

Estudo eletroquímico da recuperação de metais de pilhas e de baterias descartadas após o uso

Electrochemical study of metals recovery from spent batteries

Kellie Provazi

Pós-Doutoranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. kprovazi@gmail.com

Denise Croce Romano Espinosa

Professora Associada do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. espinosa@usp.br

Jorge Alberto Soares Tenório

Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. jtenorio@usp.br

Resumo

O objetivo da pesquisa é recuperar os principais metais presentes em um lote com uma mistura de diversos tipos de pilhas e de baterias descartadas após o uso, lote obtido em um posto de coleta. Para esse estudo, o resíduo das pilhas e das baterias foi moído, reduzido em forno elétrico, submetido à separação magnética e lixiviado. A composição química, após a lixiviação, foi reproduzida em uma solução sintética, que foi submetida à extração por solventes e reextração sendo que as soluções obtidas, após as reextrações, foram utilizadas como eletrólitos. Manganês, cobre, cobalto e níquel são recuperados na forma metálica após um tratamento que inclui as etapas pirometalúrgica, hidrometalúrgica e eletroquímica. Estudos anteriores definiram os parâmetros das etapas pirometalúrgica, lixiviação e extração por solventes que proporcionaram separação mais seletiva dos íons metálicos que se pretende recuperar. A contribuição do presente estudo é encontrar um processo que trate de todos os tipos de pilhas e de baterias juntos e recuperar seus metais mais importantes, evitando, assim, a etapa de separação prévia das baterias. Os filmes foram analisados quanto à sua espessura e composição.

Palavras-chave: Reciclagem, pilhas e baterias, eletro-obtenção.

Abstract

The research aims to recover the major metals present in a lot with the mixture of several types of spent batteries, obtained from a collection station. For this study, battery residue was crushed, reduced in an electric furnace, and subjected to magnetic separation and leaching. The chemical composition after leaching was reproduced in a synthetic solution, which was subjected to extraction by solvents, and re-extracted. The stripped solutions were used as electrolytes. Manganese, copper, cobalt and nickel were recovered in metallic form after a treatment that included pyrometallurgical, hydrometallurgical and electrochemical steps. Previous studies have defined the parameters of the pyrometallurgical steps, leaching and liquid-liquid extraction which provided more selective separation of metallic ions than was intended to recover. The contribution of this study is to find a process that involves all batteries types and recovers the more important metals, eliminating the battery separation step. Films were analyzed as to their thickness and composition.

Keywords: Recycling, stacks and batteries, electrodeposition.

1. Introdução

Devido ao aumento do consumo de dispositivos eletroeletrônicos, como celulares, notebooks, telefones sem fio, filmadoras, etc., em especial os portáteis, que usam pilhas e baterias como fonte de energia, tem aumentado, cada vez mais, o descarte desse tipo de material e das pilhas e baterias. Dessa forma, se torna essencial o estudo da reciclagem de tais materiais para se diminuir o desperdício de matérias-primas e de recursos naturais não-renováveis. Tal ação também ajudará na prevenção de possíveis riscos ambientais associados ao descarte desses produtos.

As pilhas e baterias apresentam uma composição muito variada, contendo metais como zinco, lítio, níquel, chumbo, mercúrio, cobalto, cádmio, ferro, cobre, manganês e terras-raras. Alguns dos seus componentes podem conter materiais perigosos, como, por exemplo, cádmio, mercúrio e chumbo, além de poder conter ácidos ou bases.

Ainda não existe, no Brasil, um processo eficiente para o tratamento das pilhas e das baterias esgotadas e, apesar de a legislação vigente, a resolução 401/2008 do CONAMA (2008), determinar que não sejam permitidas formas

inadequadas de destinação final de qualquer tipo de pilhas e de baterias usadas como lançamento a céu aberto, em aterro não licenciado ou queima a céu aberto, por exemplo, e que esse material precisa ser devolvido ao fabricante após seu uso, muitas vezes ele é descartado, indevidamente, no lixo doméstico.

A presente linha de pesquisa é pioneira ao estudar um único processo para a reciclagem de uma mistura com todos os tipos de pilhas e de baterias descartadas após o uso, pois só existem, no mundo, processos que se baseiam na reciclagem de um ou dois tipos de pilha ou de bateria (Espinosa et al., 2004; Bernardes et al., 2003; Ramachandra et al., 2005). Esse tipo de processo torna necessária a separação prévia das pilhas e das baterias por tipo e isso, devido às condições brasileiras, é bastante difícil, uma vez que existem baterias de procedências pouco conhecidas e, em muitos casos, o interior das baterias não corresponde ao seu rótulo, por exemplo, uma bateria que seria de níquel metal-hidreto na verdade pode ser de níquel-cádmio. Tal fato foi constatado em outra pesquisa na qual 10 kg de pilhas e de baterias recolhidas em um posto de coleta foram identifica-

das, desmanteladas e analisadas quanto à sua composição após lixiviação e análise química. Além disso, apesar da resolução do CONAMA (2008) apontar valores máximos para as concentrações de mercúrio em pilhas comuns, existem pilhas, no mercado, com procedência desconhecida e que não atendem, necessariamente, essa resolução. Assim, esse estudo visa a investigar a reciclagem de uma mistura de baterias e de pilhas, pois se acredita que, no caso nacional, seja a melhor estratégia.

Estudos anteriores definiram os parâmetros das etapas pirometalúrgica, lixiviação e extração por solventes que proporcionaram separação mais seletiva dos íons metálicos que se pretende recuperar (Souza & Tenório 2010; Souza et al., 2011). No presente trabalho, foram utilizadas as soluções aquosas obtidas após a lixiviação ácida do resíduo de pilhas e de baterias como composição-base para a elaboração da solução sintética. Tal solução foi submetida à extração por solventes e reextração, sendo que a solução resultante da reextração foi usada como eletrólito para a eletro-obtenção de manganês, cobre, cobalto e níquel.

2. Materiais e métodos

Pré-tratamento das pilhas e de baterias

O lote com as pilhas e as baterias descartadas após o uso foi identificado quanto aos tipos de pilhas e de baterias contidas no lote. Tal lote foi moído em moinho de facas com grelha de 3 mm e submetido à redução no forno elétrico a 1000°C por 4 horas e à separação magnética. A porção não-magnética foi lixiviada em ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹ por 24 horas à temperatura ambiente. O ácido sulfúrico tem sido usado na lixiviação por diversos pesquisadores (Havlik et al., 2005; Padilla et al., 2005) e, apesar de ele não ser um ácido tão forte quanto o ácido nítrico e o ácido clorídrico (Copur, 2002), é preferível usá-lo por ser mais barato, por ser ambientalmente amigável e causar menores problemas de corrosão. Também é aconselhável usá-lo como eletrólito na eletro-obtenção (Biswas et al., 1980). A composição do licor de lixiviação foi analisada por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma

Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e serviu como base para a elaboração da solução sintética usada no presente estudo. A redução em forno elétrico é feita para evaporar metais tóxicos como o mercúrio, o zinco, o cádmio e o chumbo e para reduzir o MnO₄ para MnO. A composição do lote quanto aos tipos de pilhas e de baterias e quanto aos metais presentes foi publicada em trabalho anterior (Provazi et al., 2011). No presente trabalho, serão considerados apenas os metais mais concentrados e com maior importância econômica presentes no resíduo estudado, ou seja, o manganês, o níquel, o cobalto e o cobre.

Foi preparada uma solução sintética baseada na composição química dos principais metais presentes no licor de lixiviação obtida por ICP-OES. A solução sintética foi submetida às extrações por solvente e reextrações. As soluções obtidas, após as reextra-

ções, foram usadas como eletrólitos para as eletro-obtenções dos metais. A composição da solução sintética preparada é de 49.954 mg.L⁻¹ de manganês, 21.753,30 mg.L⁻¹ de ferro, 1.241 mg.L⁻¹ de níquel, 371 mg.L⁻¹ de cobalto e 301 mg.L⁻¹ de cobre, todos íons na forma de sulfato. Comparando as porcentagens (em massa) de cada íon metálico em solução, temos: 67,8% de manganês, 29,5% de ferro, 1,7% de níquel, 0,5% de cobalto e 0,4% de cobre.

Foi feita a precipitação do ferro em pH 2,5, utilizando-se hidróxido de amônio. A influência dos parâmetros de extração por solventes e reextração foi investigada e as soluções obtidas, após a extração por solventes e reextração, que proporcionaram maior índice de separação dos metais (apresentados no presente trabalho), foram usadas como eletrólito para as eletrodeposições apresentadas nesse trabalho.

Estudo da influência dos parâmetros de extração e reextração

A extração por solventes foi estudada usando-se como extratante, Cyanex 272 0,6 mol.L⁻¹ em querosene. Os pHs de extração estudados foram 3,0; 3,5; 4,0; 4,5;

5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0 e 7,5. A reextração foi feita utilizando-se H₂SO₄ em pHs de 0 a 1,7. Todos os solventes foram utilizados sob agitação constante com 20 min. por

estágio com 4 estágios cada. Foram estipulados 4 estágios, pois foi observado que a partir do quinto praticamente não ocorria mais extração e nem reextração.

Preparação dos eletrólitos utilizados nas eletrodeposições

Após a obtenção das soluções aquosas com os metais de interesse provenientes das reextrações, cada eletrólito foi ajustado para as melhores condições encontradas na literatura, adicionando-se ácido bórico e/ou ácido clorídrico e ajustando o pH com ácido sulfúrico, conforme descrito a seguir para cada caso:

Eletrólito para deposição do cobre: (203,7 mg.L⁻¹ de Cu + 20,8 mg.L⁻¹ de Co + 2627,58 mg.L⁻¹ de Mn, todos na forma de sulfato) + 70 ppm de HCl, com pH 2,5.

Eletrólito para eletro-obtenção do cobalto: (364,8 mg.L⁻¹ de Co na forma de sulfato) + com 400 mg.L⁻¹ de ácido bórico com pH 5,2.

Eletrólito para a eletro-obtenção do níquel: (1.214,9 mg.L⁻¹ de Ni, na forma de sulfato) e 500 mg.L⁻¹ de ácido bórico com pH 4,6.

Eletrólito para eletro-obtenção de manganês: (49.929 mg.L⁻¹ de Mn, na forma de sulfato) com pH 0,5 com 1 g.L⁻¹ de ácido bórico.

Eletro-obtenção metálica

Os testes de eletro-obtenção foram feitos calculando-se o potencial de deposição para cada metal, usando a equação de Nernst (Equação 1). Como os coeficientes da atividade tendem à unidade em concentrações baixas, as atividades na equação de Nernst foram substituídas por concentrações simples nesse cálculo. O potencial calculado pela equação de Nernst repre-

senta o potencial máximo em que o metal pode ser reduzido, porém esse potencial está próximo ao potencial de equilíbrio da reação, sendo assim, potenciais menores que o calculado foram aplicados nos sistemas eletroquímicos até que se encontrou o potencial em que ocorreram as deposições dos filmes metálicos, para o sistema estudado nos testes. Os filmes foram caracteri-

zados quanto à espessura, grau de cobertura e composição. As eletrodeposições e as medidas dos potenciais foram feitas utilizando um potenciostato/galvanostato EG&G PAR com uma célula eletroquímica com três eletrodos, um eletrodo de referência de calomelano saturado, um contraeletrodo de grafita e um eletrodo de trabalho de aço inoxidável.

$$E = E^{\circ} + (RT/nF) \cdot 2,303 \log (a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}) \quad (1)$$

Nos primeiros testes de eletro-obtenção dos metais, alguns parâmetros foram comuns a todas as eletrodeposições, tais como temperatura ambiente,

sob agitação, tempo de 1 hora utilizando um contraeletrodo de grafita e um eletrodo de trabalho de aço inoxidável austenítico, eletrodeposições potencios-

táticas, sendo que o potencial aplicado para a eletro-obtenção do manganês foi de -2,2 V. Já para o cobre, cobalto e níquel foi -3,0 V.

Caracterizações

Para se obter a composição química das soluções, após lixiviação, antes e após as precipitações, as extrações por solventes e as reextrações, foi usada a técnica de

Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Os filmes eletrodepositados foram caracterizados quanto à sua composição

e espessura, usando-se Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS).

3. Resultados e discussão

Precipitação de ferro

A precipitação do ferro chegou a mais de 99%, sendo assim a quantidade

de ferro, na solução, tornou-se desprezível. A composição da solução sintética,

após precipitação de ferro, é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1

Composição da solução sintética após precipitação do ferro os íons estão na forma de sulfato.

Íons Metálicos	Co	Ni	Cu	Mn
Concentração (mg L ⁻¹)	371	1.241	301	49.954

Extração por solventes

A solução sintética, após precipitação de ferro, foi submetida à extração

por solventes. Os metais foram separados em diferentes pHs, como mostrado

na Figura 1.

Após as extrações, foi possível obter

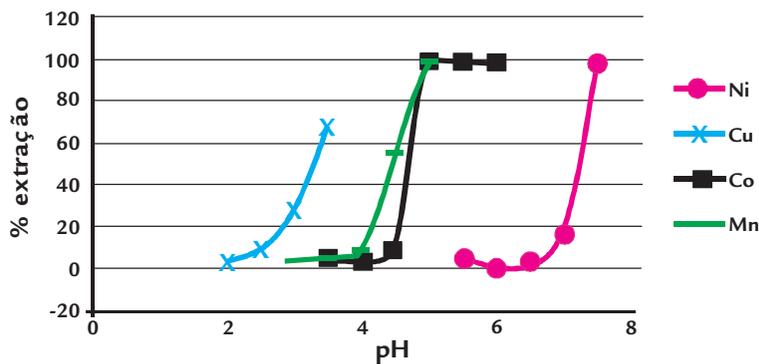


Figura 1
Porcentagem de extração dos íons metálicos presentes no resíduo de pilhas e de baterias após redução em forno elétrico, separação magnética, lixiviação e precipitação de ferro.

quatro soluções orgânicas de interesse, nas quais havia concentração considerável dos íons metálicos extraídos e separados. As composições dessas soluções, obtidas por ICP-OES, são mostradas na Tabela 2. As porcentagens mostradas na Tabela 2 correspondem à porção de cada metal extraído em relação às suas quantidades presentes na solução aquosa antes da extração. Em alguns casos, a eficiência da extração ficou próxima a 100%.

Como pode ser observado na Tabela 2, no pH de extração 7,5, foi possível extrair apenas o Ni, fato que possibilitou que a solução aquosa obtida, após a reextração, seja usada para a eletro-obtenção de níquel como eletrólito, sendo necessário apenas o ajuste do pH e a adição do ácido bórico. A função do ácido bórico é a de manter o pH, mesmo quando há desprendimento de hidrogênio no momento da eletro-obten-

ção. Esse desprendimento é favorecido quando o potencial de redução do metal é inferior ao potencial de redução do hidrogênio. Nos metais estudados, isso só não acontece com o cobre. No pH de extração 6,0, foi possível extrair apenas o cobalto, possibilitando que a solução aquosa obtida, após a reextração, também seja usada para a eletro-obtenção de cobalto como eletrólito, assim como no caso do níquel.

pH de extração	Co extraído (%)	Cu extraído (%)	Mn extraído (%)	Ni extraído (%)
3,5	5,6	67,66	5,26	0
5,0	98,79	0	99,95	0
6,0	98,34	0	0	0
7,5	0	0	0	97,96

Tabela 2
pHs de extração, utilizando Cyanex 272, que proporcionaram melhores resultados.

Para a separação do manganês, é necessário usar a solução orgânica obtida após a extração em pH 5,0, no qual 99,5% do manganês e 98,79% do cobalto são extraídos. Pode-se, também, reextraí-los em solução aquosa e fazer a extração novamente, mas, agora, em pH 6,0, no qual apenas o cobalto é extraído.

Após a segunda reextração, é possível obter o eletrólito, para a eletro-obtenção do manganês, apenas com íons de sulfato de manganês em solução. No pH 3,5, foi extraído 67,66% do cobre, mas, junto com ele, também foi extraído 5,6% do cobalto e 5,26% do manganês. Apesar disso, essa solução pode ser usada como

eletrólito, para a eletro-obtenção de cobre, porque o potencial de redução de cobre ($E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34 V$) é muito superior ao do cobalto ($E^0_{Co^{2+}/Co} = -0,28 V$) e do manganês ($E^0_{Mn^{2+}/Mn} = -1,18 V$), fazendo com que o cobre se deposite, preferencialmente, em relação aos outros dois íons metálicos presentes no eletrólito.

Reextração por solventes

Após as extrações feitas em Cyanex 272 nos pHs comentados anteriormente, foram obtidas quatro soluções orgânicas com os íons metálicos de interesse, porém foi necessária a realização da reextração para que esses íons fossem recuperados em soluções aquosas. Esse procedimento foi necessário para possibilitar que as referidas soluções orgânicas fossem utilizadas como eletrólitos nas eletrodeposições. Na Tabela 3, são mostradas as porcentagens de reextração obtidas após

as melhores condições estudadas.

Depois de encontradas as melhores condições de extração e reextração, foi possível obter quatro soluções, que foram usadas como eletrólitos para a etapa eletroquímica do estudo. A composição química das soluções obtidas é mostrada na Tabela 4. A relação solução orgânica/aquosa diferente de 1 é bastante estudada na literatura (El-Hazek et al., 2012; Zhou et al., 2012), sendo que a eficiência da reextração varia, também, com o

tipo e com a concentração do ácido usado na reextração e com as propriedades de cada íon metálico a ser reextraído, além da sua concentração. No presente estudo, a relação da solução orgânica/aquosa = 3 não aumentou o índice de reextração.

Os pHs dos eletrólitos foram ajustados e foi adicionado ácido bórico e/ou ácido clorídrico, dependendo da necessidade do sistema eletroquímico, conforme descrito nos materiais e métodos.

Íon Metálico	Ni	Ni	Cu	Cu	Co	Co	Mn	Mn
pH de H ₂ SO ₄	0,6	1,7	0	0,8	0,3	0,6	0	1,7
O/A	1	1	1	3	1	1	1	1
% Reextraída	91,3	94,6	100,0	92,8	76,7	99,9	100,0	100,0

Tabela 3
Porcentagens de reextração obtidas nas melhores condições estudadas.

Tabela 4

Composição química das soluções obtidas após as melhores condições de extração e reextração dos metais presentes na solução sintética do resíduo de pilhas e de baterias.

Soluções	Mn (mg L ⁻¹)	Ni (mg L ⁻¹)	Cu (mg L ⁻¹)	Co (mg L ⁻¹)
Solução 1 *	2.627	0	204	21
Solução 2 **	0	0	0	364
Solução 3 ***	49.929	0	0	0
Solução 4 ****	0	1.242	0	0

* Para recuperação do cobre.

** Para recuperação do cobalto.

*** Para recuperação do manganês.

**** Para recuperação do níquel

Etapa eletroquímica

Nos primeiros testes de eletro-obtenção dos metais, alguns parâmetros foram comuns a todas as eletrodeposições.

Eletro-obtenção de cobre

Como pode ser observado na Figura 2A, o processo de nucleação na eletro-obtenção de cobre ocorre até, aproximadamente, 800 s. Nesse ponto, se inicia o processo de difusão das espécies no crescimento do filme.

A espessura da camada de cobre formada sobre o aço inoxidável foi de

Esse parâmetros foram os seguintes: tipo de eletro-obtenção potenciostática, temperatura ambiente, sob agitação, tempo

de eletro-obtenção de 1 hora, eletrodo de trabalho de aço inoxidável austenítico e contraeletrodo de grafita.

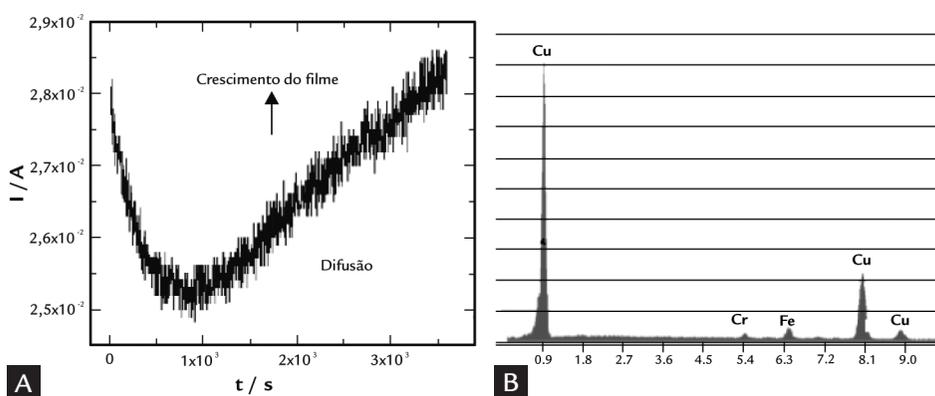
95 μm . No espectro EDS da superfície do filme eletrodepositado (Figura 2B), é mostrado que a composição do filme corresponde somente ao cobre. Os traços de ferro, cromo e níquel correspondem ao aço usado no substrato. Esse resultado está de acordo com o esperado, pois mesmo no eletrólito usado nessa deposi-

ção contendo também íons de manganês e cobalto, que restaram após o processo de extração e reextração (Tabela 4), o potencial de redução do cobre é bem superior ao potencial de redução desses outros metais, conforme já comentado anteriormente, favorecendo sua eletro-obtenção em detrimento do manganês e do cobalto.

Figura 2

A) Cronoamperometria obtida durante eletro-obtenção potenciostática de cobre por 1 hora, aplicando-se -3 V.

B) Espectro EDS da superfície do filme de cobre eletrodepositado nas mesmas condições.



Eletro-obtenção de níquel

O processo de nucleação na eletro-obtenção de níquel ocorre até, aproximadamente, 550 s (Figura 3A). Nesse ponto, inicia-se o processo de difusão das espécies no crescimento do filme. Esse fato também pode ser observado nessa curva, uma vez que ela, em geral, seguiu o desenho esperado. O referido desenho demonstra que ocorre uma difusão das

espécies no crescimento do filme em tempos maiores que 1.000 s. O potencial aplicado nas eletrodeposições foi igual aos potenciais aplicados nas deposições do cobalto e do cobre, ou seja, -3 V.

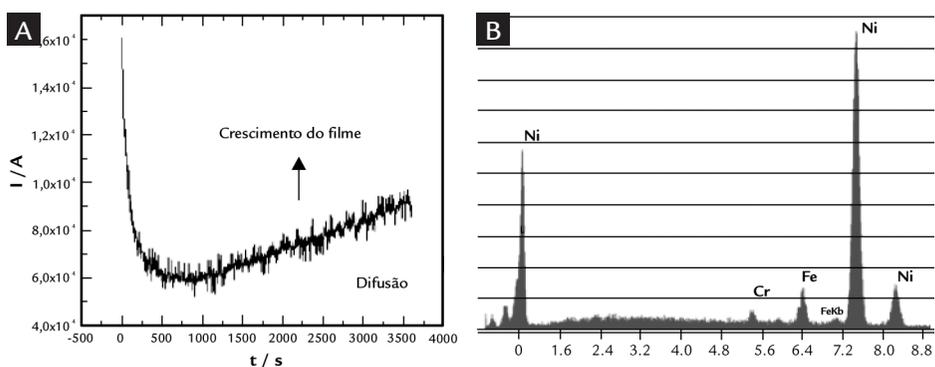
A espessura do filme de níquel eletrodepositado nas condições estudadas é de 119 μm . O espectro EDS da superfície do filme eletrodepositado (Figura 3B)

mostra que a composição do filme corresponde somente ao níquel. Os traços de ferro, cromo e níquel correspondem ao aço usado no substrato. Esse resultado está de acordo com o esperado, pois o eletrólito usado, nessa deposição, obtido após extração e reextração do resíduo de pilhas e de baterias contém apenas níquel na forma de sulfato (Tabela 5).

Figura 3

A) Cronoamperometria obtida durante eletro-obtenção potenciostática de níquel por 1 hora, aplicando-se -3 V.

B) Espectro EDS da superfície do filme de níquel eletrodepositado nas mesmas condições.



Eletro-obtenção

No cronoamperograma obtido durante a eletro-obtenção de manganês (Figura 4A), é mostrado que o processo de nucleação do manganês ocorre até, aproximadamente, 40 s após o início da eletro-obtenção. A seguir, ocorre a difusão das espécies no crescimento do filme.

A espessura da camada de manga-

nês obtida, nas condições estudadas, é de 243 μm . A composição da superfície do filme de manganês, mostrada na Figura 4B, obtida por EDS indica que o manganês electrodepositado foi oxidado. Essa conclusão está de acordo com a mudança de cor observada. No momento da retirada do filme da célula eletroquímica, a cor

do depósito era uniforme e cinza-escuro (cor característica do manganês metálico). Instantes após a lavagem do filme, ele apresentou partes com coloração mais clara. Provavelmente o que ocorreu foi a oxidação superficial do filme de manganês em contato com o oxigênio do ar, de acordo com o que é mostrado na Equação 2.

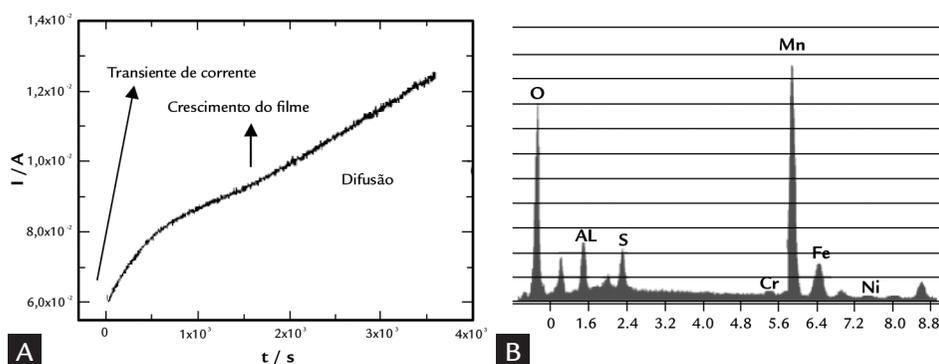


Figura 4

A) Cronoamperometria obtida durante eletro-obtenção potencioestática de manganês por 1 hora, aplicando-se -2,2 V. B) Espectro EDS da superfície do filme de manganês electrodepositado nas mesmas condições.

Eletro-obtenção de cobalto

Observando a Figura 5A, pode-se notar que o processo de nucleação na eletro-obtenção de cobalto não é visualizado na curva cronoamperométrica, o que indica que esse processo acontece

rapidamente. Na curva, desde o início, já é observado o processo de difusão das espécies no crescimento do filme. A espessura da camada é de 224 μm .

Na Figura 5B, é mostrado um es-

pectro EDS da superfície do filme de cobalto electrodepositado sobre o aço. Observando o espectro, é possível concluir que o filme formado corresponde ao cobalto metálico.

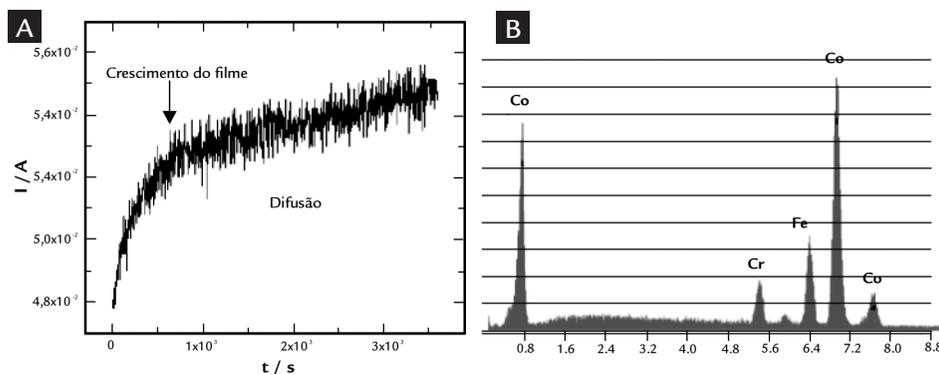


Figura 5

A) Cronoamperometria obtida durante eletro-obtenção de cobalto por 1 hora, aplicando-se -3 V. B) Espectro EDS da superfície do filme de cobalto electrodepositado nas mesmas condições.

4. Conclusões

Nas condições estudadas, foi possível separar os metais mais concentrados do resíduo das pilhas e das baterias. Esses metais são o manganês, o ferro, o níquel, o cobalto e o cobre, sendo que o ferro foi separado por precipitação e, nesse caso, não houve coprecipitação dos demais metais, porque a precipitação do ferro ocorre em pH inferior ao pH de

precipitação dos demais. Os outros metais foram separados por extração por solventes com Cyanex 272 e reextração em ácido sulfúrico, obtendo-se, com esse processo, manganês, níquel, cobalto e cobre na forma de íons-sulfato em soluções aquosas separadas. As análises de MEV com EDS indicaram que foi possível electrodepositar filmes de cobre,

cobalto e níquel metálico sem impurezas e que, provavelmente, o manganês metálico electrodepositado foi oxidado. Esses resultados podem ser aplicados para o sistema real constituído a partir de pilhas e de baterias descartadas após o uso, já que a solução sintética usada nos estudos foi baseada na concentração do resíduo pré-tratado.

5. Referências bibliográficas

Resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) 401/2008. Publicada no DOU no. 215, 5 nov 2008, seção 1. p. 108-109.

- ESPINOSA, D. C. R., BERNARDES, A.M., TENÓRIO, J. A. S. An overview on the current processes for the recycling of batteries. *Journal of Power Sources*, v. 135, n.1-2, p. 311-319, 2004.
- BERNARDES, A. M., ESPINOSA, D. C. R., TENORIO, J. A. S. Collection and recycling of portable batteries: a worldwide overview compared to the Brazilian situation. *Journal of Power Sources*, v. 124, n. 2, p. 586-592, 2003.
- RAMACHANDRA, R. B., NEELA, P. T. D., VENKATESWARA, R. S., RADHIKA, P. 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*, v.77, p.253-261, 2005.
- SOUZA, K. P., TENORIO, J. A. S. Recuperação de metais de sucatas de pilhas e baterias pós-consumo utilizando processamento hidrometalúrgico., In: CBECIMat, 19. *Anais...* Campos do Jordão, 2010, p. 7388-7395.
- SOUZA, K. P., ESPINOSA, D. C. R., TENORIO, J. A. S. Extração por solventes de metais de pilhas e baterias descartadas após o uso, estudo dos parâmetros de reextração. In: CONGRESSO DA ABM, 66. *Anais...* São Paulo, 2011, p. 486-496.
- HAVLIK, T., TURZAKOVA, M., STOPIC, S., FRIEDRICH, B. Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, v. 77, p. 41-50, 2005.
- PADILLA, R., GIRÓN, D., RUIZ, M. C. Leaching of enargite in H₂SO₄-NaCl-O₂ media. *Hydrometallurgy*, v. 80, p. 272-279, 2005.
- COPUR, M. An optimization study of dissolution of Zn and Cu in ZnS concentrate with HNO₃ solutions. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, v. 16, p. 191-197, 2002.
- BISWAS, A. K., DAVERPORT, W. G. Extractive Metallurgical of Copper. Pergamon Press, Oxford, p. 263-269, 1980.
- PROVAZI, K., CAMPOS, B. A., ESPINOSA, D. C. R., TENORIO, J. A. S. Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid-liquid extraction techniques. *Waste Management*, v. 31, p. 59-64, 2011.
- EL-HAZEK, M. N., AMER, T. E., ABU EL-AZM, M. G., ISSA, R. M., EL-HADY, S. M. Liquid-liquid extraction of tantalum and niobium by octanol from sulfate leach liquor. *Arabian Journal of Chemistry*, v.5, n. 1, p. 31-39, 2012.
- ZHOUA, X., XIAB, W., YINC, J. Extraction of copper and cobalt from nickel chloride solution with N235. *Advanced Materials Research*, v. 361-363, p. 615-618, 2012.

Artigo recebido em 01 de novembro de 2011. Aprovado em 24 de janeiro de 2012.