Cd, usando o procedimento descrito na secção da extracção, sendo de seguida lavada com uma solução aquosa contendo 4.6 g/L Mn e 19 g/L Cd, em dois contactos sucessivos na relação de fases $O/A=7.5$, tal como está ilustrado na Figura 5.42.

Após este procedimento, as concentrações finais na fase orgânica foram 1.2 g/L Mn, 5.3 g/L Cd, 43 mg/L Co, 3.9 mg/L Ni e 0.42 mg/L Li, próximos dos valores estimados que se obteriam no final da lavagem em contracorrente.

A concentração da solução H_2SO_4 foi escolhida tendo em atenção a quantidade estequiométrica necessária para a reacção de re-extracção (inversa da equação 3.3). Esta por

sua vez foi obtida tendo em consideração as concentrações de Mn e Cd na orgânica de lavagem, 1.2 g/L e 5.3 g/L, respectivamente. Dado serem metais bivalentes a concentração de ácido sulfúrico necessária, segundo a equação referida, será aproximadamente 0.70 mol dm^{-3} admitindo uma relação de fases O/A=10/1 de modo a concentrar os metais na fase aquosa resultante.

De forma a assegurar a eficiência de re-extracção, decidiu-se utilizar um ligeiro excesso, optando-se por uma solução $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

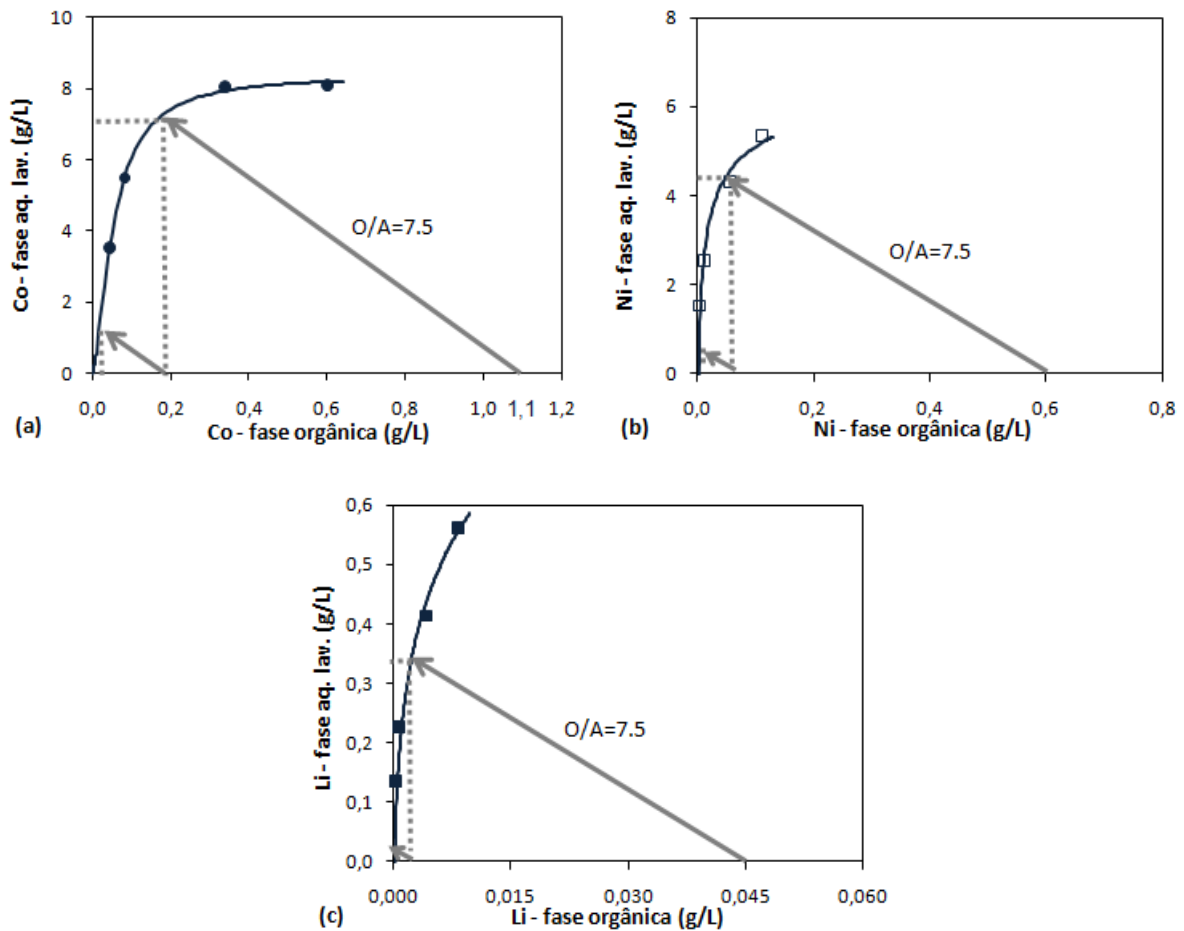


Figura 5.42 - Lavagem da fase orgânica para remoção do Ni (a), Co (b) e Li (c), usando dois contactos sucessivos com a solução de lavagem Mn + Cd na relação O/A=7.5. (a) Co; (b) Ni; (c) Li.

Isotérmicas de equilíbrio de re-extracção do manganês e cádmio

Para avaliar a eficiência da operação de re-extracção determinou-se a respectiva isotérmica de equilíbrio, contactando a solução aquosa ácida e com a fase orgânica carregada, nas relações de fase O/A=20/1, 10/1, 5/1 e 1/1.

As curvas de re-extracção obtidas, Figura 5.43, permitem concluir que é possível obter um re-extracto com aproximadamente 74 g/L Cd e 14 g/L Mn, para uma relação de fases elevada, O/A=20/1.

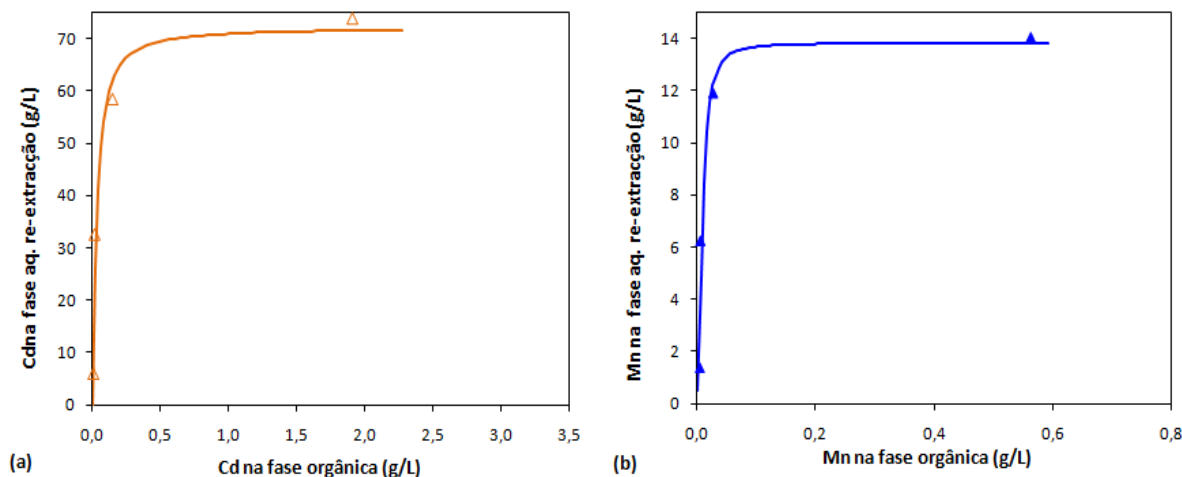


Figura 5.43 - Isotérmica de equilíbrio de re-extracção do Cd e Mn com uma solução 1 mol dm⁻³ H₂SO₄, a partir de uma fase orgânica carregada com 5.3 g/L Cd e 1.2 g/L Mn e os restantes contaminantes.

Na Tabela 5.13, encontram-se as concentrações de equilíbrio do Mn e Cd, bem como dos restantes metais, Co, Ni e Li, na fase aquosa de re-extracção.

Constata-se que o Ni e Li são re-extraídos, quase na totalidade, contaminando o re-extracto na proporção da razão de fases usada. Quanto ao Co, dependendo da razão O/A, cerca de 69% a 73% é re-extraído para a fase aquosa.

Tabela 5.13 - Concentrações de equilíbrio na re-extracção do Mn e Cd e dos restantes metais, a partir de uma fase orgânica carregada, com uma solução 1 mol dm⁻³ H₂SO₄.

O/A	Concentrações na fase aq. re-extracção					Concentrações na fase orgânica				
	Mn	Cd	Co	Ni	Li	Mn	Cd	Co	Ni	Li
	(g/L)		(mg/L)			(g/L)		(mg/L)		
(Inicial)	-	-	-	-	-	1.2	5.3	43	3.9	0.42
20/1	14.1	73.9	591	78	8.2	0.56	1.9	13	< 2	< 0.4
10/1	11.9	58.5	309	39	4.9	0.028	0.15	12	< 2	< 0.4
5/1	6.3	32.6	156	19.5	2.0	0.0063	0.019	12	< 2	< 0.4
1/1	1.4	6.0	31.2	3.9	0.42	0.0055	0.010	12	< 2	< 0.4

Simulação da operação de re-extracção em contracorrente

Na Figura 5.44, é ilustrada a simulação da operação de re-extracção em contracorrente para o Mn e Cd.

Usando uma relação de fases O/A=11.1 e dois andares em contracorrente, demonstra-se que é possível atingir uma recuperação de Mn e Cd de aproximadamente 99.8%, resultando uma fase orgânica praticamente descarregada (cerca de 2.1 mg/L para ambos os metais) e um re-extracto com 59 g/L Cd e 13.3 g/L Mn.

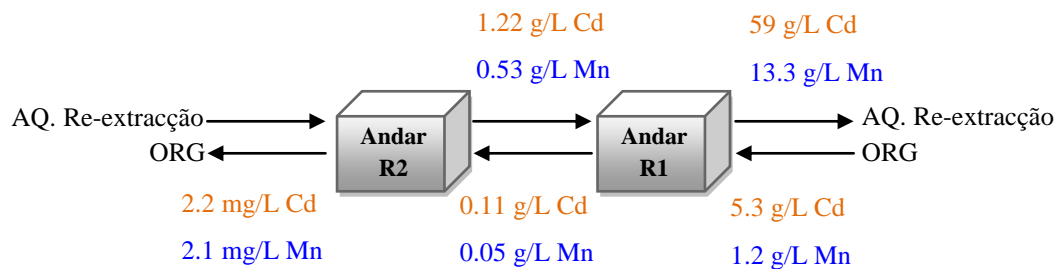
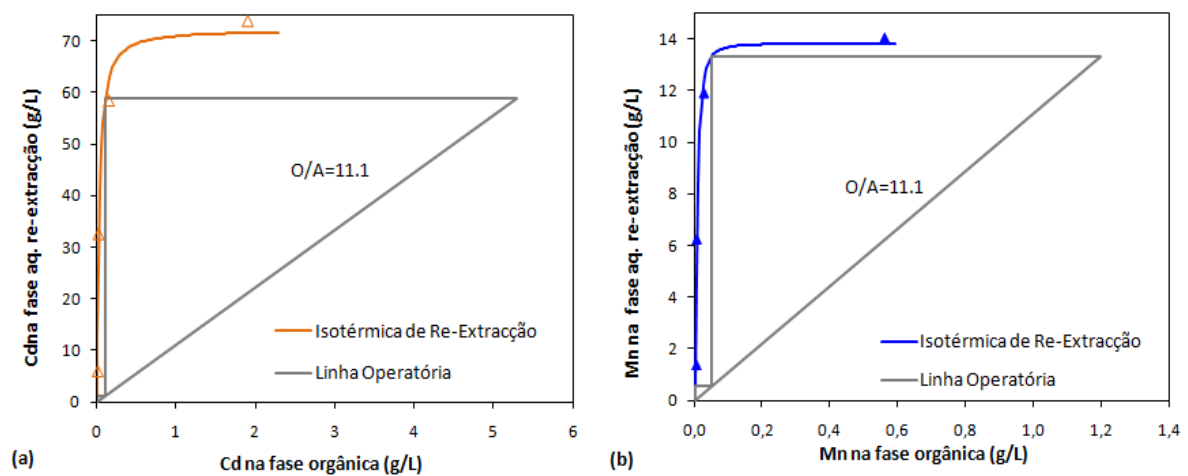


Figura 5.44 - Simulação da re-extracção em contracorrente do Cd e Mn com uma solução 1 mol dm⁻³ H₂SO₄, utilizando dois andares. Carga inicial da fase orgânica: 5.2 g/L Cd e 1.2 g/L Mn.

5.4.4. Simulação do Circuito Global de Separação do Mn e Cd

Com base no estudo anteriormente realizado é possível apresentar o processo global do circuito de separação do manganês e do cádmio (Figura 5.45), verificando-se a possibilidade de recuperar aproximadamente 99% de ambos os metais.

A solução aquosa após a operação de lavagem é adicionada à alimentação, sendo introduzida no processo de extracção.

É de realçar a contaminação do cobalto no re-extracto (0.13 g/L) que poderá influenciar de forma negativa a valorização do solução de Cd e Mn. A operação de lavagem poderá ser melhorada, usando outro agente de lavagem ou soluções de Cd/Mn ligeiramente acidificadas.

É de salientar ainda que, embora a concentração de Cd no esgotado seja residual (0.02 g/L), este metal será contaminante no circuito do cobalto uma vez que, estes dois metais têm afinidades semelhantes para o extractante Cyanex 272 (a utilizar no próximo circuito).

Dado que a extracção com solventes não permitiu separar o Mn do Cd, será necessário para fins comerciais, utilizar outro tipo de processos químicos para atingir esse fim. O manganês apresenta diferentes estados de oxidação (+2, +3, +4, +6 e +7) pelo que, adicionando um oxidante adequado seria possível oxidar este metal e produzir uma espécie insolúvel, o MnO_2 , por exemplo. A formação deste produto teria como vantagem a reutilização do MnO_2 nas pilhas do sistema electroquímico Zn- MnO_2 (salinas ou alcalinas); esta sugestão não foi objecto de estudo neste trabalho.

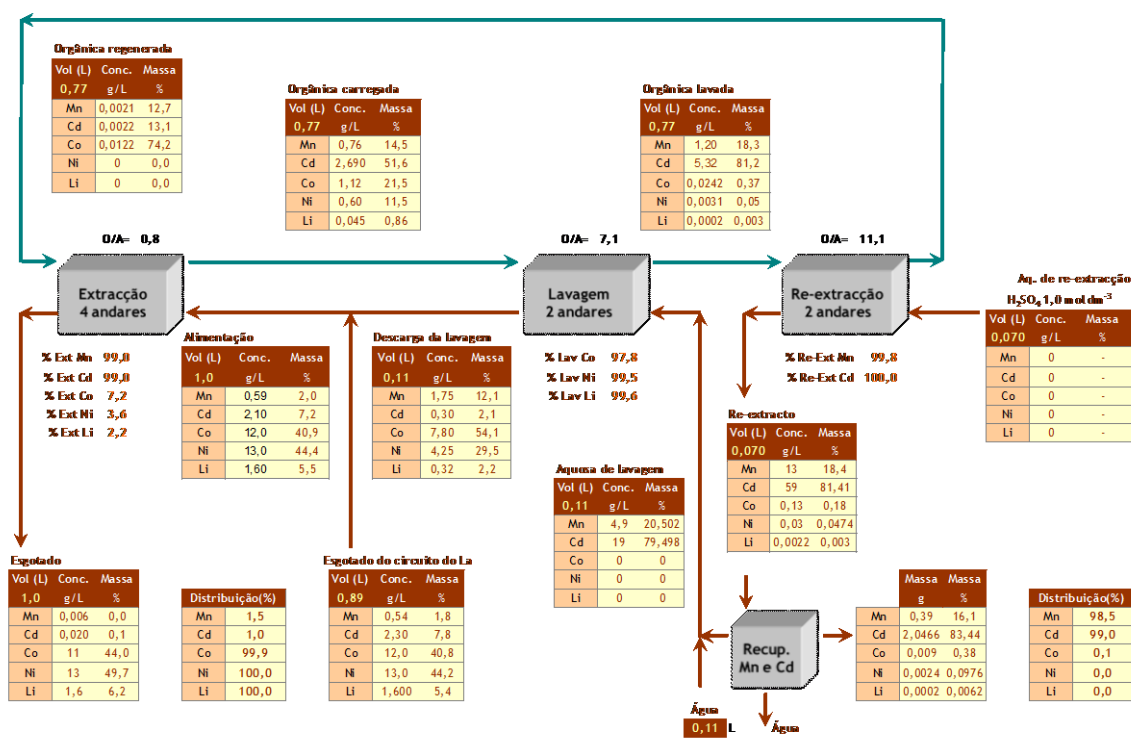


Figura 5.45 - Proposta de processo de separação do cádmio e manganês por extracção com solventes e respectivo balanço mássico.

5.5. Circuito de Separação do Cobalto no Fluxo Ni-Co

Tal como já mencionado, a separação Co/Ni será realizada através do extractante Cyanex 272 pois, quando comparado com o DEHPA, aquele é mais selectivo, tal como se verificou na secção 5.1.

5.5.1. Extracção do Cobalto

Optimização das condições de extracção

Para o estudo de separação do cobalto por extracção com solventes utilizou-se uma solução aquosa com a composição semelhante à obtida no esgotado do circuito anterior, contendo 11 g/L Co, 13 g/L Ni, 1.6 g/L Li, 6 mg/L Mn e 20 mg/L Cd.

Tal como no circuito anterior, realizaram-se um conjunto de ensaios com vista à optimização do pH a utilizar na extracção do cobalto. O extractante utilizado foi o Cyanex 272, com uma concentração de 1.0 mol dm^{-3} . A escolha desta concentração deve-se à elevada concentração de cobalto a extrair (11 g/L na fase aquosa) devendo assim a concentração do extractante ser suficientemente elevada para proporcionar boa eficiência extractiva e simultaneamente uma elevada carga na fase orgânica. Concentrações superiores a 1 mol dm^{-3} são desaconselhadas devido ao aumento da viscosidade.

Foram realizados contactos entre as duas fases, a pH controlado (5.0, 5.3, 5.7 e 6.0), utilizando duas relações O/A, 1/5 e 10/1, sendo a primeira destinada à estimativa da carga na fase orgânica e da selectividade, e a segunda para avaliação da eficiência extractiva.

As concentrações de equilíbrio obtidas na fase orgânica, para a relação de fases que permite avaliar a carga máxima, O/A=1/5, são apresentadas na Figura 5.46. Verifica-se que a carga de Co na fase orgânica varia entre os 15.8 e 25 g/L, sendo máxima a pH=6.0. O maior contaminante na fase orgânica é o Ni, cujas concentrações variam entre os 0.33 g/L e os 0.56 g/L, seguindo-se o Cd e o Mn, com concentrações, a pH=6.0, próximas dos 54 mg/L e 35 mg/L, respectivamente. O Li é o metal que menos contamina a fase orgânica.

Salienta-se que o aumento do pH dificultou significativamente a separação das duas fases, registando-se uma maior viscosidade da fase orgânica a pH=5.7 e 6.0, resultante do aumento da concentração de Co.

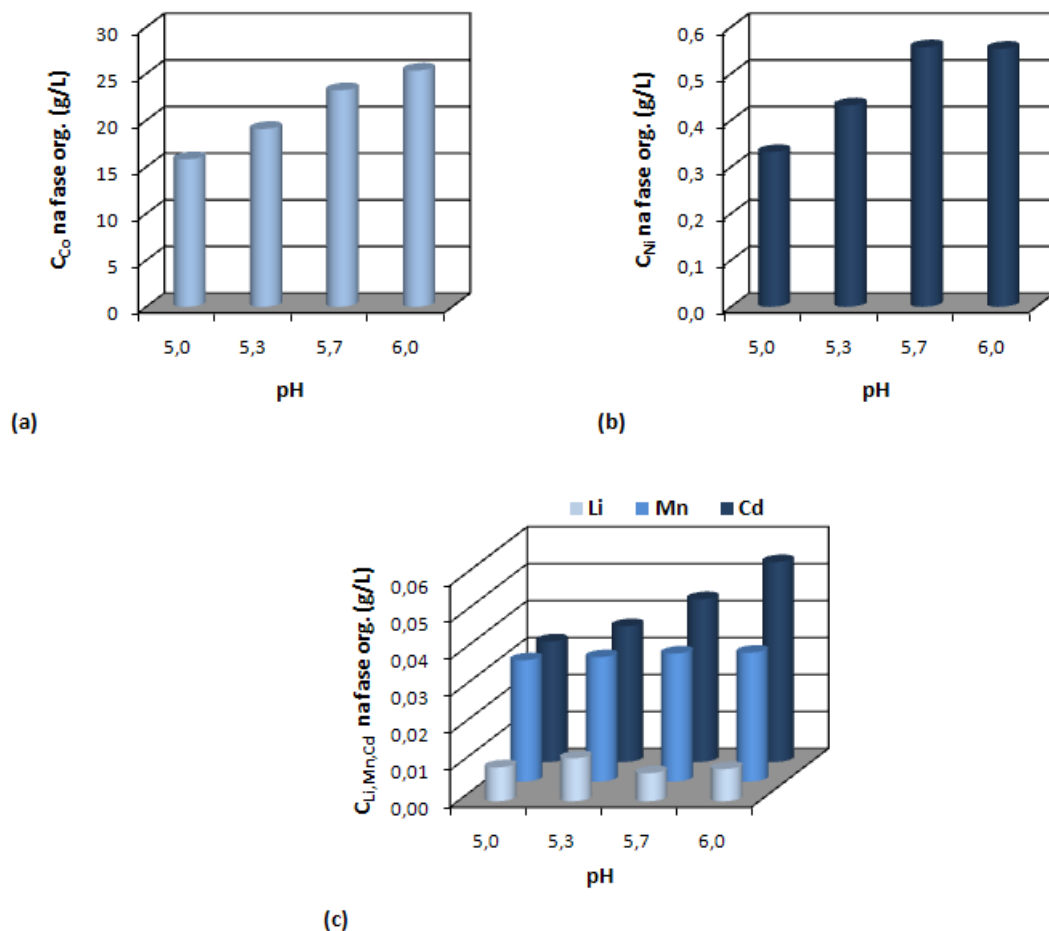


Figura 5.46 - Concentrações nas fases orgânicas para os diferentes metais no contacto com o extractante 1.0 mol dm⁻³ Cyanex 272, a pH 5.0, 5.3, 5.7 e 6.0, na relação O/A=1/5.

Determinou-se o factor de separação, β , para quantificar a selectividade na extracção dos diferentes metais. Na Figura 5.47, apresentam-se os valores destes factores para os pares Co/outros metais.

Os factores de separação para o par Co/Ni são todos da mesma ordem de grandeza, mas ligeiramente superiores (aproximadamente 96) a pH=6.0, sendo a separação, com base neste parâmetro, mais eficiente nestas condições. Os valores de β para para o par Co/Mn são inferiores a 1, confirmando-se a afinidade destes dois metais para o Cyanex e a futura contaminação do Mn na fase orgânica. No caso do Cd, apesar dos factores de separação serem superiores (próximos de 1), a selectividade do extractante na separação deste metal do Co, também não é eficiente. Recorde-se que a presença de Cd e Mn neste circuito se deve apenas aos teores residuais destes metais após o circuito extractivo anterior.

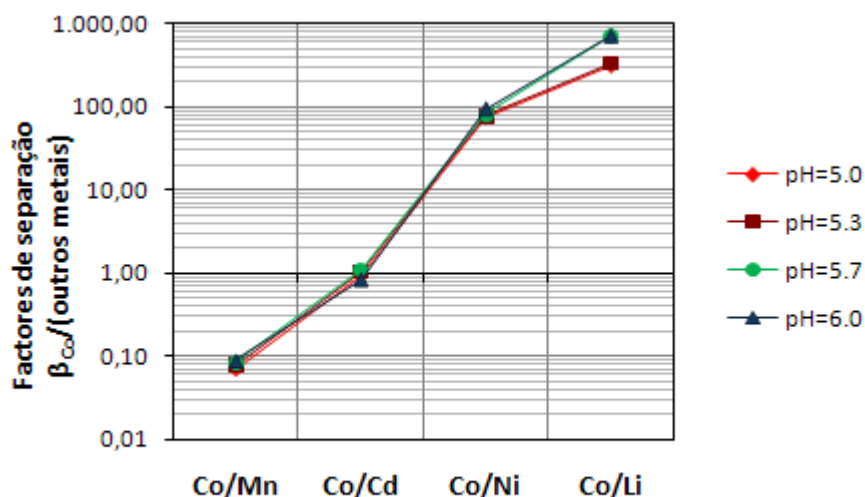


Figura 5.47 - Factores de separação do Co relativamente aos restantes metais. Extractante: 1 mol dm^{-3} Cyanex 272; O/A=1/5.

A razão entre a concentração do Co e a soma das concentrações de todos os metais incluindo o próprio Co, na fase orgânica (outro parâmetro de selectividade), permite concluir que existe uma elevada pureza em Co nesta mesma fase. A fracção mássica de Co assume um valor próximo de 0.98 independentemente da relação de fases O/A usada.

Foi também avaliada a eficiência de extracção, agora usando a relação O/A=10, com base nas percentagens de extracção, apresentadas na Tabela 5.14.

As percentagens de extracção do Co não dependem muito do pH, obtendo-se valores da ordem dos 99% para qualquer uma das condições testadas, o que demonstra que o processo de extracção é bastante eficiente. Verifica-se no entanto, uma concentração de Co no esgotado, a pH=5.0, de aproximadamente 50 mg/L, ao contrário do que acontece a pH=6.0 onde a contaminação é da ordem dos 2.5 mg/L. Embora não haja diferenças significativas nas diferentes condições, a pureza do esgotado será maior a pH=6.0.

Os resultados obtidos sugerem que as melhores condições para o processo de extracção do cobalto são atingidas a pH 6.0, pois permitem obter simultaneamente uma elevada selectividade, uma elevada eficiência de extracção e uma carga superior daquele metal na fase orgânica. Contudo, e apesar de todos estes factores contribuírem para uma recuperação eficaz do Co, a viscosidade do extractante é um factor a ter em consideração, pois industrialmente poderá dificultar significativamente o processo de extracção.

Tabela 5.14 - Concentrações de equilíbrio, na fase aquosa, após contacto com o extractante 1.0 mol dm⁻³ Cyanex 272, na relação O/A=10/1.

	Concentrações na fase aquosa					% Extração				
	g/L			mg/L						
	Co	Ni	Li	Cd	Mn	Co	Ni	Li	Cd	Mn
inicial	11.3	12.2	1.41	21.0	7.7	-	-	-	-	-
pH										
5.0	0.05	1.41	0.77	0.8	0.24	99.4	80.9	29.5	95	96
5.3	0.017	0.56	0.66	0.8	0.20	99.8	90.1	40.6	95	97
5.7	0.0046	0.13	0.42	0.7	0.18	99.9	94.1	60.0	96	97
6.0	0.0025	0.035	0.27	0.6	0.12	99.9	96.8	69.1	96	98

Com base nestas evidências entendeu-se razoável determinar duas isotérmicas, a pH=6 e pH=5.3, sendo a segunda uma possível alternativa caso os problemas de viscosidade verificados ao maior valor de pH tornem o processo impraticável. A pH=5.3, não se obtem uma carga de Co na orgânica tão elevada (19.1 g/L), no entanto é possível atingir uma eficiência de extração quase semelhante àquela que se obteve a pH=6.0.

Relativamente aos metais contaminantes, verifica-se que as concentrações de Mn e Li são idênticas aos dois valores de pH (Figura 5.46); a contaminação em Ni e Cd é inferior a pH=5.3.

Isotérmicas de equilíbrio de extração do cobalto

Foram então determinadas as isotérmicas de extração para o circuito de cobalto, utilizando a solução aquosa com a seguinte composição : 11.3 g/L Co, 12.3 g/L Ni, 1.4 g/L Li, 7.7 mg/L Mn e 24.3 mg/L Cd; estes valores são semelhantes aos obtidos no esgotado do circuito anterior. Os vários pontos de equilíbrio foram obtidos através de contactos entre as duas fases, a pH controlado, 5.3 e 6.0, usando as relações de fases O/A de 5/1, 2/1, 1/1, 1/2 e 1/5. Como fase orgânica, utilizou-se 1.0 mol dm⁻³ Cyanex 272.

Na Figura 5.48, apresentam-se as isotérmicas de extração do cobalto. Analisando estas curvas de equilíbrio verifica-se que é possível obter elevadas concentrações do metal na fase orgânica. Para valores de pH 5.3 a capacidade do extractante situa-se próximo de 20 g/L,

enquanto que a pH 6.0 é possível atingir concentrações de cobalto superiores, tal como se esperava (próximo de 30 g/L). Apesar dos resultados serem menos favoráveis em termos de carga na orgânica, a pH 5.3, registou-se um aumento significativo da fluidez do extractante. Os problemas de viscosidade a pH 6 continuaram a observar-se nas relações de fase O/A de 1/5, 1/2 e 1/1.

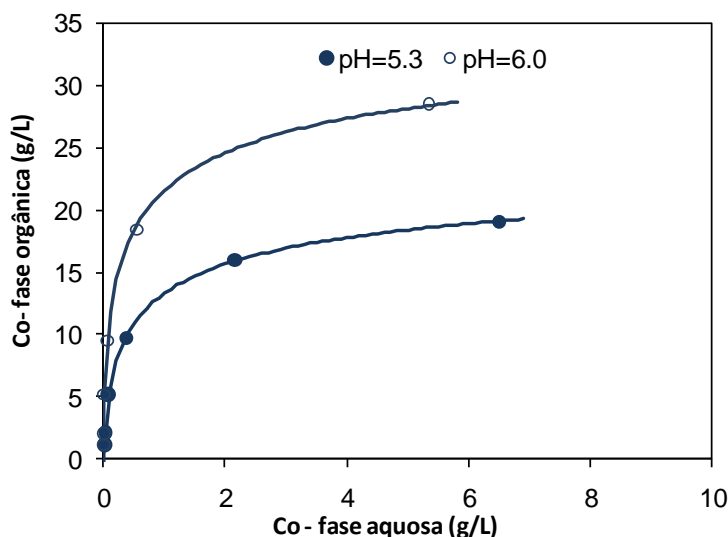


Figura 5.48 - Isotérmicas de equilíbrio de extração do cobalto com 1.0 mol dm^{-3} Cyanex 272, a pH controlado, 5.3 e 6.0.

Comportamento dos outros metais

Após determinação das isotérmicas, foi avaliada a co-extração dos outros metais presentes na solução, com vista a determinar a sua interferência, como contaminantes, no processo de extração do Co. As curvas de equilíbrio para o níquel, lítio, manganês e cádmio são apresentadas na Figura 5.49.

As curvas de equilíbrio do manganês e do cádmio são ascendentes verificando-se, na zona final, uma tendência para a estabilização no caso do cádmio. O comportamento destes dois metais é indício da contaminação da fase orgânica na extração do cobalto, sendo maior a pH=6.0.

A contaminação destes dois metais é também visível na Figura 5.50 (a) e (b), onde se constata que a relação entre as concentrações de Cd e Co, bem como entre o Mn e Co, na fase orgânica, é sempre crescente o que revela que, mesmo existindo elevadas concentrações de

Co não é possível melhorar a selectividade em relação ao Cd e Mn. Esta situação era previsível, tendo em conta as conclusões dos ensaios da Figura 5.1 (b).

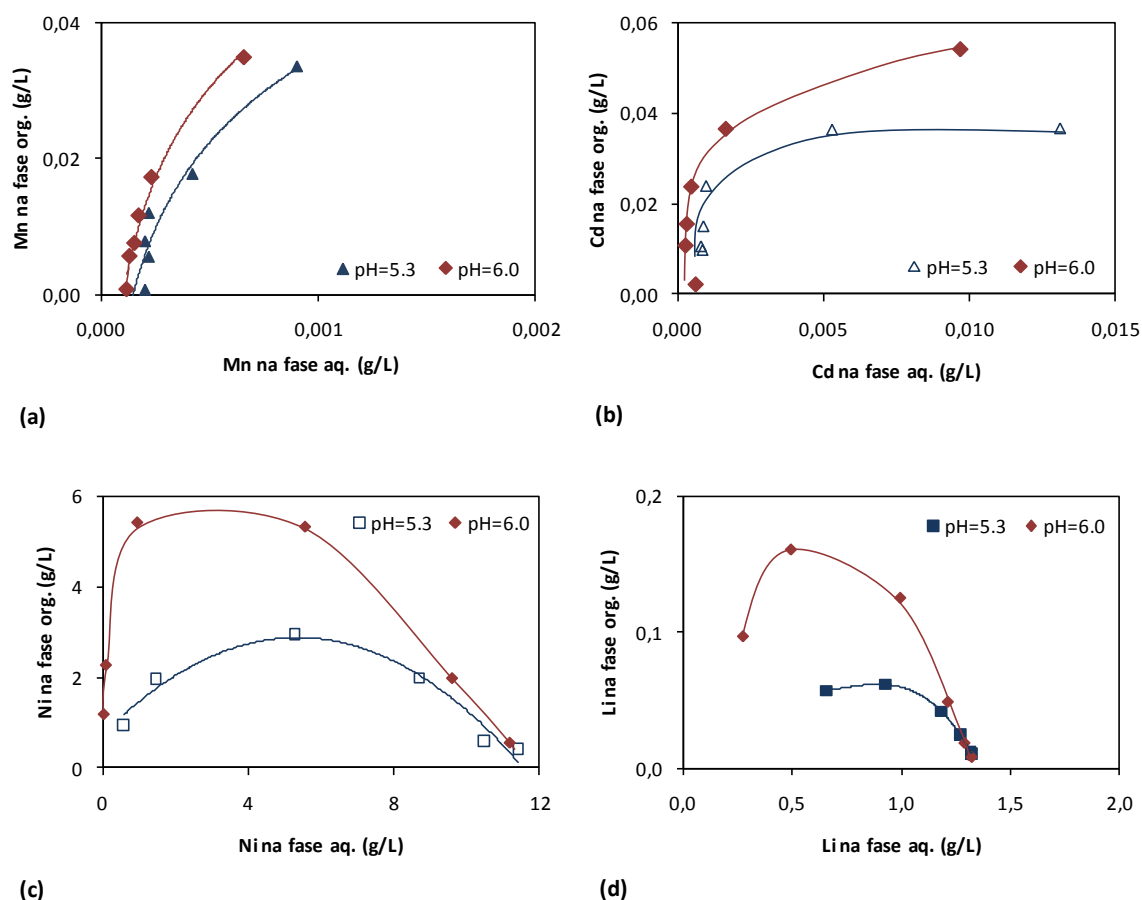


Figura 5.49 - Isotérmicas de equilíbrio de extracção do Mn (a), Cd (b), Ni (c) e Li (d) com 1 mol dm^{-3} Cyanex 272.

No caso do níquel e do lítio observa-se o mesmo comportamento já identificado nos circuitos anteriores, isto é, as isotérmicas são decrescentes a partir de uma determinada concentração.

À medida que o solvente fica mais carregado com o elemento principal, o cobalto, a extracção daqueles dois metais é inibida, ou seja, a selectividade do Cyanex 272 aumenta. Na Figura 5.49 (c) e (d), os últimos pontos das curvas correspondem à situação em que a fase orgânica encontra-se mais carregada em cobalto, pelo que a co-extracção do Ni e Li decresce necessariamente.

Este efeito é também visível na Figura 5.50 (c) e (d), onde se verifica um decréscimo da concentração de Ni e Li, na fase orgânica, à medida que a concentração de Co aumenta, ou seja, a composição de equilíbrio dos metais co-extraídos está condicionada pelo concentração do elemento principal. É de salientar ainda, que a contaminação em Ni e Li, para qualquer concentração de cobalto, é maior nos ensaios realizados a pH 6.0.

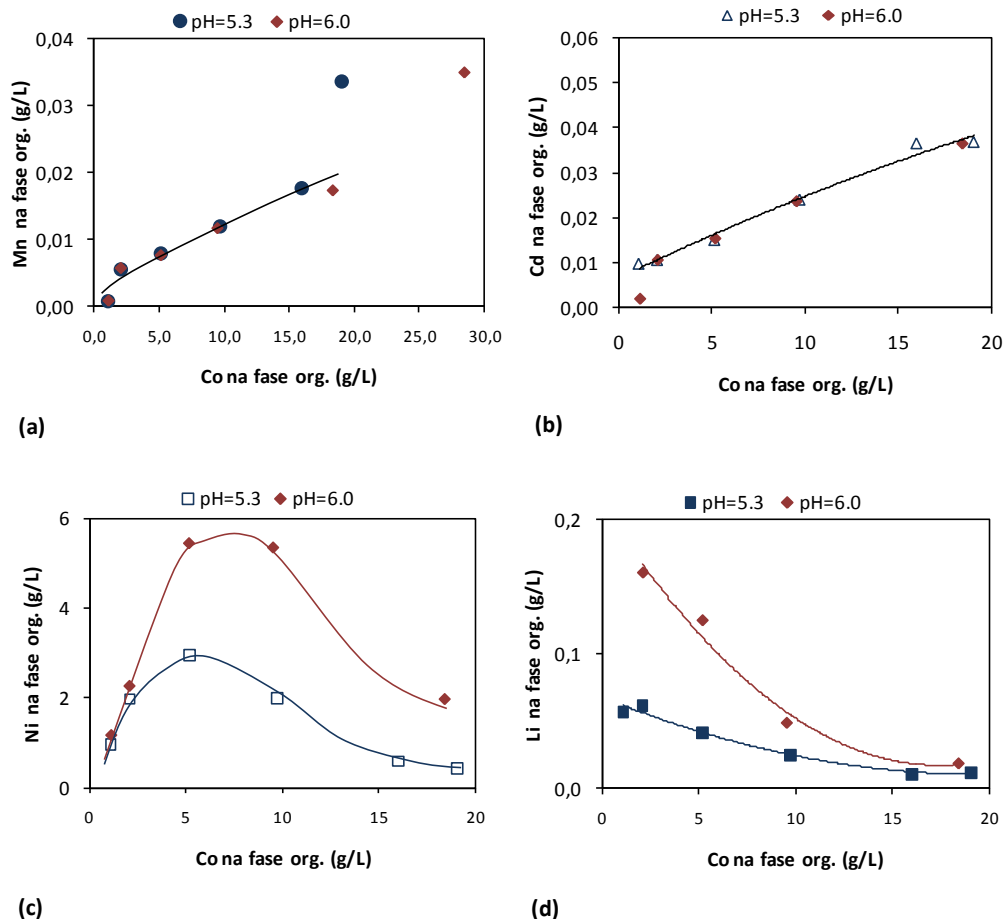


Figura 5.50 - Correlação entre as concentrações na fase orgânica do Co e dos restantes metais, no equilíbrio de extracção da solução aquosa a pH=5.3 e pH=6.0 com 1 mol dm^{-3} Cyanex 272: Mn (a), Cd (b), Ni (c) e Li (d).

Com base nestes resultados, é possível definir o valor de pH adequado para a extracção do cobalto neste terceiro circuito, optando-se pelo valor de 5.3. Apesar da capacidade de carga do extractante ser superior a pH 6.0, é possível obter uma boa selectividade em relação aos outros metais e uma contaminação de Ni e Li inferior a pH 5.3. Além disso, a pH mais baixo obtém-se uma melhoria na fluidez da fase orgânica, aspecto relevante a considerar em condições reais de operação.

Simulação da operação de extracção em contracorrente

A simulação da extracção do cobalto em contracorrente, utilizando 3 andares, é apresentada na Figura 5.51. De acordo com os resultados obtidos, partindo de uma solução aquosa contendo 11.1 g/L Co e utilizando uma relação de fases O/A de 0.59, obtém-se um esgotado aquoso de 14 mg/L Co (rendimento de extracção de 99.9 %) e uma fase orgânica carregada com 18.9 g/L Co.

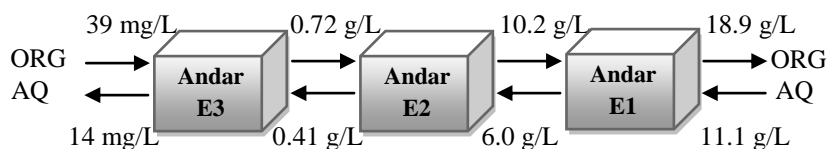
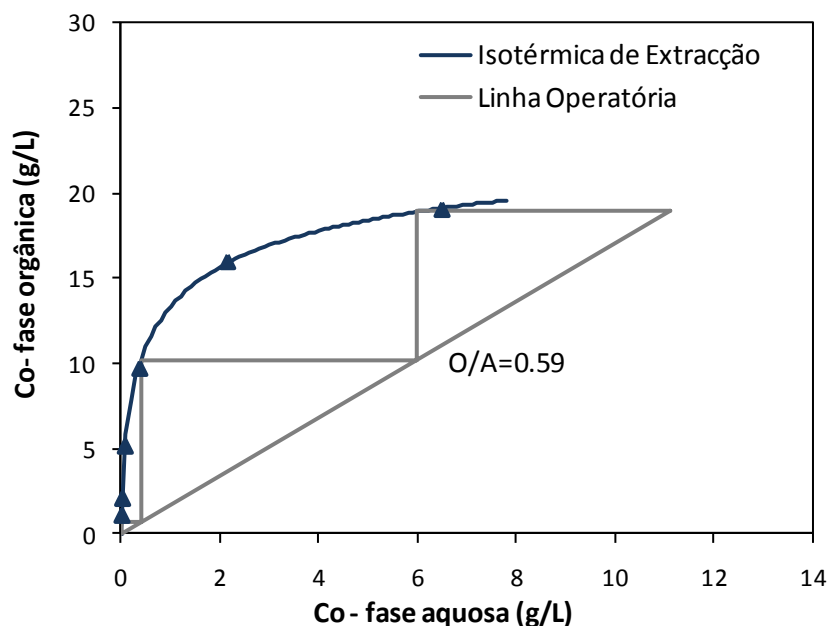
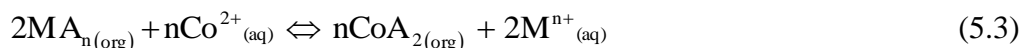


Figura 5.51 - Concentrações de equilíbrio por andares na simulação de extração do Co, em contracorrente.

A co-extração do Co, Ni e Li na operação de extração pode ser estimada a partir das correlações apresentadas na Figura 5.50. Assim, para uma concentração de 18.9 g/L Co, as concentrações previsíveis das impurezas Ni, Li, Mn e Cd, na fase orgânica, serão, 0.40 g/L, 0.012 g/L, 0.030 g/L e 0.037 g/L, respectivamente.

5.5.2. Lavagem da Fase Orgânica Carregada

O estudo da lavagem da fase orgânica carregada com cobalto foi realizada com base nos mesmos princípios expostos nos circuitos anteriores. Uma vez que o extractante tem grande afinidade para o Co, foi preparada uma solução aquosa contendo este metal, a qual, após contacto com a fase orgânica carregada, permitiu a remoção dos contaminantes, através da reacção de troca iónica:



onde M = Mn, Cd, Ni e Li.

Preparação da fase orgânica carregada

Tal como nos circuitos anteriores, foi necessário preparar o solvente, por contacto deste com a solução aquosa de alimentação, em condições que permitissem obter uma fase orgânica carregada com uma composição o mais próximo possível do valor previsto num processo real, ou seja, após a operação de extracção em contracorrente (18.9 g/L Co, 0.40 g/L Ni, 0.012 g/L Li, 0.030 g/L Mn e 0.037 mg/L Cd).

Com base na curva de equilíbrio obtida no circuito anterior, avaliou-se qual a razão de fases apropriada para obter, num simples contacto (a pH 5.3), a composição pretendida, como se ilustra na Figura 5.52.

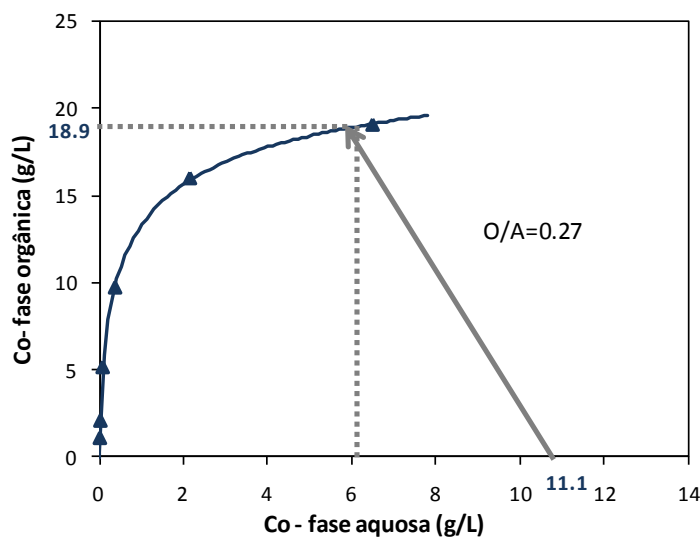


Figura 5.52 - Carga da fase orgânica (1 mol dm^{-3} Cyanex 272) com 18.9 g/L, num contacto simples.

Preparação da fase aquosa de lavagem

Considerando as concentrações dos contaminantes na fase orgânica, apresentados na simulação da operação de extracção e de acordo com a relação estequiométrica da equação (5.3), foi utilizada uma solução aquosa de lavagem com 15 g/L de Co. A escolha desta concentração, superior ao que seria necessário estequiometricamente (aproximadamente 4.5 g, considerando um $O/A=10/1$), permite que os metais co-extraídos sejam removidos da fase orgânica por troca iónica com o cobalto e, simultaneamente, permite que a solução aquosa final de lavagem possa ser adicionada ao circuito de extracção, sem alterar significativamente a concentração do Co neste (aproximadamente 11 g/L).

Isotérmicas de lavagem da fase orgânica

As isotérmicas de equilíbrio de lavagem foram determinadas por contacto entre as fases orgânicas carregadas e a fase aquosa de lavagem, para várias relações de fase O/A (3/1, 5/1, 10/1 e 15/1).

A Tabela 5.15 apresenta os resultados obtidos. Como se verifica, a lavagem dos elementos Ni e Li é bastante eficiente, verificando-se ser possível remover a maior parte destes dois metais co-extraídos (eficiências acima dos 84 % e 94 % para o Ni e Li, respectivamente).

Tabela 5.15 - Lavagem da fase orgânica 1 mol dm^{-3} Cyanex 272 carregada, com uma solução contendo 15 g/L Co: concentrações de equilíbrio, na fase orgânica, e rendimentos de lavagem.

Solução de lavagem e O/A	Concentrações na fase orgânica					Rendimentos de lavagem (%)			
	Co (g/L)	Contaminantes (mg/L)				Ni	Mn	Cd	Li
		Ni	Mn	Cd	Li				
(Inicial)	19.6	355	30	37	12	-	-	-	-
15/1	19.8	57	29	36	1	84	22	2	92
10/1	19.8	51	30	36	<1	86	20	4	>92
5/1	19.7	29	29	34	<1	92	21	9	>92
3/1	20.0	15	29	32	<1	96	22	15	>92
10/1 (*)	19.6	7.0	27	33	<1	98	27	11	>92

(*)Ponto extra obtido após 2 contactos sucessivos da fase orgânica, na relação de fases O/A=10, com fase aquosa de lavagem fresca.

Ao contrário daqueles metais, as eficiências de lavagem do Mn e Cd são claramente inferiores, justificando-se este fenómeno pela semelhança das afinidades do Cd, Mn e Co pelo extractante Cyanex 272, tal como verificado na Figura 5.1 (b). Para minimizar esta contaminação destes dois metais, o processo de extracção do segundo circuito poderá ser melhorado, utilizando condições mais favoráveis, ou então utilizar outras alternativas de lavagem da fase orgânica. Por exemplo, é possível utilizar complexantes inorgânicos, como o tiosulfato de sódio ou cloreto de amónio, para melhorar a eficiência de lavagem do Cd (Nogueira, 2001; Nogueira, Oliveira e Pedrosa, 2003). No entanto, este processo apesar de ser

eficiente apresenta desvantagens, uma vez que não é possível recircular a solução de lavagem ao circuito principal, havendo perda dos metais removidos na lavagem.

As isotérmicas de lavagem dos diferentes metais, são apresentados na Figura 5.53.

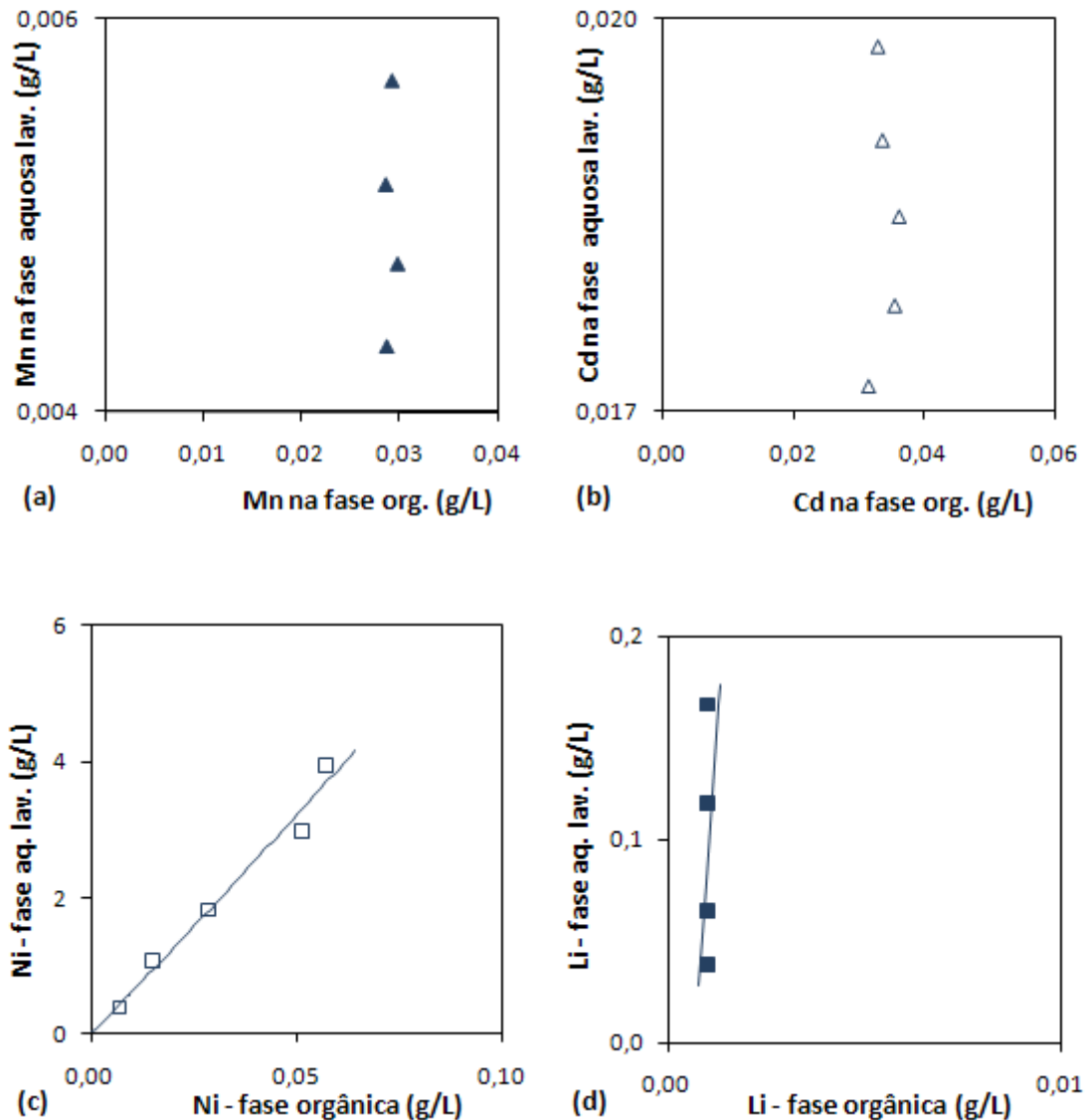


Figura 5.53 - Isotérmicas de lavagem da fase orgânica (1 mol dm^{-3} Cyanex 272) carregada com uma solução aquosas contendo 15.5 g/L Co .

As curvas de equilíbrio do Cd e Mn são praticamente verticais intersectando o eixo das abcissas num valor próximo do valor inicial da concentração existente na fase orgânica, ou seja, a eficiência de lavagem destes dois metais é muito baixa, tal como já mencionado anteriormente. No caso do lítio, embora a curva seja também praticamente vertical, a situação é diferente pois neste caso, a concentração deste metal na fase orgânica, após contacto, é

muito inferior (aproximadamente 1 mg/L) à concentração existente na orgânica inicial (12 mg/L).

O número de moles de Co gastos na lavagem, para a maioria dos ensaios, é ligeiramente inferior ao número de moles de Co previstos estequiometricamente, tal como se pode verificar na Figura 5.54.

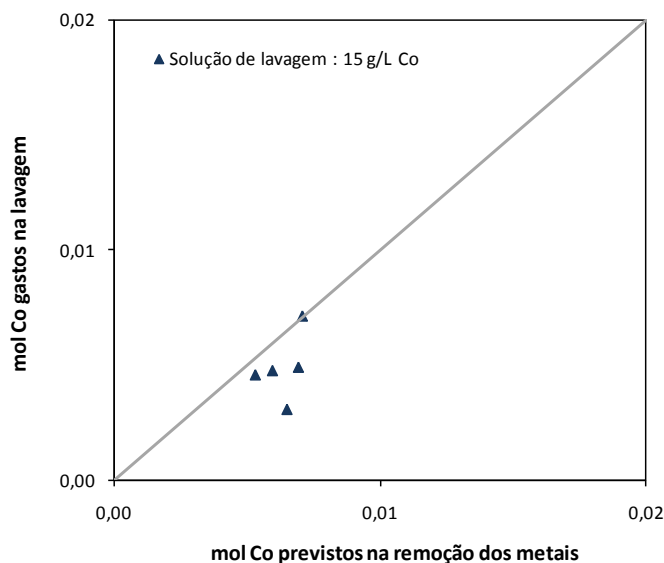


Figura 5.54 - Relação entre o número de moles de Co gastos na lavagem e o número de moles de Co previstos estequiometricamente.

Simulação da operação de lavagem em contracorrente

Nas Figuras 5.55 e 5.56 apresentam-se os resultados das simulações do processo de lavagem em contracorrente. Para uma carga de 0.40 g/L Ni, utilizando uma relação de fases O/A=9.7, a concentração de Ni é reduzida para 8.0 mg/L em dois andares, correspondendo a uma eficiência de lavagem de 98.0 %. No caso do Li em que a lavagem é praticamente efectuada num andar, é possível reduzir a sua concentração de 12 mg/L para 0.7 mg/L (eficiência de 94.2%).

As isotérmicas de lavagem do Cd e Mn não são apresentadas, pois como se constatou a eficiência de lavagem destes dois metais é muito baixa. Após contacto com a solução de lavagem de Co 15 g/L é previsível que fiquem na fase orgânica lavada, de acordo com a Tabela 5.15, aproximadamente 29 mg/L Mn e 35 mg/L Cd.

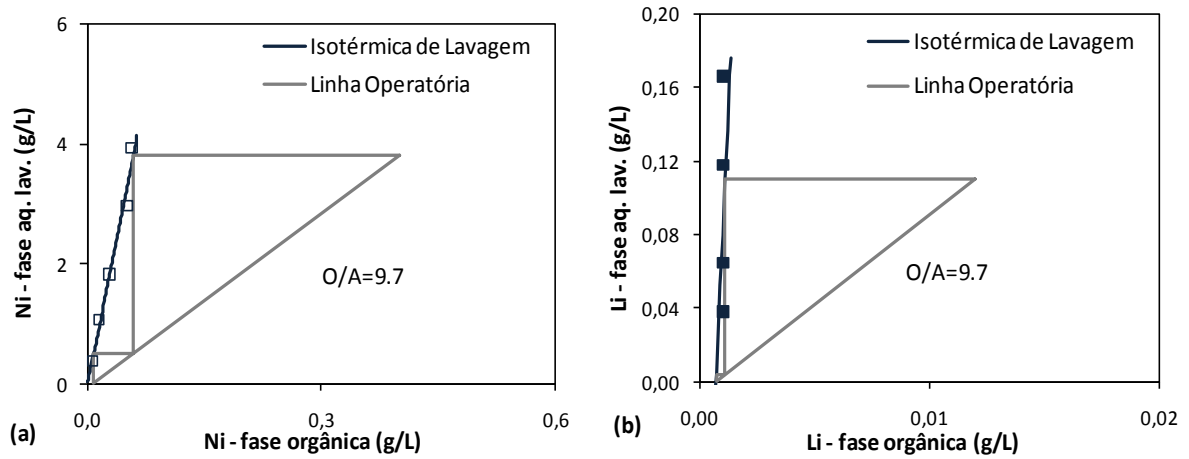


Figura 5.55 - Simulação da lavagem em contracorrente da fase orgânica carregada com cobalto, usando uma razão O/A=9.7: (a) Ni; (b) Li.

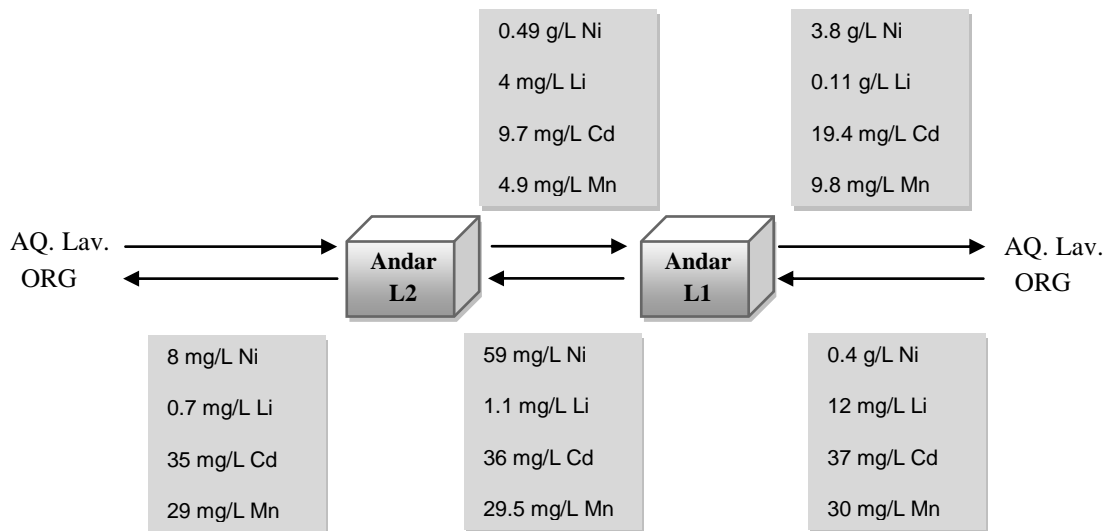


Figura 5.56 - Concentrações de equilíbrio por andares na simulação da lavagem em contracorrente, da fase orgânica carregada, com uma solução contendo 18.9 g/L Co, usando uma relação O/A=9.7.

5.5.3. Re-extracção do Cobalto

Após as operações de extracção e lavagem da fase orgânica, estudou-se a re-extracção do cobalto, utilizando uma solução ácida para inverter o equilíbrio da extracção (equação (3.3)). Nesta operação para além da transferência do Co para a fase aquosa, regenerando o solvente orgânico para posterior reutilização, torna-se necessário concentrar a fase aquosa resultante, de modo a facilitar a posterior recuperação do metal.

Preparação da fase orgânica

Nesta etapa foi novamente necessário partir de uma fase orgânica contendo uma composição o mais semelhante possível daquela que será expectável obter num processo real, ou seja, após as operações de extracção e lavagem em contracorrente.

A fase orgânica foi inicialmente carregada com Co, por contacto entre a fase orgânica fresca (Cyanex 1.0 mol dm⁻³) e a solução de alimentação, na relação O/A=0.27, a pH=5.3 (Figura 5.52) e seguidamente lavada com uma solução aquosa contendo 15.0 g/L Co, em dois contactos sucessivos na relação de fases O/A=10.5, tal como está ilustrado na Figura 5.57.

Após este procedimento, as concentrações finais na fase orgânica foram 19.5 g/L Co, 0.039 g/L Cd, 0.035 g/L Mn, 7 mg/L Ni e 0.7 mg/L Li, próximos dos valores que se obteriam no final da lavagem em contracorrente.

Na re-extracção foi utilizada uma solução 2.2 mol dm⁻³ H₂SO₄. Esta concentração foi obtida considerando a estequiometria da equação de re-extracção e o valor da solubilidade do sulfato de cobalto (129 g/dm³ expressa em Co) (Sóhnel e Novotný, 1985). De facto, de forma a concentrar o cobalto no licor de re-extracção e produzir uma solução quase saturada, seria necessário utilizar uma relação O/A=6.6 (129/19.5). Nestas condições a concentração em H₂SO₄ necessária estequiometricamente é mesmo 2.2 mol dm⁻³.

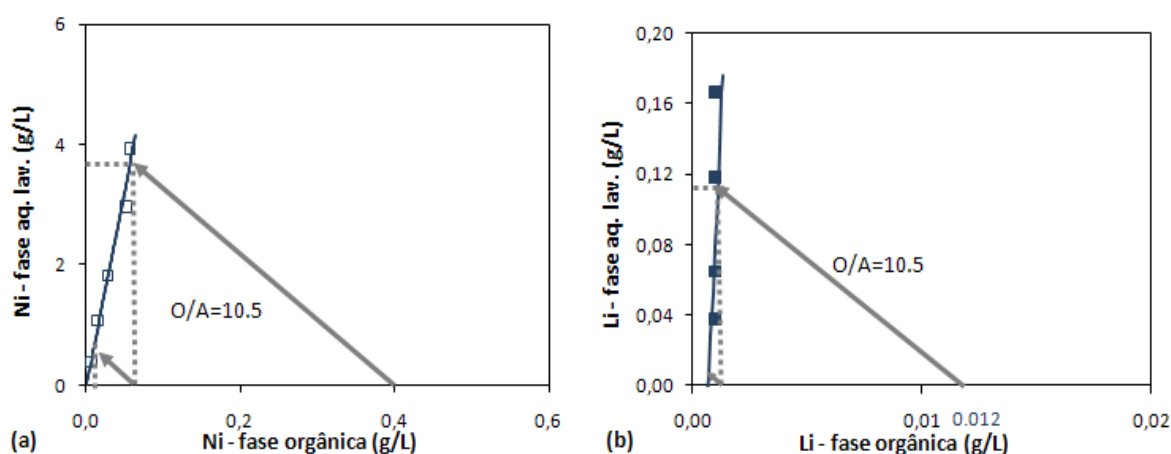


Figura 5.57 - Lavagem da fase orgânica (1 mol dm⁻³ Cyanex 272) para remoção do (a) Ni e (b) Li, desde os valores iniciais até aos valores requeridos, usando dois contactos sucessivos com a solução de lavagem 15 g/L Co, na relação O/A=10.5

Isotérmicas de equilíbrio de re-extracção do cobalto

Procedeu-se à determinação da isotérmica de re-extracção do Co, contactando a solução aquosa ácida e a fase orgânica carregada, nas relações de fase O/A=8/1, 5/1, 3/1 e 1/1, seguindo-se a decantação (Figura 5.58), filtração e análise das duas fases. Na ampola, relativa à relação O/A=8/1, observou-se a formação de cristais de sulfato de cobalto.

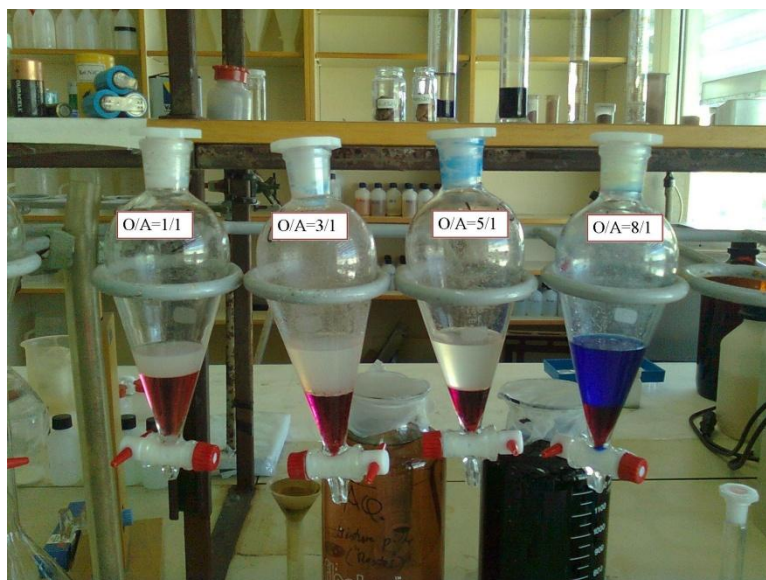


Figura 5.58 - Decantação das duas fases após re-extracção com a solução de ácido sulfúrico.

A curva de re-extracção obtida está representada na Figura 5.59, onde se conclui que é possível obter um re-extracto saturado em Co.

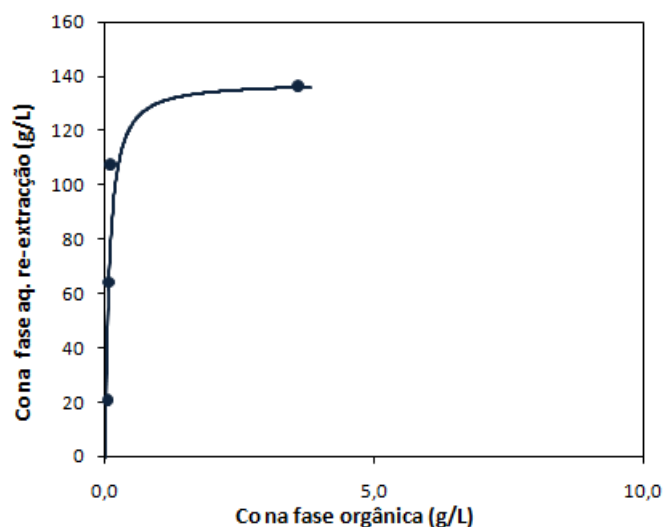


Figura 5.59 - Isotérmica de equilíbrio de re-extracção do Co com $2.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, a partir de uma fase orgânica carregada com 19.5 g/L Co .

Na Tabela 5.16, encontram-se as concentrações de equilíbrio do Co, bem como dos restantes metais, Cd, Mn, Ni e Li, na fase aquosa de re-extracção. Constata-se que o Li praticamente não é re-extraído, ao contrário do Ni em que o limite de detecção, na fase orgânica, é inferior a 2 mg/L.

Para a relação de fases O/A=8/1, aproximadamente 51% de Mn e 59% de Cd são re-extraídos para a fase aquosa; para os restantes ensaios a percentagem de re-extracção é maior não havendo, no entanto, grandes variações mantendo-se cerca de 7 mg/L de Cd e 2.8 mg/L de Mn na fase orgânica. Todos os metais contaminam o re-extracto na proporção da razão de fases usada.

Tabela 5.16 - Concentrações de equilíbrio na re-extracção do Co e dos restantes metais, a partir de uma fase orgânica carregada, com $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

O/A	Concentrações na fase aq. re-extracção					Concentrações na fase orgânica				
	Co	Mn	Cd	Ni	Li	Co	Mn	Cd	Ni	Li
	(g/L)	(mg/L)				(g/L)	(mg/L)			
(Inicial)	-	-	-	-	-	19.5	35	38.8	7.0	0.7
8/1	136.5	120	184	56	0.067	3.6	17.2	16	< 2.0	0.69
5/1	107.5	167	155	36	0.072	0.11	2.6	8	< 2.0	0.69
3/1	64.2	106	95.7	20	0.087	0.071	2.9	7	< 2.0	0.67
1/1	20.9	30	33.1	7.1	0.036	0.059	2.8	6	< 2.0	0.66

Simulação da operação de re-extracção em contracorrente

Na Figura 5.60, é ilustrada a simulação da operação de re-extracção em contracorrente para o Co. A isotérmica de re-extracção é bastante favorável, permitindo uma fácil recuperação do Co a partir da fase orgânica carregada.

Na simulação apresentada, partindo de uma fase orgânica com 19.5 g/L Co, usando a relação de fases O/A=6.4 e utilizando dois andares em contracorrente, constata-se que é possível atingir uma recuperação de Co de aproximadamente 99.8%, resultando uma fase orgânica praticamente descarregada (aproximadamente 39 mg/L) e um re-extracto com 124 g/L Co.

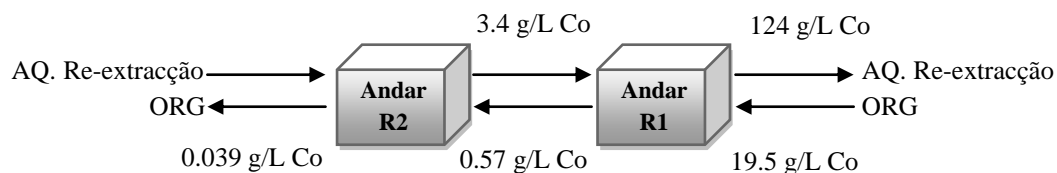
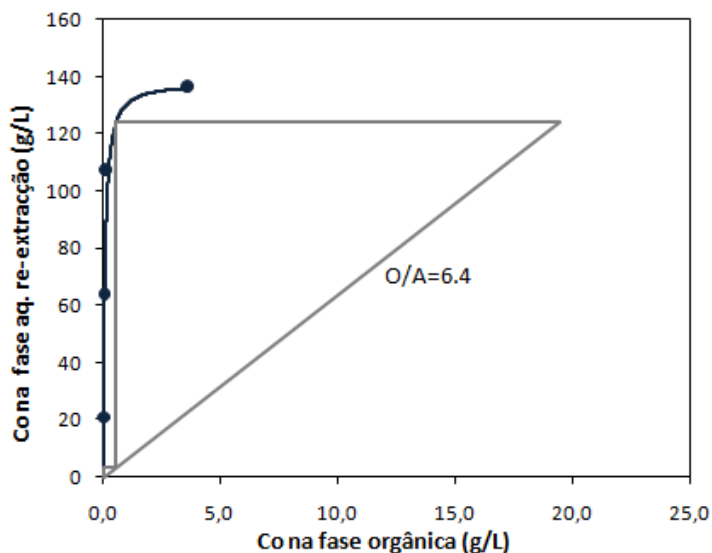


Figura 5.60 - Simulação da re-extração em contracorrente do Co com uma solução 2.2 mol dm^{-3} H_2SO_4 , utilizando dois andares. Carga inicial da fase orgânica: 19.5 g/L Co .

5.5.4. Simulação do Circuito Global de Separação do Co

Com base nos resultados obtidos no circuito de separação do cobalto, apresenta-se o processo global para a extração e recuperação deste elemento na Figura 5.61.

Tal como seria de esperar, o cádmio, vindo do circuito anterior, foi extraído pelo Cyanex 272 contaminando a solução final de cobalto (124 g/L Co e 0.17 g/L Cd).

Embora a concentração não seja muita elevada, poderá reduzir as potencialidades de mercado; se tal for necessário, dever-se-á maximizar a extração do Cd no segundo circuito, utilizando condições mais favoráveis.

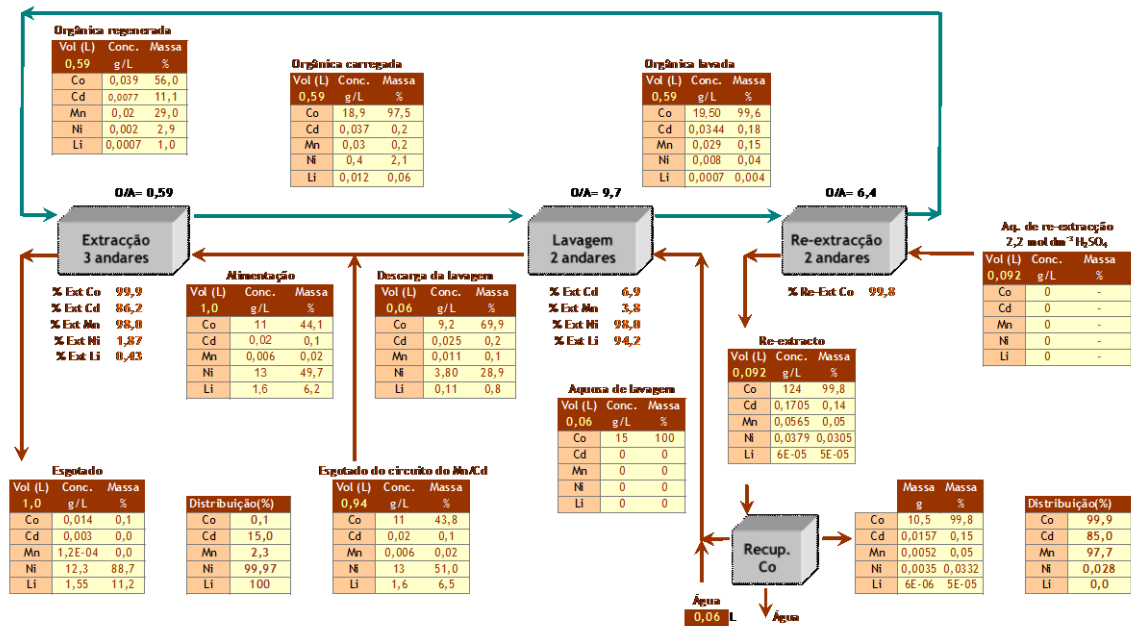


Figura 5.61 - Proposta de processo de separação do cobalto por extração com solventes e respectivo balanço mássico.

5.6. Proposta de Tratamento da Solução de Ni e Li

O processo proposto permite obter boas eficiências de extração, produzindo três re-extractos, sendo o primeiro de La, o segundo de Cd e Mn e o último de Co. É necessário contudo, separar o Ni e o Li obtido no esgotado do último circuito, cujas concentrações são respectivamente, 12.3 g/L e 1.6 g/L. Embora não se tenha efectuado, a nível experimental, a separação destes dois metais, apresentar-se-ão algumas propostas que poderão ser implementadas para separar o níquel e o lítio.

Os metais podem ser separados por diferentes processos químicos, sendo a precipitação química um deles, tendo as vantagens de ser simples e económico. Para cada metal existe um intervalo de pH óptimo para promover a precipitação de um composto insolúvel. Nos processos hidrometalúrgicos a precipitação é utilizada, em determinadas situações, para purificar soluções e aumentar as potencialidades de mercado do produto final.

Na Tabela 5.17 apresentam-se os valores de solubilidade de vários sais de níquel. Verifica-se que o oxalato de níquel é um sal insolúvel e como tal é possível, adicionando oxalato de sódio por exemplo, precipitar o níquel existente, ficando em solução o lítio, dado que o respectivo oxalato é bastante solúvel (Tabela 5.18).

Tabela 5.17 - Solubilidade de sais de níquel (Hogdman *et al.*, 1962).

Sal	Massa molar (g/mol)	Solubilidade (g sal/L)
NiCO ₃ (carbonato de níquel)	118.70	0.093 (a 25 °C)
Ni(OH) ₂ (hidróxido de níquel)	92.71	0.013
NiC ₂ O ₄ .2H ₂ O (oxalato de níquel)	182.74	Insolúvel
NiS (sulfureto de níquel)	90.76	0.0036 (a 18 °C)

A precipitação de sulfureto de níquel parece ser também uma boa alternativa, uma vez que a solubilidade deste sal é 0.0036 g/L, correspondendo a 0.0023 g/L Ni, sendo neste caso também o sulfureto de lítio um sal de elevada solubilidade.

A utilização dos outros dois sais, Ni(OH)₂ e NiCO₃, poderá ser outra opção, embora se perspective ser menos eficiente porque são compostos mais solúveis que os anteriores, e a solução de lítio ficaria mais contaminada com níquel. No caso da utilização de carbonatos, deve também ter-se em atenção a relativa pequena solubilidade do Li₂CO₃.

Na Tabela 5.18 apresentam-se valores de solubilidade de sais de lítio. O sal de lítio menos solúvel é o fosfato de lítio, seguindo-se o carbonato de lítio (a 100 °C) e finalmente o oxalato de lítio.

Com base nestes dados, são apresentadas na Figura 5.62 as diferentes alternativas para separar, por precipitação química, o níquel e o lítio.

Tabela 5.18 - Solubilidade de sais de lítio (Hogdman *et al.*, 1962).

Sal	Massa molar (g/mol)	Solubilidade (g/L)
Li ₂ CO ₃ (carbonato de lítio)	73.89	13.3 (a 20 °C) 7.2 (a 100 °C)
Li ₂ C ₂ O ₄ (oxalato de lítio)	101.90	80 (19.5 °C)
Li ₃ PO ₄ (fosfato de lítio)	115.80	0.39 (a 18 °C)

Recorrer à extracção com solventes, poderá ser outra possibilidade para separar estes dois metais. Tal como se verificou na secção 5.1, é possível extrair o Ni relativamente ao Li utilizando o extractante DEHPA, a valores de pH superiores a 5.0. Na Figura 5.63, apresenta-se um possível diagrama de separação. O lítio recuperado no esgotado poderia, numa etapa subsequente, precipitar sob a forma de carbonato (a 100 °C) ou fosfato.

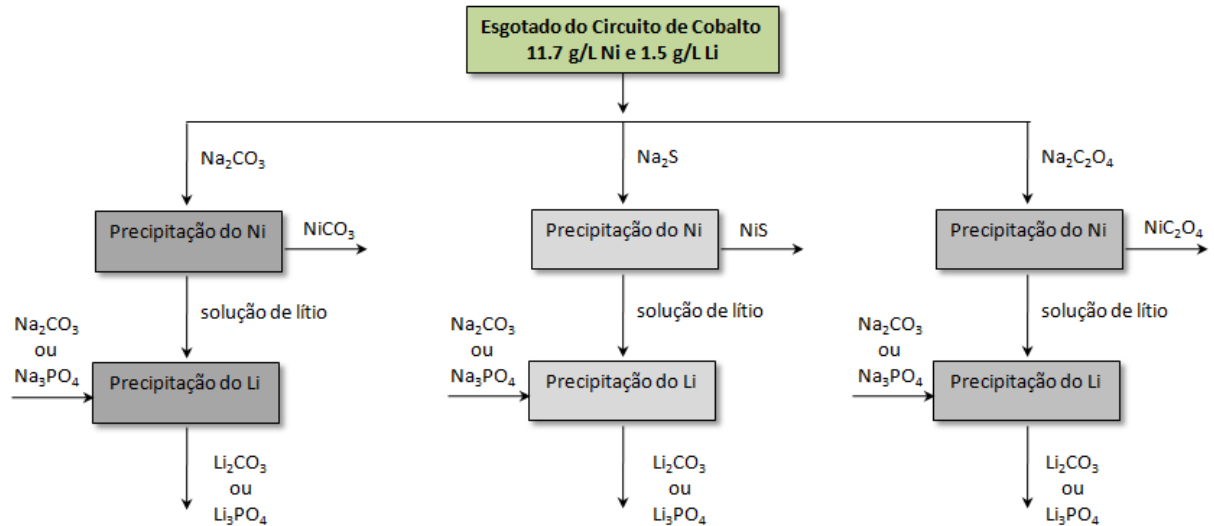


Figura 5.62 - Propostas para a separação do Ni e Li, por precipitação química.

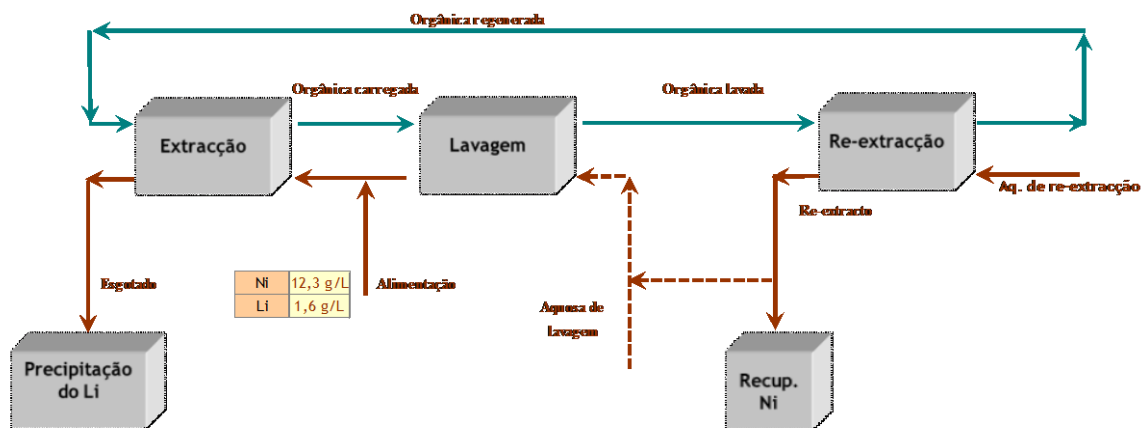


Figura 5.63 - Propostas para a separação do Ni e Li, por extracção com solventes.

Estas e outras soluções são susceptíveis de serem implementadas sendo necessário, no entanto, proceder a ensaios experimentais para definir as melhores condições na separação destes dois metais.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES FINAIS E PROPOSTA DE TRABALHO FUTURO

6.1. Conclusões

O processo de tratamento hidrometalúrgico de P&A esgotados do tipo portátil pela tecnologia da extracção com solventes, desenvolvido no âmbito deste projecto, permitiu obter resultados muito positivos, recuperando-se com elevada eficiência e grau de pureza o lantânio, manganês, cádmio e cobalto.

Com base nas estimativas dos mercados das P&A e na composição dos diferentes sistemas electroquímicos, foram definidos dois cenários para posterior tratamento: um considerando a mistura de pilhas/acumuladores (fluxo MIX) e outro admitindo a existência de duas linhas de tratamento, fluxo rico em Zn-Mn (Sistema Zn-MnO₂ e lítio primárias) e outro em Ni-Co (sistemas de Ni-Cd, Ni-MH e iões Li).

O estudo inicial envolveu a avaliação da eficiência extractiva e da selectividade dos diferentes metais em estudo, utilizando dois extractantes acídicos, o DEHPA e o Cyanex 272, e soluções contendo 1 g/L de cada metal (La, Zn, Mn, Cd, Co Ni e Li). Verificou-se que ambos são apropriados para a separação dos metais, sendo contudo o DEHPA mais eficiente pois permite a extracção a valores mais baixos de pH.

As ordens de extracção em função do pH são semelhantes para os dois extractantes, à excepção dos dois primeiros metais, La e Zn; enquanto que utilizando DEHPA o La é o metal que é extraído a valores de pH mais ácidos, seguindo-se o Zn, no caso do Cyanex 272 esta ordem inverte-se.

Tal como era expectável, o Cyanex 272 é mais selectivo na separação do par Co/Ni.

A extracção com solventes em soluções sintéticas com composição semelhante às soluções obtidas após a etapa de lixiviação, foi determinante na avaliação do processo de separação dos vários metais e na escolha do cenário mais adequado para o desenvolvimento e concepção do diagrama de separação.

Os ensaios com o fluxo “MIX”, utilizando o extractante DEHPA, permitiram verificar que a elevada proporção dos elementos Zn e Mn, provenientes das pilhas alcalinas e salinas, constituíram um forte constrangimento na recuperação do lantânio. De acordo com as ordens de extracção, o La é preferencialmente extraído ao Zn, no entanto, a concentração deste (cerca de 30 vezes superior) provoca uma certa inversão na eficiência de extracção.

A dificuldade em separar o La do Zn condicionou o desenvolvimento de um processo de separação dos vários metais resultante da mistura global de P&A.

Em contrapartida, considerando o fluxo Ni-Co verificou-se uma maior selectividade na extracção do lantânio, pelo facto da sua concentração ser superior mas também devido à ausência do zinco das pilhas do sistema Zn-MnO₂.

Estes resultados conduziram ao desenvolvimento e optimização do processo de tratamento de P&A ricos em Ni-Co, utilizando soluções aquosas com a seguinte composição: 3.1 g/L La, 0.56 g/L Mn, 2.0 g/L Cd, 11 g/L Co, 13 g/L Ni e 1.8 g/L Li.

A optimização da concentração dos extractantes, do pH, das relações de fases O/A, bem como a determinação das curvas de equilíbrio permitiu elaborar um diagrama de separação em contra-corrente, por andares, constituído por três circuitos, incluindo em cada um deles, as operações de extracção, lavagem e re-extracção. São propostas as condições para a separação dos metais, em cada circuito, de forma a atingir elevados rendimentos de extracção e elevadas selectividades.

O lantânio, representante das terras raras neste estudo, foi o primeiro metal considerado no processo de separação, tendo-se proposto o extractante 1 mol dm⁻³ DEHPA e o pH 2.0 na fase aquosa como condições de partida para a sua extracção. Esta extracção selectiva do La, em 5 andares em contracorrente, permite extrair 94% deste metal, originando uma fase orgânica carregada com 7.8 g/L La e uma contaminação no esgotado de 0.18 g/L La.

A purificação da fase orgânica carregada com La pode realizar-se com uma solução aquosa com 5 g/L La a pH 1.5, conseguindo-se remoções dos contaminantes entre 73 e 99% em 2 andares, sendo os elementos mais problemáticos o Cd e o Mn, cujas concentrações finais na fase orgânica foram de 22 mg/L e 14 mg/L, respectivamente.

A re-extracção do La da fase orgânica pode conseguir-se eficientemente com uma solução 1 mol dm⁻³ H₂SO₄, num processo em 2 andares, obtendo-se soluções com mais de 40 g/L La (pureza 99.7%), regenerando-se simultaneamente a fase orgânica para reutilizar no circuito extractivo.

No segundo circuito, os metais Mn e Cd foram extraídos simultaneamente e separados do Co com o extractante 0.5 mol dm^{-3} DEHPA, a $\text{pH}=3$. O processo em contracorrente proposto permite atingir eficiências de aproximadamente 99% para ambos os metais, utilizando 4 andares em contra-corrente.

A fase orgânica carregada com 2.8 g/L Cd e 0.66 g/L Mn pode ser purificada numa operação de lavagem com uma solução aquosa contendo 4.6 g/L Mn e 19 g/L Cd.

A recuperação do Mn e do Cd efectua-se subsequentemente por re-extracção com 0.70 mol dm^{-3} H_2SO_4 , conseguindo-se uma eficiência próxima de 99.8% (em 2 andares), para ambos os metais, e uma fase aquosa com aproximadamente 13.3 g/L Mn, 59 g/L Cd, 130 mg/L Co, 30 mg/L Ni e 2.2 mg/L Li.

A extracção do cobalto é finalmente proposta no último circuito, utilizando-se outro extractante, o 1 mol dm^{-3} Cyanex 272, e uma fase aquosa a $\text{pH}=5.3$. De acordo com a simulação da extracção em contra-corrente é possível extrair 99.9% de Co, utilizando 3 andares e, deste modo, obter uma fase orgânica carregada com 18.9 g/L e um esgotado com 14 mg/L Co.

A lavagem da fase orgânica com uma solução aquosa com 15 g/L Co, permite remover aproximadamente 98% Ni e 94 % Li, em dois andares. As concentrações de Mn e Cd na fase orgânica, que actuam como contaminantes do cobalto, estimam-se em 29 mg/L e 34 mg/L, respectivamente, verificando-se maiores dificuldades na remoção destes dois metais.

Por último, pode produzir-se uma solução aquosa com 124 g/L Co (pureza 99.8%) através de uma etapa de re-extracção com 2.2 mol dm^{-3} H_2SO_4 .

A precipitação ou a utilização da tecnologia de extracção com solventes são apresentadas como sugestões para a separação e recuperação do Ni e Li, do esgotado, em formas com valor comercial. Outras soluções poderão ser implementadas, sendo imprescindível, em cada situação, otimizar as condições de separação e verificar a sua viabilidade económica.

Com base em todos os resultados obtidos apresenta-se na Figura 6.1, um diagrama que inclui os três de circuitos de separação. Em cada circuito, é indicada a concentração do extractante utilizado, o pH ao qual se realiza a extracção, a solução de lavagem, bem como a solução que permite recuperar o metal da fase orgânica na operação de re-extracção (para simplificar o diagrama não foi representado a recirculação da fase orgânica à etapa de extracção).

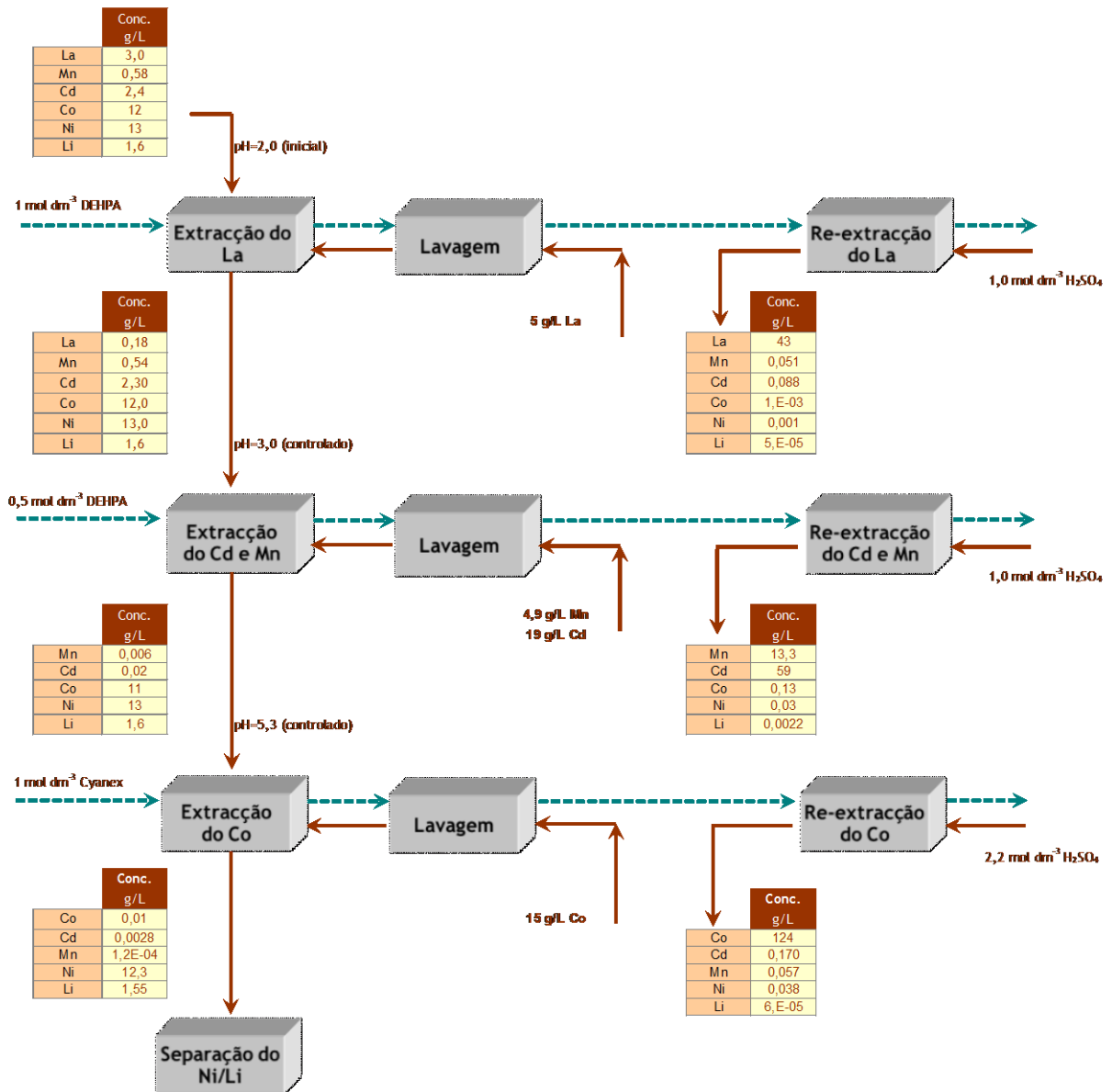


Figura 6.1 - Diagrama dos três circuitos de separação

De acordo com os resultados obtidos conclui-se que o processo hidrometalúrgico, proposto neste estudo, para o processamento conjunto de diferentes sistemas electroquímicos de P&A, permite obter elevadas eficiências de recuperação e separação do lantânio, manganês, cádmio e cobalto e possibilita a sua valorização comercial.

6.2. Proposta de Trabalho Futuro

Na realização deste estudo, foram identificados alguns factos que não foram suficientemente aprofundados, mas que pela sua relevância poderão servir de base para futuros trabalhos de investigação, por exemplo:

- No circuito do lantânio, o re-extracto apresenta uma contaminação em cádmio e manganês de 0.2% e 0.12%, respectivamente. As condições de lavagem do La, ou mesmo a montante, na extracção, deverão ser optimizadas de modo a não influenciar negativamente a valorização do produto final.
- Pelas mesmas razões no segundo circuito, as condições de operação da etapa de lavagem deverão também serem optimizadas, de modo a minimizar a contaminação de cobalto existente no re-extracto (0.19%).

Ainda neste segundo circuito, embora a concentração do Cd no esgotado seja residual, 0.02 g/L, este metal comporta-se como contaminante no circuito do cobalto, uma vez que o Cd e o Co apresentam afinidades semelhantes para o extractante Cyanex 272. Para minimizar esta contaminação, poder-se-á maximizar a extracção do Cd utilizando condições mais favoráveis, ou ainda, utilizar outras soluções de lavagem no circuito do Co para remover mais eficientemente o Cd.

Após a optimização do processo de extracção com solventes, este deverá ser testado em soluções reais provenientes da lixiviação de misturas de P&A. Este procedimento será essencial para avaliar a influência dos metais presentes em menor quantidade (e.g. Al, Cu, Sb) no processo de extracção dos elementos principais.

De igual modo, deverá ser verificada se a eventual presença de substâncias orgânicas condicionam o comportamento dos extractantes, nomeadamente no que respeita às suas características extractivas ou à sua estabilidade química.

Finalmente, todo este processo deverá ser testado numa instalação piloto de misturadores - decantadores, em contra-corrente e em contínuo, de modo a validar os circuitos desenvolvidos e propostos neste trabalho, verificar eventuais alterações provocadas pelo efeito de escala, verificar o comportamento hidrodinâmico do sistema em funcionamento contínuo, e ainda gerar dados técnicos e económicos para realizar o scale-up e assim avaliar a viabilidade da sua implementação industrial.

CAPÍTULO 7

BIBLIOGRAFIA

ADEME (2008). *Piles et Accumulateurs: Données 2008*. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie. Atualizado em Janeiro de 2010, em: <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=65779&p1=00&p2=05&ref=17597>

Athanasopoulos, N.. Flame methods manual for atomic absorption, GBC Scientific Equipment PTY LTD, Australia.

Avicenne Développement (2004). *The Worldwide Rechargeable Battery market 2003-2008*. Pillot, C. Bruxelas. Acedido em Outubro de 2009, em: <http://www.rechargebatteries.org/MarketDataRechargeableBatteries.pdf>

Avicenne Développement (2008). *Main Trends for the Rechargeable Battery Market Worldwide 2007-2015*. Pillot, C. Conferência Advanced Battery Technologies. Frankfurt, Alemanha. Acedido em Outubro de 2009, em: http://www.avicenne.com/v2/batteries_and_power_supply_publications.asp

Avicenne Développement (2009). *Present and Future Market Situation For Batteries*. Pillot, C. Conferência Advanced Battery Technologies. Frankfurt, Alemanha. Acedido em Outubro de 2009, em: http://www.avicenne.com/v2/batteries_and_power_supply_publications.asp

Baba, A.A., Adekola F.A. e Bale R.B. (2009). Development of a combined pyro- and hydro-metallurgical route to treat spent zinc-carbon batteries. *Journal of Hazardous Materials* **171**, 838-844.

BAJ. (2010). Battery Association of Japan. Acedido em Janeiro de 2010, em: <http://www.baj.or.jp/e/ recycle/ recycle04.html>

Barandas, A.P.M., Afonso, J.C., Mantovano, J.L. e Cunha, J.W.S.D. (2007). Recuperação de cobalto de baterias de níquel metal-hidreto (Ni-MH) via extração seletiva com Cyanex 272. *Revista Matéria* **12** (1), 215-225. Acedido em Abril de 2010, em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br>

Batrec Industrie AG – Acedido em Janeiro de 2010, em: http://www.batrec.ch/fr-ch/unsere_angebote/quecksilber.html

Bertuol, D. A., Bernardes, A.M. e Tenório, J.A.S. (2009). Spent NiMH batteries-The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals. *Journal of Power Sources* **193**, 914–923.

BU (2003). BatteryUniversity.com. Acedido em Outubro de 2009, em: <http://www.batteryuniversity.com/partone-5.htm>

CE (2003). *Directive of the European Parliament and of the Council on batteries and accumulators and spent batteries and accumulators, extended impact assessment*. Commission staff working paper. Comissão Europeia. Acedido em Janeiro de 2009, em: http://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/pdf/exten_impact_assessment.pdf

CE (2008). *Final report of the study establishing harmonised methods to determine the capacity of all portable and automotive batteries and rules for the use of the label indicating the capacity of these batteries by Bio Intelligence*. Comissão Europeia. Acedido em Abril de 2009, em: http://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/pdf/battery_report.pdf

CE (2009) *Study on the calculation of recycling efficiencies and implementation of export article (Art. 15) of the Batteries Directive 2006/66/EC. Final Report*. Comissão Europeia. Acedido em Dezembro de 2009, em: http://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/pdf/batteries090528_fin.pdf

CE (2010). *Final report of the study on exemption for the use of cadmium in portable batteries and accumulators intended for the use in cordless power tools in the context of the Batteries Directive 2006/66/EC*. Comissão Europeia. Acedido em Março de 2010, em: http://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/pdf/cadmium_report.pdf

Citron AG – Acedido em Janeiro de 2010, em: <http://www.citron.ch/fr/technologie.cfm>

De Souza, C.C.B.M. e Tenorio, J.A.S. (2004). Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing. *Journal of Power Sources* **136**, 191–196.

Delmas, F., Nogueira, C., Rodrigues, F. e Neto, J.D. (1993). Group separation of rare earths by solvent extraction using Ionquest 801 metal extractant. *Solvent Extraction in the Process Industries – Proc. Intern. Solvent Extraction Conf. ISEC'93*, York, U.K, September 9-15, 1993, Logsdail, D.H., Slater, M.J., Eds., SCI: London, Elsevier: New York, Vol. 1, 279-286.

Devi, N.B., Nathsarma, K.C. e Chakravortty, V. (1997). Extraction and separation of Mn(II) and Zn(II) from sulphate solutions by sodium salt of Cyanex 272. *Hydrometallurgy* **45**, 169–179.

EC (2007). *Canadian Consumer Battery Baseline Study – Final Report*. Environment Canada. Acedido em Janeiro de 2009, em: <http://www.ec.gc.ca/Publications/default.asp?lang=En&xml=C2F55D78-072A-4ED3-ACAA-DB4B4FE5B991>

Ecopilhas (2009). *Fluxo de pilhas e baterias - Semana Europeia da Prevenção*. Acedido em Janeiro de 2010, em: www.apambiente.pt/politicasambiente/Residuos/dossiers/Documents/prevencao/Ecopilhas.pdf

Ecopilhas, Sociedade Gestora de Pilhas e Acumuladores, Lda.. Acedido em 2009, em: <http://www.ecopilhas.pt/portal/index.php>

El-Nadi, Y.A., Daoud, J.A. e Aly, H.F. (2007). Leaching and separation of zinc from the black paste of spent MnO₂-Zn dry cell batteries. *Journal of Hazardous Materials* **143**, 328–334.

Energizer (2007). *Nickel Metal Hydride Battery – Product Safety Data Sheet*. Acedido em Abril de 2009, em: http://data.energizer.com/PDFs/nickelmetalhydride_psd.pdf

Energizer (2009). Acedido em Junho de 2009, em: http://data.energizer.com/PDFs/nickelcadmium_psd.pdf.

EPBA (2007). *Product Information Primary and Rechargeable Batteries*. European Portable Battery Association. Acedido em Novembro de 2009, em: http://www.epbaeurope.net/EPBA_product%20information_may2007_FINAL.pdf

Espinosa, D.C.R., Bernardes, A.M. e Tenório, J.A.S. (2004). An overview on the current processes for the recycling of batteries. *Journal of Power Sources*, **135**, 311-319.

Euras (2005). *Contribution of Spent Batteries to the Metal Flows of Municipal Solid Waste – Final report*. Acedido em Janeiro de 2009, em: http://www.rechargebatteries.org/RelDoc_Metals_flow_of_MSW_2005_FL.pdf

Eurostat (2009). Statistics Database. Traditional external trade database access. Atualizado em Abril de 2009, em: <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/newxtweb/>

Ferreira, J.C., Fungaro, D.A., Abrão, A. e Carvalho, F.M.S. (2004). Recuperação de valores em baterias níquel-hidretos metálicos exauridas. Ciclo de Conferência sobre Política e Gestão Ambiental - Anais do ICTR, 2004, Florianópolis. Brasil.

Freedonia Group (2008). *World batteries industry study with forecasts for 2012 & 2017* (brochura). Freedonia Group. Acedido em Outubro de 2009, em: <http://www.freedoniagroup.com/brochure/23xx/2375smwe.pdf>

Freitas, M.B.J.G., Pegoretti, V.C. e Pietre, M.K. (2007). Recycling manganese from spent Zn-MnO₂ primary batteries. *Journal Power Sources* **164**, 947-952.

Gonçalves, M. L. (1990). Métodos instrumentais de análise de soluções. Fundação Calouste Gulbenkian, 2ª Edição, Lisboa.

GRS Batterien (2010). *Jahresbericht 2009*. Atualizado em Junho 2010, em: http://www.grs-batterien.de/fileadmin/user_upload/Download/GRS_Erfolgskontrolle_Download.pdf

GRS Batterien (2007). *The World of Batteries – Function, Systems, Disposal*. Acedido em Março de 2009, em: http://www.grs-batterien.de/fileadmin/user_upload/Download/Wissenswertes/Infomaterial_2010/GRS_WDB_eng.pdf

Guerra, R.N.G., Pedrosa, F., Margarido, F. e Nogueira, C.A. (2008). *Metals recovery from spent Zn-MnO₂ batteries by Hydrometallurgy*. REWAS 2008 – Global Symp. on Recycling,

Waste Treatment and Clean Technology (Proc.), Cancun, Mexico, 12-15 Oct., B. Mishra, C. Ludwig and S. Das (Eds.), TMS, Warredale, USA, 1039-1044.

HARC (2009). HIGHFIELDS AMATEUR RADIO CLUB GLOSSARY OF RADIO TERMS. HIGHFIELDS AMATEUR RADIO CLUB. Acedido em Dezembro de 2009, em: <http://highfields-arc.6te.net/beginner/gloss/batteryequiv1.htm>

Hogdman, C.D., Weast, R.C., Shankland, R.S. e Selby, S.M. (editors) (1962). *Handbook of Chemistry and Physics*, 44th edition, Chemical Rubber Publishing Co.

INE (2010). *Nomenclatura combinada, 2010*. Instituto Nacional de Estatística. Acedido em Junho de 2010, em: <http://metaweb.ine.pt/sine/anexos/pdf/NC2010.pdf>

INOBAT (2009). *Rapport sur l'activité 2008*. Acedido em Dezembro de 2009 em: http://www.inobat.ch/fileadmin/user_upload/pdf/TB_08/INOBAT_Taetigkeitsbericht_2008_F.pdf

IST (2009). *Química – Pilhas, baterias e células de combustível*. Instituto Superior Técnico. Acedido em Janeiro 2010, em: <http://web.ist.utl.pt/berberan/QUIM/informacao%20diversa/pilhas.pdf>

Lee, J.Y., Pranolo, Y., Zhang, W. e Cheng, C.Y. (2010). The recovery of zinc and manganese from synthetic spent-battery leach solutions by solvent extraction. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **28** (1), 73–74.

Linden, D. (1995). *Handbook of Batteries*, 2nd edition, McGraw-Hill.

Lo, T.C.; Baid, M.H. e Hanson, C. (editors) (1983). *Handbook of Solvent Extraction*, John Wiley & Sons.

Lupi, C. e Pasquali, M. (2003). Electrolytic nickel recovery from lithium-ion batteries. *Minerals Engineering* **16**, 537–542.

Martin, D., Garcia, M.A., Diaz, G. e Falgueras, J. (2001). A new zinc solvent extraction application: spent domestic batteries treatment plant. *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference (ISEC'99)*, vol.1, 201–206. Barcelona, Spain.

Morgado, J. (2010). Baterias Recarregáveis de Lítio: Desafios. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* **116**, 30-32.

Nan, J., Han, D., Zuo, X., (2005). Recovery of metals values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction. *Journal Power Sources* **152**, 278-284.

Nogueira, C. (1991). *Fundamentos de Extração com Solventes - Trabalho de Síntese*, Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, Lisboa.

Nogueira, C. (1991). *Processamento e separação de elementos de terras raras*, Relatório de Actividades – Dissertação das Provas para Assistente de Investigação do LNETI. Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial.

Nogueira, C.A. (2001). *Reciclagem de Baterias de Níquel-Cádmio por processamento Hidrometalúrgico* – Dissertação para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia de Materiais, Instituto Superior Técnico.

Nogueira, C.A. (2009). Fundamentos de extração com solventes, Documento interno UPCS, LNEG.

Nogueira, C.A. e Delmas, F. (1999). New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni-Cd batteries by solvent extraction. *Hydrometallurgy* **52**, 267–287.

Nogueira, C.A., Oliveira, P.C. e Pedrosa, F.M. (2003). Scrubbing of cadmium and nickel from Cyanex 272 loaded with cobalt. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **21** (5), 717-734.

Nogueira, C.A., Oliveira, P.C. e Pedrosa, F.M. (2009). Separation of cadmium, cobalt and nickel by solvent extraction using the nickel salts of the extractants. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **27** (2), 295-311.

Pietrelli, L., Bellomo, B., Fontana, D. e Montereali, M.R. (2002). Rare Earths Recovery from NiMH Spent Batteries. *Hydrometallurgy* **66**, 135-141.

Pistoia, G. (2005). *Batteries for Portable Devices*. Elsevier. Acedido em Janeiro 2009, em: <http://www.myilibrary.com/Browse/open.asp?ID=62880&loc=2>

Recupyl – Acedido em Janeiro 2010, em: <http://www.recupyl.fr/92-sites-industriels.html>

Reddy, B. R., Priya, D.N., Venkateswara, R. e Radhika, P. (2005). Solvent extraction and separation of Cd(II), Ni(II) and Co(II) from chloride leach liquors of spent Ni-Cd batteries using commercial organo-phosphorus extractants. *Hydrometallurgy* **77**, 253–261.

Revatech - Recyclage des piles alcalines et salines. Acedido em Janeiro 2010, em: http://www.revatech.be/fr/revatech/revatech_piles.html

Rickelton, W.A. e Boyle, R.J. (1990). The selective recovery of zinc with new thiophosphinic acids. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **8** (6), 783–797.

Ritcey, G.M. e Ashbrook, A.W. (1984). *Solvent Extraction – Principles and Applications to Process Metallurgy*, Part II, Elsevier, Amsterdam.

Rydberg, J., Musikas, C. e Choppin, G.R., (editors) (1992). *Principles and Practices of Solvent Extraction*, Marcel Dekker, Inc., New York.

Salgado, A.L., Veloso, A.M.O., Pereira, D.D., Gontijo, G.S., Salum, A. e Mansur, M.B. (2003). Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources* **115**, 367–373.

Santos, J.M.L.M. (2008). *Análise do fluxo de Pilhas e Acumuladores Usados nos Resíduos Sólidos Urbanos* – Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, pela Universidade Nova de Lisboa. Monte de Caparica.

Sayilgan, E., Kukrer, T., Civelekoglu, G., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F. e Kitis, M. (2009). A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc–carbon batteries. *Hydrometallurgy* **97**, 158–166.

Skoog, D. e Leary, J. (1992). Principles of instrumental analysis. Saunders College Publishing, 4th Edition, U.S.A..

Sóhnel, O. e Novotný, P. (1985). *Densities of aqueous solutions of inorganic substances*, Physical Sciences Data 22, Elsevier.

Souza, R.M.P., Leão, V.A. e Pina, P.S. (2005). Remoção de metais pesados em resíduos sólidos: o caso das baterias de celular. *Revista Escola de Minas* **58** (4), 375-379.

Swain, B., Jeong, J., Lee, J. Lee, G.H e Sohn, J.S. (2007). Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries. *Journal Power Sources* **167**, 536-544.

Veloso, L.R.S., Rodrigues, L.E.O.C., Ferreira, D.A., Magalhaes, F.S. e Mansur, M.B. (2005). Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. *Journal of Power Sources* **152**, 295–302.

Xu, J., Thomas, H.R., Francis, R.W., Lum, K.R., Wang, J. e Liang, B. (2008). A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *Journal Power Sources* **177**, 512-527.

Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O. *et al.*, (1999). Recovery of Metal Values from Spent nickel–metal Hydride Rechargeable Batteries, *Journal Power Sources* **77**, 116-122.

Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Suzuki, T.M. e Inoue, K. (1998). Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy* **47**, 259-271.

Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Wakui, Y., Suzuki, T.M. e Inoue, K (1999). Recovery of metal values from spent nickel–metal hydride rechargeable batteries. *Journal of Power Sources* **77** (2) 116–122.

Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Wakui, Y., Suzuki, T.M. e Inoue, K. (1998). Hydrometallurgical Process for Recovery of Metal Values from Spent nickel-metal Hydride Secondary Batteries. *Hydrometallurgy* **50**, 61-75.

Anexo I.1. Análise Química por Fluorescência de Raios-X Dispersiva de Energias (FRX-DE)

A fluorescência de raios-X é uma técnica analítica rápida e não destrutiva, que permite identificar qualitativamente os elementos presentes numa determinada amostra. É possível também determinar a composição quantitativa dos vários elementos presentes numa amostra, desde que se tenham disponíveis padrões de concentração conhecida com a mesma matriz.

A radiação incidente na amostra, fonte de raio-X, consiste numa câmara a baixa pressão com um cátodo e um ânodo. O cátodo é formado por um filamento de tungsténio aquecido por uma corrente eléctrica e o ânodo é formado por um metal a elevado potencial (40-100 kV) (Skoog e Leary, 1992).

Por efeito da corrente eléctrica, o cátodo emite electrões que, devido ao campo eléctrico produzido pela diferença de potencial entre os dois eléctrodos, são acelerados. Em consequência do impacto com o ânodo a energia cinética do feixe electrónico é transferida para os átomos que constituem o ânodo. Parte dessa energia cinética é emitida sob a forma de um espectro contínuo de raios-X, que cobre uma larga gama de comprimentos de onda, e que depende da voltagem no tubo de raios-X.

Os raios-X gerados pela ampola (designados de primários) são conduzidos até à amostra a analisar, interagindo com os átomos dos elementos da amostra e provocando transições electrónicas nestes e a subsequente emissão da respectiva radiação X (raios-X secundários). Este fenómeno em que raios-X são gerados por acção de outros raios-X designa-se de “fluorescência”.

Os picos dos espectros de raios-X resultam de transições electrónicas que envolvem as orbitais atómicas mais internas. As séries espectrais são produzidas quando os electrões de elevada energia do cátodo removem electrões de orbitais internas do átomo. A colisão resulta na formação de iões excitados, que retornam ao estado fundamental por transição envolvendo

electrões dos níveis de energia mais elevados com consequente emissão de energia sob a forma de raios-X.

A diferença de energia dos electrões, correspondentes aos níveis energéticos entre os quais se dá a transição, é característica de cada elemento, assim como o respectivo comprimento de onda, permitindo, deste modo, a análise qualitativa da amostra.

Um detector de Si (Li) recolhe todo o espectro de radiação-X emitido pela amostra e produz impulsos proporcionais em intensidade à quantidade de fotões presentes no feixe incidente. Estes impulsos são transmitidos a um analisador multicanal que selecciona as várias alturas dos picos. A identificação dos picos correspondentes aos vários elementos presentes na amostra é feita por sobreposição do espectro correspondente à amostra com o espectro das riscas características dos elementos.

Na técnica FRX-DE, foi utilizado um espectrómetro de fluorescência de marca *TN Spectrace Quanx* (Figura I.1), equipado com uma ampola de ródio, funcionando sob determinadas condições de tensão e intensidade de corrente.



Figura I.1 - Espectrómetro de Fluorescência de Raio-X Dispersiva de Energias

A análise de fluorescência de raios-X foi efectuada do seguinte modo:

Alíquotas das fases orgânicas e aquosas foram colocados em porta-amostras de polipropileno e tapadas com um filme de “milar”, produzindo uma superfície plana que cobre todo o porta-amostras. Estes foram colocados invertidos no aparelho de fluorescência e irradiados com raios-X, durante 70 segundos e 50 segundos, respectivamente para as fases aquosas e orgânicas. As condições instrumentais para a execução dos espectros foram as seguintes:

- Fase Aquosa - voltagem de 13 kV e intensidade de 0,2 mA.
- Fase Orgânica - voltagem de 12 kV e intensidade de 0,16 mA.

Para melhorar a definição do espectro na zona de energia pretendida, utilizaram-se filtros de celulose. As condições de voltagem e a intensidade de corrente da ampola de raios-X foram

previamente ajustadas de modo a que o “dead time” (tempo morto) fosse de aproximadamente 50%, de acordo com as recomendações do fabricante do equipamento. Terminado o tempo de aquisição, o espectro obtido é registado num computador.

Para determinação quantitativa do lantânio foi necessário estabelecer uma relação entre a área do pico e a concentração.

Para tal, efectuaram-se espectros dos vários padrões, escolhendo a região de interesse (4.34-4.86 keV) correspondente ao pico de lantânio, e calcularam-se respectivas áreas, cujos valores são proporcionais às concentrações. Na Figura I.2 apresenta-se, a título de exemplo, uma curva de calibração utilizada para a determinação da concentração do lantânio na fase aquosa.

Para a determinação da concentração do lantânio de uma amostra foi necessário realizar o seu espectro, nas mesmas condições dos padrões, e calcular a área do pico na mesma região de interesse, o que permitiu fazer a correspondência entre a área e a respectiva concentração.

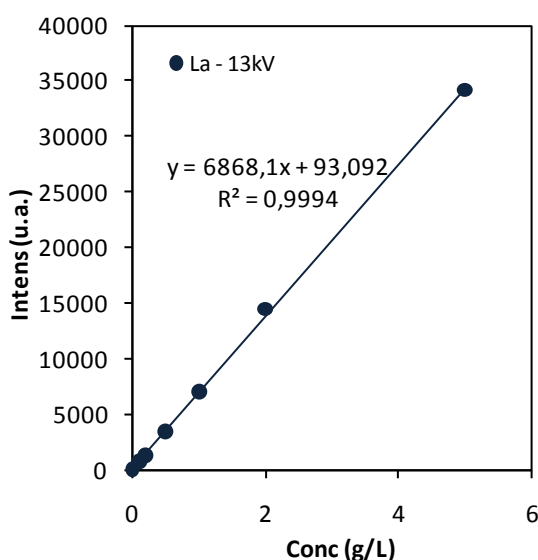


Figura I.2 - Curva de calibração para o lantânio em fase aquosa.

Anexo I.2. Análise Química por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)

A espectrometria de absorção atômica (EAA) é uma técnica analítica que se baseia na absorção de energia por átomos neutros no estado gasoso, sendo necessário converter os elementos, presentes numa solução, em partículas monoatômicas na fase gasosa.

Um átomo no estado neutro ao absorver energia de determinada frequência fica excitado, provocando a passagem do electrão do estado fundamental ao estado excitado de mais baixa energia. A energia que é aplicada tem de ser igual ou superior à diferença de energia entre esses dois estados, sendo essa diferença característica de cada elemento (Skoog e Leary, 1992; Gonçalves, 1990).

As soluções foram analisadas num espectrómetro de feixe duplo da marca GBC 906AA. Este aparelho é constituído por um atomizador de chama, uma lâmpada de cátodo oco como fonte de radiação do elemento que se pretende analisar, um monocromador para isolar um estreito feixe de comprimento de onda, um detector e um processador computadorizado.



Figura I.3 - Espectrómetro de Absorção Atómica.

No atomizador de chama a amostra é nebulizada formando uma nuvem de gotículas (aerossol) e simultaneamente ocorre uma mistura dessa mesma amostra com o gás combustível, acetileno, e o ar. Uma fracção dessa mistura evapora, devida às elevadas temperaturas (aproximadamente 2300 °C), formando-se pequenas gotículas que são fundidas e vaporizadas. A amostra é então sujeita à fonte de radiação através da lâmpada de cátodo oco, sendo medida a absorção a um determinado comprimento de onda. O sinal registado é transformado num fotomultiplicador e posteriormente processado num computador.

As condições operacionais utilizadas na análise dos vários elementos por EAA estão apresentadas na Tabela I.1.

A EAA não nos fornece valores absolutos de concentrações mas sim relativos, sendo necessário comparar o valor da absorvância da amostra lida com os valores de absorvância de vários padrões previamente preparados. Deste modo, como existe uma relação linear entre a

absorvância lida e a concentração da amostra (lei de Lambert-Beer) é fácil através duma calibração determinar-se a concentração do elemento em estudo.

Tabela I.1 - Condições operacionais das análises por espectrometria de absorção atômica (Athanasopoulos)

Elemento	Tipo de chama	Intensidade da corrente (mA)	Comprimento de onda (nm)	Largura da fenda (nm)	Padrões (mg/L)
Zn	Ar-acetileno	5,0	213,9	0,5	0,4 – 2,0
Mn	Ar-acetileno	5,0	279,5	0,2	0,5 – 3,0
Cd	Ar-acetileno	3,0	228,8	0,5	0,2 – 2,0
Co	Ar-acetileno	6,0	240,7	0,2	1,0 – 5,0
Ni	Ar-acetileno	4,0	232,0	0,2	0,5 – 5,0
Li	Ar-acetileno	5,0	670,8	0,5	0,4 – 4,0

As soluções padrão de cada metal, utilizadas para a execução das rectas de calibração, foram preparadas por diluição de padrões de 1000 mg/L em meio nitrato para EAA. Na Figura I.4 são apresentados exemplos de curvas de calibração obtidas para os elementos Cd e Co.

Foi necessário, para dosear os elementos por EAA, diluir as soluções das amostras, de modo a que as suas concentrações estivessem dentro da gama de concentrações das soluções padrão.

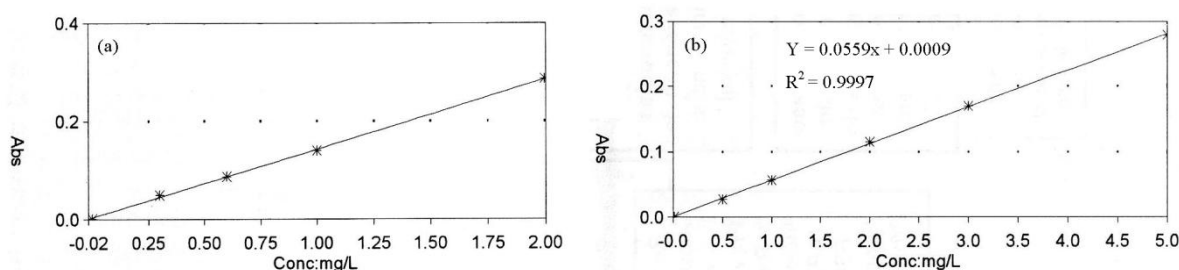


Figura I.4 - Curva de calibração para os elementos cádmio (a) e cobalto (b).

