

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Desenvolvimento de Processos Hidrometalúrgicos para a
Reciclagem de Metais de Baterias de Ni-MH de Telefones
Celulares**

Vinicius Emmanuel de Oliveira dos Santos

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2012**

Vinícius Emmanuel de Oliveira dos Santos

Desenvolvimento de Processos Hidrometalúrgicos para a Reciclagem de
Metais de Baterias de Ni-MH de Telefones Celulares.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Síntese e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr Marcos Benedito
José Geraldo de Freitas.

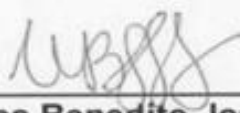
**VITÓRIA
2012**

Desenvolvimento de Processos Hidrometalúrgicos para a
Reciclagem de Metais de Baterias de Ni-MH de Telefones
Celulares.

Vinícius Emmanuel de Oliveira dos Santos

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do
grau de Mestre em Química.

Aprovada em 31 de maio de 2012



Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador



Profª. Drª. Maria de Fátima Fontes Lelis
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes
Universidade Estadual do Centro Oeste - Paraná

Ficha Cristalográfica

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

S237d Santos, Vinícius Emmanuel de Oliveira dos, 1980-
Desenvolvimento de processos hidrometalúrgicos para a
reciclagem de metais de baterias de Ni-MH de telefones celulares
/ Vinícius Emmanuel de Oliveira dos Santos. – 2012.
127 f. : il.

Orientador: Marcos Benedito José Geraldo de Freitas.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Metais. 2. Metais de terras-raras. 3. Metais –
Reaproveitamento. 4. Hidrometalurgia. 5. Baterias. 6. Eletrodos. 7.
Eletroquímica. I. Freitas, Marcos Benedito José Geraldo de. II.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências
Exatas. III. Título.

CDU: 54

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

VITÓRIA, MAIO DE 2012.

Dedicatória:

Ao irmão mais velho Jesus que é o nosso sol espiritual, pois se com Ele a humanidade ainda faz a jornada adormecida na ignorância do mal, sem Ele mergulharemos no caos.

(Dr. Bezzera de Menezes)

Aos meus pais, Arsênio e Neusa, que me ensinaram a lutar por ideais, através do exemplo de vida e de trabalho.

Ao Meio Ambiente, por suportar a incompreensão e a ganância do homem e, ainda assim, continuar oferecendo todas as condições de manutenção da vida no planeta.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade do trabalho concedido.

Aos meus pais Arsênio da Conceição dos Santos e Neusa Moreira de Oliveira dos Santos, responsáveis pela formação de meu caráter e personalidade.

Ao professor Dr. Marcos José Geraldo de Freitas pela orientação e contribuição relevante neste trabalho.

A todos professores do Programa de Pós - Graduação em Química da Ufes.

A todos os funcionários e colegas da universidade que contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos professores, alunos e funcionários responsáveis pelo Laboratório de Eletroquímica Aplicada, Laboratório de Petróleo, Laboratório de Materiais Carbonosos e Laboratório de Morfologia celular da universidade (Ufes) pelo espaço concedido na realização das medidas e análises instrumentais de caracterização dos materiais obtidos, recuperados e estudados neste trabalho.

A professora Dra. Maria de Fátima Fontes Lelis e Dr. Mauro Cherice Lopes por aceitar o convite como avaliadores na banca examinadora.

A Capes pelo apoio financeiro.

O ser humano vivência a si mesmo, seus pensamentos como algo separado do resto do universo - numa espécie de ilusão de ótica de sua consciência. E essa ilusão é uma espécie de prisão que nos restringe a nossos desejos pessoais, conceitos e ao afeto por pessoas mais próximas. Nossa principal tarefa é a de nos livrarmos dessa prisão, ampliando o nosso círculo de compaixão, para que ele abranja todos os seres vivos e toda a natureza em sua beleza. Ninguém conseguirá alcançar completamente esse objetivo, mas lutar pela sua realização já é por si só parte de nossa liberação e o alicerce de nossa segurança interior.

Albert Einstein.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Esquema da pilha:a) De Volta b) De Daniel.....	24
FIGURA 1.2 - Célula da bateria de Ni-MH.....	27
FIGURA 1.3 - Distribuição da massa dos componentes da bateria de Mi-MH.....	27
FIGURA 1.4 - Esquema de funcionamento das baterias de Ni-MH.....	28
FIGURA 1.5 - Estruturas: A) α - Ni(OH)_2 , B) β - Ni(OH)_2	31
FIGURA 1.6 - Diagrama de Bode que descreve as diferentes formas estruturais do Hidróxido de Níquel.....	33
FIGURA 3.1 - (a) Bateria de Ni-MH estudada no trabalho (b) Desmantelamento da Bateria.....	43
FIGURA 3.2 - Vista frontal do material do eletrodo negativo (MH).....	44
FIGURA 3.3 - Processo de dissolução do eletrodo negativo com H_2SO_4 1.0 molL ⁻¹	45
FIGURA 3.4 - Material ativo do eletrodo positivo da bateria de Ni-NH.....	46
FIGURA 3.5 - Fluxograma da rota de obtenção dos compostos de Terras Raras recuperados da bateria de Ni-MH.....	47
FIGURA 3.6 - Fluxograma da rota de recuperação os metais Níquel, Cobalto, Ferro e Manganês do ânodo da bateria de Ni-MH.....	49
FIGURA 3.7 - Fluxograma da rota de obtenção dos compostos calcinados.....	50
FIGURA 3.8 - Foto dos eletrodos de trabalho: A esquerda com o material eletrodepositado e a direita a superfície do Alumínio.....	53
FIGURA 3.9 - (a) Montagem do sistema eletroquímico utilizado nas técnicas de: Voltametria cíclica (branco), voltametria linear (b) Montagem do sistema eletroquímico para voltametria cíclica e eletrodeposição (potenciostática/galvanostática) dos metais.....	53
FIGURA 3.10 - Potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N utilizado nos experimentos eletroquímicos.....	54
FIGURA 4.1 - Micrografias do separador da bateria de Ni-MH. Aumento: 49x e 100x (Acima) e 500x (Abaixo).....	55

FIGURA 4.2 - Separador da bateria de Ni-MH.....	56
FIGURA 4.3 - Foto do coletor de corrente e micrografia do coletor de corrente da bateria de Ni-MH. Aumento: 35x.....	57
FIGURA 4.4 - Micrografias do coletor de corrente da bateria de Ni-MH.Aumento 50x e 500x.....	57
FIGURA 4.5 - Espectro de energia dispersiva de raios-X do coletor de corrente da bateria de Ni-MH.....	58
FIGURA 4.6 - Micrografias do material do ânodo da bateria de Ni-MH.Aumento: 50x e 100x.....	60
FIGURA 4.7 - Fotografia e micrografia do material do ânodo da bateria de Ni - MH. Aumento: 200x.....	60
FIGURA 4.8 - Micrografias do material do ânodo da bateria de Ni - MH. Aumento: 1200x e 3000x.....	60
FIGURA 4.9 - Difratoograma de raios - X do material do ânodo da bateria de Ni - MH.....	61
FIGURA 4.10 - Espectro de energia dispersiva de raios - X do material do ânodo da bateria de Ni -MH.....	63
FIGURA 4.11 - Variação do pH e da condutividade da solução dissolvida do ânodo titulada com NaOH 1.00 molL ⁻¹	65
FIGURA 4.12 - Micrografias dos compostos recuperados das Terras Raras. Aumento:100x e 450x (Acima) e 1000x e 3000x (Abaixo).....	66
FIGURA 4.13 - Micrografias dos compostos recuperados das Terras Raras. Aumento: 5000x e 10000x.....	67
FIGURA 4.14 - Difratoograma de raios - X dos compostos recuperados das Terras Raras.....	67
FIGURA 4.15 - Espectro de energia dispersiva de raios - X dos compostos das Terras Raras.....	69
FIGURA 4.16 - Espectro de infravermelho dos compostos das Terras Raras.....	70
FIGURA 4.17 - Análise termogravimétrica dos compostos das Terras Raras realizada nas condições: N ₂ (100 mLmin ⁻¹) à taxa (10 °Cmin ⁻¹) em cadinho alumina.....	71
FIGURA 4.18 - Micrografias dos materiais recuperados. Aumento:100x e 450x (Acima) e 1000x e 5000x (Abaixo).....	73

FIGURA 4.19 - Difratoograma de raios - X dos materiais recuperados.....	74
FIGURA 4.20 - Espectro de energia dispersiva de raios - X dos materiais recuperados dos compostos do Ni e Co.....	75
FIGURA 4.21 - Espectro de infravermelho dos materiais recuperados.....	76
FIGURA 4.22 - Análise termogravimétrica do Hidróxido de Níquel II e Hidróxido de Cobalto II realizada nas condições: N ₂ (100 mL min ⁻¹) (10 °C min ⁻¹) em cadinho de Alumina.....	78
FIGURA 4.23 - Difratoograma de raios - X dos compostos de Ferro.....	79
FIGURA 4.24 - Espectro de infravermelho dos compostos do Ferro.....	80
FIGURA 4.25 - Análise termogravimétrica dos compostos do Ferro realizada nas condições: N ₂ (100 mL min ⁻¹) à taxa de (10 °C min ⁻¹) em cadinho de Alumina.....	81
FIGURA 4.26 - Difratoograma de raios - X dos compostos do Manganês.....	82
FIGURA 4.27 - Espectro de infravermelho dos compostos do Manganês.....	83
FIGURA 4.28 - Análise termogravimétrica dos compostos de Manganês realizada nas condições: N ₂ (100 mLmin ⁻¹) à taxa de (10 °Cmin ⁻¹) em cadinho de alumina.....	84
FIGURA 4.29 - Micrografias dos compostos Sinterizados. Aumento: (Acima) 24x e 100x e (Abaixo) 450x e 5000x.....	85
FIGURA 4.30 - Difratoograma de raios - X dos compostos sinterizados.....	86
FIGURA 4.31 - Micrografia do material do cátodo da bateria de Ni-MH. Aumento: 51x.....	87
FIGURA 4.32 - Micrografias do material do cátodo da bateria de Ni-MH. Aumento:100x e 500x.....	88
FIGURA 4.33 - Micrografias do material do cátodo da bateria de Ni-MH. Aumento: 1000x e 5000x.....	88
FIGURA 4.34 - Difratoograma do material do cátodo da bateria Ni - MH.....	89
FIGURA 4.35 - Espectro de energia dispersiva de raios-X (EDX) do material do cátodo da bateria de Ni-MH.....	91
FIGURA 4.36 - Variação do pH e da condutividade da solução dissolvida do material do cátodo titulada com NaOH 1.00 molL ⁻¹	93

FIGURA 4.37 - Micrografias dos materiais recuperados do cátodo. Aumento: 1000x e 1500x (Acima) e 2000x e 3000x (Abaixo).....	94
FIGURA 4.38 - Difratoograma de raios - X dos materiais recuperados do cátodo.....	95
FIGURA 4.39 - Espectroscopia de infravermelho dos materiais recuperados.....	96
FIGURA 4.40 - Análise termogravimétrica dos materiais recuperados realizada nas condições: N_2 (100 mL min ⁻¹) à taxa de (10 °C min ⁻¹) em cadinho de Alumina.....	98
FIGURA 4.41 - Voltametria cíclica da solução do branco em $NaSO_4$ 0.1 molL ⁻¹ com velocidade de varredura $V = 1.0$ mv s ⁻¹	99
FIGURA 4.42 - Voltametrias cíclicas da solução de trabalho do cátodo da bateria de Ni-MH com velocidades de varredura $v = 1.0$ mV s ⁻¹ e $v = 5.0$ mV s ⁻¹ sobre condições de pH = 1.5, H_3BO_3 0.4 molL ⁻¹ , $NH_4OSO_2NH_2$ 0.3 molL ⁻¹ e $NaSO_4$ 0.1 molL ⁻¹	100
FIGURA 4.43 - Voltametrias cíclicas da solução de trabalho do cátodo da bateria de Ni-MH com velocidades de varreduras $v = 10$ mV s ⁻¹ , $v = 20$ mV s ⁻¹ , $v = 30$ mV s ⁻¹ , $v = 40$ mV s ⁻¹ e $v = 50$ mV s ⁻¹ sobre condições de pH = 1.5, H_3BO_3 0.4 molL ⁻¹ , $NH_4OSO_2NH_2$ 0.3 molL ⁻¹ e $NaSO_4$ 0.1 molL ⁻¹	101
FIGURA 4.44 - Cronoamperogramas obtidos a potenciais constantes de - 0.9 V, - 1.1 V, - 1.2 V e densidade de carga - 90 C/cm ² sobre condições de pH = 1.5, H_3BO_3 0.4 mol L ⁻¹ , $NH_4OSO_2NH_2$ 0.3 molL ⁻¹ e $NaSO_4$ 0.1 molL ⁻¹	103
FIGURA 4.45 - Micrografia do Substrato de Alumínio. Aumento :52x.....	106
FIGURA 4.46 - Micrografia do eletrodeposito obtido a potencial constante de - 0.9 V, - 1.1 V e - 1.2 V e densidade de carga fixa - 90 C/cm ² .Aumento: 600x e 2500x (Acima), 1000x e 1500x (Meio) 500x e 1200x (Abaixo).....	107
FIGURA 4.47 - Difratoogramas de raios - X dos materiais eletrodepositados obtidos a potenciais constante de -0.9 V, - 1.1 V ou - 1.2 V vs Ag/AgCl e densidade de carga fixa de - 90 Ccm ⁻²	108
FIGURA 4.48A - Eletrodissolução dos materiais eletrodepositados obtidos em potencial de - 0.9 V e densidade de carga fixa de - 90 Ccm ⁻² em solução de $NaSO_4$ 0.5 molL ⁻¹	112
FIGURA 4.48B - Eletrodissolução dos materiais eletrodepositados obtidos em potencial - 1.1 V e densidade de carga fixa de - 90 Ccm ⁻² em solução de $NaSO_4$ 0.5 molL ⁻¹	112
FIGURA 4.48C - Eletrodissolução dos materiais eletrodepositados obtidos em potencial - 1.2 V e densidade de carga fixa de - 90 Ccm ⁻² em solução de $NaSO_4$ 0.5 molL ⁻¹	112

FIGURA 4.49 - Cronopotenciograma para densidade de corrente - 10 mA cm^{-2} e densidade de carga - 45 Ccm^{-2} sobre condições de $\text{pH} = 1.5$, H_3BO_3 0.4 molL^{-1} , $\text{NH}_4\text{OSO}_2\text{NH}_2$ 0.3 molL^{-1} e NaSO_4 0.1 molL^{-1} 113

FIGURA 4.50 - Micrografia do substrato de Alumínio (branco).Aumento:52x114

FIGURA 4.51 - Micrografias dos eletrodepositos obtidos a densidade de corrente constante de - 10 mAcm^{-2} e densidade de carga fixa - 45 Ccm^{-2} . Aumento: 250x e 500x (Acima) e 1000x e 1500x (Abaixo).....115

FIGURA 4.52 - Difratoograma de raios - X do material eletrodepositado obtido a densidade de corrente - 10 mAcm^{-2} e densidade de carga fixa de - 45 Ccm^{-2}116

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - Condições operacionais utilizadas para a determinação dos metais La, Ce, Ni, Co, Fe, Zn e Mn.....	51
TABELA 4.1 - Composição percentual da superfície do coletor de corrente.....	58
TABELA 4.2 - Composição dos metais que formam o coletor de corrente da bateria de Ni-MH determinado por ICP-OES.....	59
TABELA 4.3 - Estruturas cristalinas dos compostos encontrados no difratograma raios - X do material ativo ânodo da bateria de Ni-MH.....	62
TABELA 4.4 - Composição percentual da superfície do material ativo do ânodo da bateria de Ni-MH analisado por EDX.....	63
TABELA 4.5 - Composição dos íons metálicos da solução de dissolvida do material do ânodo da bateria analisado por ICP-OES.....	64
TABELA 4.6 - Estruturas cristalinas encontradas no difratograma de raios - X dos compostos de Terras Raras.....	68
TABELA 4.7 - Composição percentual da superfície dos compostos das Terras Raras determinado por EDX.....	69
TABELA 4.8 - Resultado do espectro de infravermelho dos compostos das Terras Raras.....	71
TABELA 4.9 - Composição dos elementos presentes nos compostos das Terras Raras determinado por ICP-OES.....	72
TABELA 4.10 - Estruturas cristalinas encontradas no difratograma de raios - X dos materiais recuperados.....	74
TABELA 4.11 - Composição percentual dos elementos presentes nos materiais recuperados dos compostos do Ni e Co analisado por EDX.....	75
TABELA 4.12 - Resultado do espectro de infravermelho dos materiais recuperados.....	77
TABELA 4.13 - Composição dos íons metálicos presentes na solução dos materiais recuperados Hidróxido Níquel II e Hidróxido de Cobalto II analisado por ICP-OES.....	78

TABELA 4.14 - Estruturas cristalinas encontradas no difratograma de raios-X dos compostos de Ferro.....	79
TABELA 4.15 - Resultado do espectro de infravermelho dos compostos de Ferro.....	81
TABELA 4.16 - Estruturas cristalinas encontradas no difratograma de raio-X dos compostos do Manganês.....	82
TABELA 4.17 - Resultado do espectro de infravermelho dos compostos do Manganês.....	83
TABELA 4.18 - Estruturas cristalinas encontradas no difratograma de raios - X dos compostos sinterizados.....	86
TABELA 4.19 - Estruturas cristalinas encontradas no difratograma de raios - X do material cátodo.....	90
TABELA 4.20 - Composição percentual da superfície do material do cátodo da bateria de Ni-MH determinado por EDX.....	91
TABELA 4.21 - Composição dos elementos químicos presentes na solução dissolvida do material do cátodo da bateria de Ni-MH analisada por ICP-OES.....	92
TABELA 4.22 - Estruturas cristalinas encontradas no difratograma de raios - X dos materiais recuperados do cátodo.....	95
TABELA 4.23 - Resultado do espectro de infravermelho dos materiais recuperados.....	97
TABELA 4.24 - Concentrações dos metais Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} eletrodepositados a potencial constante de - 0.9 V, -1.1 V, e -1.2 V e densidade de carga fixa de - 90.0 Ccm^{-2}	105
TABELA 4.25 - Eficiência de carga para os depósitos formados com a aplicação de potencial constante de - 0.9 V, -1.0 V e -1.1 V e densidade de carga fixa de - 90 Ccm^{-2}	105
TABELA 4.26 - Estruturas cristalinas no difratograma de raios - X dos materiais eletrodepositados obtidos a potencial constante de - 0.9 V e densidade carga fixa de - 90 Ccm^{-2}	109
TABELA 4.27 - Estruturas cristalinas encontradas nos difratogramas de raios - X dos materiais eletrodepositados obtidos a potencial constante de - 1.1 V e - 1.2 V com densidade de carga fixa de - 90 Ccm^{-2}	109
TABELA 4.28 - Composição dos materiais eletrodepositados a densidade de corrente de - 10 $mAcm^{-2}$ e densidade carga fixa de - 45 Ccm^{-2} analisados por ICP-OES.....	114

TABELA 4.29 - Estruturas cristalinas encontradas no difratograma de raios - X dos materiais eletrodepositados obtidos a potencial constante de - 1.0 V e densidade de carga fixa de - 90 Ccm²..116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATG - Análise termogravimétrica

CV - Voltametria cíclica

RDO - Reação de desprendimento de oxigênio.

DTG - Análise térmica diferencial

DRX - Difractometria de raios - X

EDX - Energia dispersiva de raios - X

EIE - Espectroscopia de impedância eletroquímica

FT-IR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier

ICP-OES - Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

nm - Nanômetro

pH - Potencial hidrogênico

PTFE - Politetrafluoretileno

PVC - Policloreto de vinila

LISTA DE SÍMBOLOS

- a - Parâmetro de rede de uma estrutura cristalina
Å - Angstrom
b - Parâmetro de rede de uma estrutura cristalina
c - Parâmetro de rede de uma estrutura cristalina
°C - Temperatura em graus celsius
 C_0 - Concentração de espécies ativas
D - Coeficiente de difusão
 E_f - Potencial final
 E_{fa} - Potencial final anódico
 E_{fc} - Potencial final catódico
Exp - Exponencial
F - Constante de faraday
I - Densidade de corrente
 I_0 - Densidade de corrente de intercâmbio
 I_{PC} - Corrente de pico
Ln - Terras raras
n - Números de elétrons e constante universal dos gases
 α - Alfa
 β - Fator de simetria
 γ - Gama
 η - Sobrepotencial

RESUMO

Neste trabalho, um método hidrometalúrgico para a recuperação dos metais terras raras, cobalto, níquel, ferro e manganês dos eletrodos negativos exauridos das baterias de telefone celular é desenvolvido. Os compostos das terras raras foram obtidos por precipitação química em pH 1,5 com $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como os principais componentes recuperados. A composição e a concentração relativa dos elementos químicos que constituem os materiais recuperados foram determinados por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Esta análise confirma que os elementos níquel, cobalto, ferro e manganês permanecem em solução após a precipitação do cério e lantânio. O ferro é recuperado como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e FeO . Além disso o precipitado de hidróxido de manganês inicialmente formado sofre um processo de envelhecimento em soluções alcalinas e na presença de oxigênio, manganês é obtido como Mn_3O_4 . Níquel e cobalto foram recuperados como β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$. Os hidróxidos recuperados de cobalto e níquel são subsequentemente utilizados para sintetizar materiais de cátodos LiCoO_2 , LiNiO_2 e CoO para uso em baterias de Li-ion. Os ânodos e materiais reciclados são caracterizados por difração de raios - X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raios-X, (EDX), espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FT-IR), termogravimetria (TG/DTG) e espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Métodos químicos e eletroquímicos para reciclagem de Ni, Co, Zn e Mn dos eletrodos positivos exauridos de baterias de Ni-MH foram desenvolvidos. Os materiais reciclados por precipitação química tem a composição β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e Mn_3O_4 . O pó retém, nitrato, sulfato e carbonato de ânions a partir da solução mãe, bem como água adsorvida. Estudos utilizando voltametria cíclica mostram que a densidade de corrente diminui para taxas de varredura maiores que 10 mVs^{-1} por causa da formação de filmes de hidróxido. As quantidades de Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} foram obtidas por análise da solução utilizando espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), que demonstraram que o método de eletrodeposição exibe um comportamento anômalo. As quantidades de íons de níquel depositado está relacionado com a composição dos banho de sulfamato. A presença de manganês nos eletrodepósitos é devido à precipitação do $\text{Mn}(\text{OH})_2$ e $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ não sofre redução no intervalo investigado de potencial. O material eletrodepositado contém Ni, Co, CoO , $\text{Co}(\text{OH})_2$, e Mn_3O_4 . Uma eficiência da carga de 83,7 % foi obtida para os eletrodepósitos formados por aplicação de -1,1 V vs Ag /AgCl a uma densidade de corrente de - 90 Ccm^{-2} . A dissolução dos eletrodepósitos depende do potencial aplicado.

Palavras - chave: baterias Ni-MH, método hidrometalúrgico, terras raras ,cobalto,níquel.

ABSTRACT

In this work, a hydrometallurgical method for the recovery of rare earth metals, cobalt, nickel, iron, and manganese from the negative electrodes of spent Ni-MH mobile phone batteries is developed. The rare earth compounds are obtained by chemical precipitation at pH 1.5 with $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as the major recovered components. The composition and relative concentration of the chemical elements that constitute the recovered material are determined by inductively coupled plasma optical emission Spectroscopy (ICP-OES). This analysis confirms that the elements cobalt, nickel, iron, and manganese remain in solution after precipitation of the cerium and lanthanum. Iron is recovered as $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and FeO . In addition, because manganese hydroxide precipitate initially undergoes an aging process in alkaline solutions and in the presence of oxygen, manganese is obtained as Mn_3O_4 . Nickel and cobalt are recovered as $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Co}(\text{OH})_2$. The recovered cobalt and nickel hydroxides are subsequently used to synthesize the cathode materials LiCoO_2 , LiNiO_2 and CoO for use in Li-ion batteries. The anodes and recycled materials are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetry (TG/DTG) and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). Chemical and electrochemical recycling methods for the Ni, Co, Zn and Mn from the positives electrodes of spent Ni-MH batteries were developed. The materials recycled by chemical precipitation has the composition $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and Mn_3O_4 . The powder retains, sulphate, nitrate and carbonate anions from the mother solution as well as adsorbed water. Studies using cyclic voltammetry show that the current density decreases for scan rates greater than 10 mV s^{-1} because of the formation of hydroxide films. The amounts of Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} and Mn^{2+} were obtained by analysis of the solution using the inductively coupled plasma with optical emission spectroscopy technique, which demonstrated that the electrodeposition method exhibits anomalous behavior. The amount of deposited nickel ions is related to the composition of the sulfamate bath. The presence of manganese in the electrodeposits is due to the precipitation of $\text{Mn}(\text{OH})_2$, and $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ does not undergo reduction in the investigated potential range. The electrodeposited material contains Ni, Co, CoO , $\text{Co}(\text{OH})_2$, and Mn_3O_4 . A charge efficiency of 83.7% was attained for the electrodeposits formed by the application of -1.1 V vs. Ag/AgCl at a current density of -90 C cm^{-2} . The dissolution of the electrodeposits depends on the applied potential.

Keyword: Ni-MH batteries, recycling, hydrometallurgical method, rare earth, cobalt, nickel

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	24
1.1 - Pilhas e Baterias. Algumas Definições e Conceitos Fundamentais	24
1.2 - Baterias de Ni-MH	25
1.2.1 - Funcionamento das Baterias de Ni-MH	28
1.2.2 - Características e composição dos Materiais dos Eletrodos Positivos das baterias de Ni-MH	29
1.2.2.1 - Material Precursor	29
1.2.2.2 - Material ativo	31
1.2.3 - Características e composição dos materiais dos eletrodos negativos das baterias de Ni-MH	33
1.3 - Processos para a Reciclagem de Baterias	35
1.3.1 - Processo de Separação Mineral	35
1.3.2 - Processos Pirometalúrgicos	35
1.3.3 - Processos Hidrometalúrgicos	36
1.3.3.1 - Reciclagem Eletroquímica de Níquel e Cobalto	36
CAPÍTULO 2. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO	39
2.1 - Motivação do Trabalho	39
2.2 - Objetivos do Gerais	41
2.2.1 - Objetivos Específicos	41
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL	43
3.1 - Etapas do Processo de Reciclagem	43
3.2 - Dissolução Ácida dos Eletrodos da Bateria	44
3.2.1 - Dissolução do Ânodo	44
3.2.2 - Dissolução do Cátodo	45
3.3 - Recuperação por precipitação química	46
3.3.1 - Recuperação dos materiais a partir da solução de dissolução do Ânodo da Bateria de Ni-MH	46
3.3.1.1 - Recuperação dos metais Terras Raras por precipitação	46
3.3.1.2 - Recuperação do Níquel, Cobalto, Ferro e Manganês por Precipitação Química	48
3.3.1.3 - Síntese de Materiais Catódicos para Baterias de íon-Lítio	50

3.3.2 - Recuperação dos materiais a partir da Solução de Dissolução do cátodo da Bateria de Ni-MH.....	50
3.4 - Análises de ICP-OES.....	51
3.5 - Preparações dos Banhos de Eletrodeposição.....	52
3.5.1 - Preparação dos Eletrodos de Trabalho e Célula Eletroquímica.....	52
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
4.1 - Caracterização do Separador por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	55
4.2 - Caracterização do Material do Ânodo da Bateria de Ni-MH exaurida e dos Materiais Recuperados por Precipitação.....	56
4.2.1 - Caracterização do Coletor de Corrente do Ânodo da Bateria de Ni-MH.....	56
4.2.1.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
4.2.1.2 - Energia Dispersiva de Raios - X (EDX)	58
4.2.1.3 - Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado ICP-OES)	59
4.2.2 - Caracterizações do Material do Ânodo da Bateria Ni-MH.....	59
4.2.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	59
4.2.2.2 - Caracterização por Difração de Raios - X (DRX)	61
4.2.2.3 - Caracterização por Energia Dispersiva de Raios - X (EDX)	62
4.2.2.4 - Caracterização por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	64
4.2.3 - Curvas de Titulação da Solução Dissolvida do Material do Ânodo da Bateria de Ni-MH.	65
4.2.4 - Caracterização dos Compostos de Terras Raras recuperados por precipitação.....	66
4.2.4.1 - Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	66
4.2.4.2 - Caracterização por Difractometria de Raios-X (DRX)	67
4.2.4.3 - Caracterização por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	68
4.2.4.4 - Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)	69
4.2.4.5 - Caracterização por Análises Térmicas (ATG-DTG)	71
4.2.4.6 - Caracterização por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	72
4.2.5 - Caracterização dos Hidróxidos de Níquel II e de Cobalto II recuperados do ânodo da bateria de Ni-MH.....	73

4.2.5.1 - Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	73
4.2.5.2 - Caracterização por Difração de Raios - X (DRX)	73
4.2.5.3 - Caracterização por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	75
4.2.5.4 - Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)	76
4.2.5.5 - Caracterização por Análise Térmica (ATG-DTG)	77
4.2.5.6 - Caracterização por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	78
4.2.6 - Caracterização dos Compostos de Ferro Recuperados do Ânodo da Bateria de Ni-MH.....	79
4.2.6.1 - Caracterização por Difração de Raios-X (DRX)	79
4.2.6.2 - Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)	80
4.2.6.3 - Caracterização por Análise Térmica (ATG-DTG)	81
4.2.7 - Caracterização dos compostos de Manganês recuperados do Ânodo da Bateria de Ni-MH.....	82
4.2.7.1 - Caracterização por Difratoograma de Raios-X (DRX)	82
4.2.7.2 - Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)	83
4.2.7.3 - Caracterização por Análise Térmica (ATG-DTG).....	84
4.2.8 - Caracterização dos Materiais para Cátodos de Baterias de íon - Li.....	85
4.2.8.1 - Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	85
4.2.8.2 - Caracterização por Difração de Raios - X (DRX).....	86
4.3 - Análise do Material do Cátodo das Baterias de Ni-MH Exauridas e dos Materiais Recuperados por Precipitação e Eletrodeposição.....	87
4.3.1 - Análise do Cátodo por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	87
4.3.2 - Análise do Cátodo por Difração de Raios-X (DRX)	89
4.3.3 - Análise do Cátodo por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	91
4.3.4 - Análise do cátodo por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	92
4.3.5 - Curvas de Titulação da solução dissolvida do material do cátodo da Bateria de Ni - MH.....	93
4.3.6 - Caracterização os Materiais recuperados por precipitação Química.....	94
4.3.6.1 - Análise dos Materiais recuperados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	94
4.3.6.2 - Análise dos Materiais recuperados por Difração de raios - X (DRX).....	95

4.3.6.3 - Análise dos Materiais recuperados por Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR).....	96
4.3.6.4 - Análise dos Materiais recuperados por Análise Térmica (ATG-DTG)	98
4.3.7 - Recuperação dos materiais por eletrodeposição.....	99
4.3.7.1 - Estudos realizados por voltametria cíclica.....	99
4.3.7.2 - Recuperação e Caracterização dos Eletrodepósitos formados em Condições Potenciostáticas.....	102
4.3.7.3 - Oxidação dos Materiais Obtidos por Condições Potenciostáticas.....	109
4.3.7.4 - Recuperação e caracterização dos eletrodepositos formados em Condições Galvonostáticas.....	113
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES.....	117
5.1 - Eletrodo Negativo.....	117
5.2 - Eletrodo positivo.....	117
5.3 - Material recuperado a partir do eletrodo negativo.....	117
5.3 - Material recuperado a partir do eletrodo positivo.....	119
5.3.1 - Material recuperado por precipitação.....	119
5.3.2 - Material recuperado por eletrodeposição.....	119
6. CAPÍTULO. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	121

Para facilitar sua compreensão, esta dissertação obedece a seguinte distribuição.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

A primeira parte deste capítulo é destinada a apresentação dos componentes e funcionamento das baterias de Ni-MH. A segunda parte deste capítulo descreve os métodos de reciclagem de acordo com a literatura.

CAPÍTULO 2. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

Neste capítulo é feita uma revisão da literatura referente a necessidade da reciclagem e recuperação das baterias. Além dos objetivos deste trabalho.

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos as metodologias, rotas de recuperação, fluxogramas, e a descrição dos estudos eletroquímicos utilizados na recuperação dos materiais obtidos dos eletrodos exauridos das baterias de Ni-MH.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados e as discussões sobre as caracterizações do eletrodo negativo do eletrodo positivo e dos materiais que foram recuperados por precipitação química e por eletrodeposição.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÃO

Neste capítulo é apresentada a conclusão deste trabalho.

CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Neste capítulo é apresentada a literatura consultada neste trabalho

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresenta-se uma revisão da literatura referente às pilhas, as baterias, as características e funcionamento das baterias de níquel-hidreto metálico.

1.1 - Pilhas e Baterias. Algumas Definições e Conceitos Fundamentais.

As pilhas e as baterias são dispositivos eletroquímicos que tem a capacidade de converter energia química em energia elétrica. Essa conversão ocorre porque a variação da energia livre das reações de oxidação-redução é negativa. A primeira pilha foi montada pelo italiano Alessandro Volta (1745-1827) em 1779. Esta descoberta representa um marco na história da eletroquímica (Valera et al, 2001). Volta empilhou alternadamente discos de zinco e de cobre, separando-os por pedaços de tecido embebidos em solução de ácido sulfúrico (Figura 1.1 a). A pilha de Volta produzia energia elétrica sempre que um fio condutor era ligado na extremidade dos discos de zinco e de cobre. Posteriormente, houve o aperfeiçoamento das pilhas voltaicas com o cientista e professor inglês John Daniel, em 1836 (Figura 1.1 b), tais como: a colocação de um invólucro, de uma parede porosa de porcelana (para manter constante a concentração dos íons), utilização de sais sulfato de zinco e sulfato de cobre como eletrólitos e melhoria no sistema de placas dos eletrodos positivos e negativos.

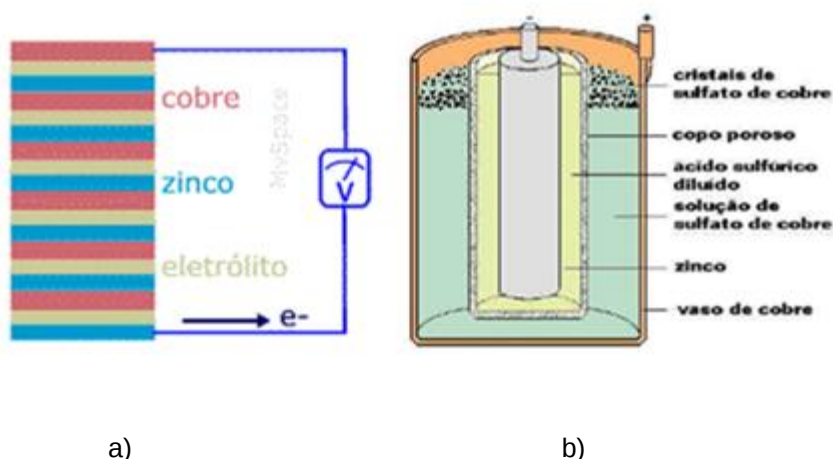


Figura 1.1 - Esquema da pilha: a) De Volta b) De Daniel (Bragagnolo et al, 2005).

As baterias consistem de um ânodo, um cátodo, eletrólitos, separadores e um invólucro. A principal diferença entre as baterias são os materiais usados como eletrodos e eletrólitos. Os separadores modernos são feitos de polímeros, tais como: polietileno ou cloreto de polivinila (*Dell, 2000*), papel ou cartão. O invólucro é composto de aço ou materiais poliméricos. Os eletrodos e eletrólitos variam sua composição química de acordo com os diferentes tipos de baterias. Baterias são usadas em telefones, lanternas, rádios, relógios e assim por diante (*Bernades et al, 2004*).

As baterias são classificadas em primárias ou secundárias dependendo de seus sistemas químicos. As baterias não recarregáveis são as baterias primárias. Já as baterias recarregáveis são classificadas como secundárias. As baterias primárias são conhecidas pela denominação de pilhas (*Gonzales et al, 2005*). Um exemplo típico desta categoria é a pilha seca ou também chamada de célula de Leclanché inventada em 1886 pelo engenheiro francês George Leclanché. Baterias primárias de Zn-MnO_2 são usadas em aplicações que necessitam de baixa densidade de energia (*Freitas et al, 2007*).

As baterias secundárias possuem o processo de descarga semelhante ao sofrido pela bateria primária. Para que ocorra o processo de carga nestas baterias é necessário que haja a indução de uma polarização, ou seja, é necessário que haja o aumento ou a diminuição da concentração de elétrons em um determinado metal. A polarização é necessária, pois, o processo de carga não é espontâneo, pois esse processo possui $\Delta G^0 > 0$. Assim, após a descarga, o sistema pode ser regenerado e o número de ciclos carga/descarga pode passar de 1000. As principais baterias secundárias encontradas no mercado são as de Ni-Cd, Pb - ácido, íon - lítio e Ni-MH (*Tenório et al, 2002*).

1.2 - Baterias de Ni-MH

As baterias de Ni-MH foram desenvolvidas em 1989 e comercializadas principalmente no Japão em 1990 (*Zhang et al, 1999*). As baterias de Ni-MH ainda são consideradas uma tecnologia nova e apresentam características operacionais similares a bateria de Ni-Cd, tais como: a voltagem da célula, a pressão característica, os métodos de controle de carga e o eletrodo positivo é de composição química e funcionamento idêntico. As baterias de níquel-hidreto metálico (Ni-MH) podem ser consideradas como as sucessoras das baterias de níquel-cádmio, uma vez que, são menos nocivas ao meio

ambiente. O fator importante para a substituição das baterias de Ni - Cd é a toxicidade do Cd (*Bertuol et al, 2006*).

As baterias de Ni-MH devem ser armazenadas em lugares seco, com baixa umidade, em temperatura na faixa de - 20 °C a 45 °C e sem gases corrosivos. Temperaturas entre 10 °C a 30 °C são recomendadas para longos períodos de estocagem. As baterias de Ni-MH apresentam um funcionamento eficiente na faixa de temperaturas entre - 20 °C a 60 °C , longos ciclos de vida (500 a 1000 ciclos) e baixas taxas de auto-descarga (*Zhang et al, 1998*). As baterias secundárias de níquel-hidreto metálico são comumente usadas como fontes de energia em dispositivos eletrônicos, tais como: celulares, computadores e veículos elétricos híbridos (*Rodrigues et al, 2010; Soria et al, 2001*). Em condições de operação as baterias de Ni-MH estudas no presente trabalho possuem um potencial de 1.2 V e uma capacidade de carga de 1000 mAh.

A figura 1.2 representa o esquema de uma bateria de Ni-MH utilizada em telefone celular.

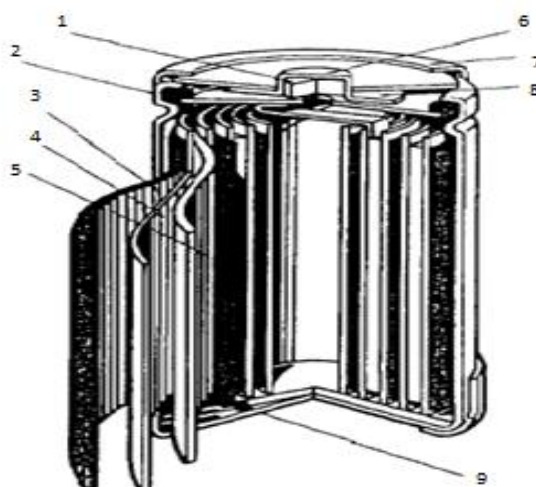


Figura 1.2 - Célula da bateria de Ni-MH (*Ruetschi et al,1995*).

1 - Válvula de ventilação	2 - Invólucro
3 - Eletrodo Negativo	4 - Separador
5 - Eletrodo Positivo	6 - Terminal Positivo
7 - Isolado superior	8 - Vedação
9 - Terminal Negativo	

A figura 1.3 representa a distribuição em massa dos componentes de uma bateria Ni-MH. A massa do eletrodo negativo está incluída às massas do separador e do coletor de corrente. Devido à montagem da bateria o material do eletrodo negativo fica impregnado no separador.

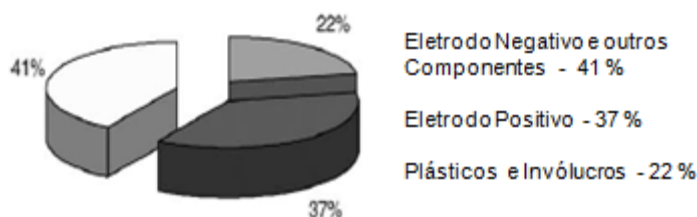


Figura 1.3 - Distribuição da massa dos componentes da bateria de Ni-MH (*Tenório et al, 2002*).

1.2.1 - Funcionamento das Baterias de Ni-MH

Nas baterias de Ni-MH, o material ativo do eletrodo positivo é o óxido-hidróxido de níquel (III), o qual é o mesmo dos pólos positivos das baterias de Ni-Cd. Aditivos como o cobalto tem a finalidade de recobrir as partículas de hidróxido de níquel, aumentando a diferença de potencial entre a reação desejada de oxidação do hidróxido de níquel e a reação indesejável de desprendimento de oxigênio no eletrodo positivo (Afonso *et al*, 2007). O eletrodo negativo no estado carregado é o hidrogênio armazenado em uma liga metálica na forma de hidreto. Essa liga é capaz de armazenar hidrogênio reversivelmente, adsorvendo ou desorvendo este elemento quando a bateria é carregada ou descarregada, respectivamente. Os eletrodos positivos e negativos são isolados por separadores de polietileno, papelão ou polipropileno. Estes materiais são recoberto por um invólucro normalmente de aço. O eletrólito utilizado neste tipo de bateria é uma solução de KOH, misturada com uma pequena quantidade de aditivos, tais como: o LiOH (aumenta a capacidade) e a celulose. A celulose microcristalina age como controlador da viscosidade e modificador da textura dos eletrólitos. Uma pequena quantidade de eletrólito é usada na célula selada. Esta pequena quantidade facilita a difusão do oxigênio gerado como sub-produto no eletrodo positivo para o eletrodo negativo ao longo da carga (Ticianelli *et al*, 2001). Na figura 1.4 representa-se um esquema de funcionamento das baterias de Ni-MH.

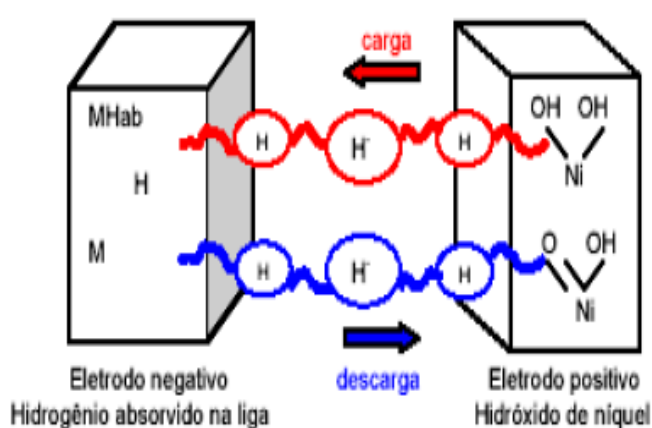


Figura 1.4 - Esquema de funcionamento das baterias de Ni-MH (Barbosa *et al*, 1999).

Os potenciais das reações $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ e OH^-/O_2 estão muito próximos diminuindo a capacidade de carga e descarga da bateria (Bing *et al* 1999; Vidotti *et al*, 2007). O

desprendimento do gás oxigênio também pode ocorrer em uma eventual sobrecarga do eletrodo positivo de acordo com a equação 1 (*Li et al, 2000*).



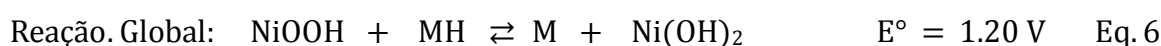
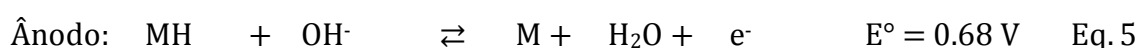
O oxigênio pode ser transformado no íon hidroxila no eletrodo negativo, como descrita pela equação 2 (*Gu et al, 1999*).



Na bateria pode ocorrer uma eventual sobrecarga e o oxigênio gerado no eletrodo positivo passa a reagir no eletrodo negativo, descarregando parcialmente o mesmo e evitando que a pressão interna da bateria sofra um aumento, conforme a equação 3 (*Yang et al, 2008*).



As reações químicas da descarga nos eletrodos e a reação global podem ser representadas pelas equações 4, 5 e 6 (*Tenório et al 2002; Zhang et al, 1999*).

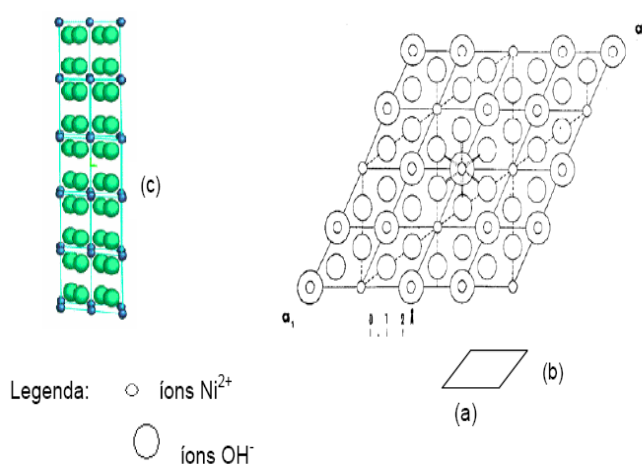


1.2.2 - Características e composição dos materiais dos eletrodos positivos das baterias de Ni-MH

1.2.2.1- Material Precursor

O hidróxido de níquel utilizado na manufatura dos eletrodos positivos das baterias alcalinas de Ni-Cd, Ni-Zn, Ni-Fe e Ni-H₂ e de Ni-MH é identificado como sendo o material precursor (*Zhang et al, 1999*). O material precursor utilizado em eletrodos positivos, Ni(OH)₂, pode ser encontrado nas fases α-Ni(OH)₂ ou β-Ni(OH)₂. A fase α-Ni(OH)₂ é hexagonal, hidratada e com a fórmula Ni(OH)_{2-x} (Aⁿ⁻)_{x/n}·m H₂O onde Aⁿ⁻ = Cl⁻, AcO⁻, NO₃⁻ ou SO₄²⁻, x = 0.15 - 0.20 e m = 0.66 - 0.75 (*Rajamathi et al, 1999*). Essa fase representa uma família de estruturas de hidróxido de níquel II que não possuem uma

estequiometria muito bem definida (Oliva et al, 2002). O hidróxido de níquel turbotrástico contém moléculas de água em seu interior unidas por ligações de hidrogênio aos grupos hidroxilas das camadas de hidróxido de níquel. Apresenta também espécies aniônicas levando a uma estrutura desordenada com separação interlamelar de 8.05 Å. Os parâmetros de rede desta estruturas são $a = 3.08 \text{ Å}$ e $c = 8.05 \text{ Å}$ (Freitas, 2001). O $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ é instável em soluções alcalinas e transforma-se no $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ por envelhecimento, isto é, com a eliminação de águas, ânions e cátions de metais alcalinos (Mcewen, 1971). Na figura 1.5 é representada a estrutura do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ (Freitas et al, 2006; Shukla et al, 2001). Devido ao $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ ser instável em soluções alcalinas o $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ é frequentemente usado como material precursor nas baterias (Tuomi, 1965). A estrutura do $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ é isoestrutural com o mineral brucita, Mg(OH)_2 (Rajamathi et al, 1999) sendo os parâmetros de rede para esta fase $a = 3.12 \text{ Å}$ e $c = 4.65 \text{ Å}$ (Freitas, 2001). Esta estrutura é do tipo anidra.



(A)

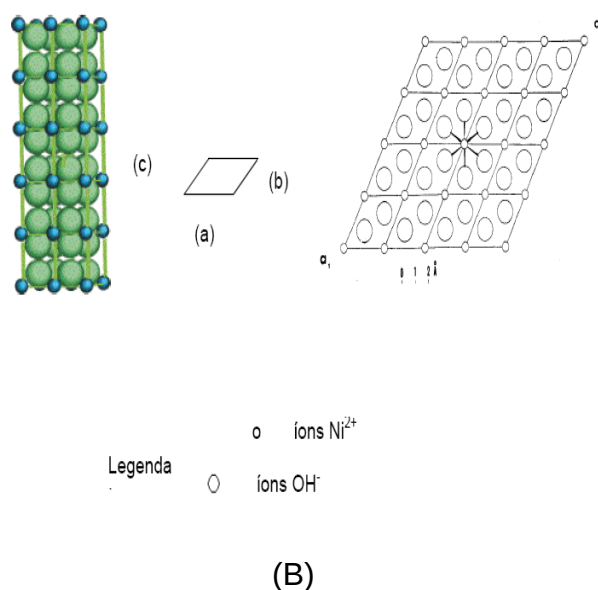


Figura 1.5 - Estruturas: A) α - Ni(OH)_2 , B) β - Ni(OH)_2 (Mcewen, 1971).

1.2.2.2 - Material ativo

O material ativo é aquele que sofre o processo de descarga. Na bateria de Ni-MH utiliza-se como material ativo o NiO.OH no eletrodo positivo. Para a fase β - NiOOH os parâmetros de rede para a célula unitária são $a = 2.81 \text{ \AA}$ e $c = 4.84 \text{ \AA}$. A fase γ - NiOOH representa uma família de composição química que tem fórmula geral $\text{A}_x\text{H}_y(\text{H}_2\text{O})\text{NiO}_2$ ($x, y \leq 1$), onde A representam metais alcalinos, especialmente, Na e K. Esta fase possui moléculas de águas intercaladas entre o plano (001) fazendo com que a estrutura tenha um espaçamento com parâmetros de rede $a = 2.82 \text{ \AA}$ e $c = 7.20 \text{ \AA}$ (Freitas, 2001). A fase γ - NiOOH pode ser obtida da fase β - Ni(OH)_2 sob as seguintes condições: longo tempo de carga, altas concentrações alcalinas e imperfeições nos cristais (Tuomi, 1965). A mudança da fase β - NiOOH para a fase γ - NiOOH causa um aumento de 44 % no volume do eletrodo afetando drasticamente o seu desempenho (Chen et al, 1999). Esta expansão é prejudicial porque provoca rachaduras e trincas no eletrodo. Este fenômeno é conhecido como inchamento dos eletrodos ou efeito gama.

Na figura 1.6 representa-se o Diagrama de Bode (Torresi et al, 2010). Nesse diagrama verifica-se que o Ni(OH)_2 e seu composto oxidado NiOOH podem ambos existir em duas diferentes estruturas, diferenciadas pela organização entre as lamelas. O α - Ni(OH)_2 é desorganizado, possuindo uma distância interlamelar de $8 \text{ \AA}$, diferente das distâncias encontradas para as estruturas β e γ com valores de $4.6 \text{ \AA}$ e $7.0 \text{ \AA}$,

respectivamente. A fase α -Ni(OH)₂ é convertida em β durante a ciclagem contínua, perdendo parte da capacidade de carga. Além disso, a fase β -Ni(OH)₂ também é convertida na fase γ , durante uma sobrecarga, porém, essa transformação causa um grande estresse mecânico ao eletrodo, pela variação brusca entre a distância interlamelar, provocando sua irreversibilidade.

O par β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH é a reação clássica no processo de carga e descarga do eletrodo de hidróxido de níquel nas baterias comerciais projetadas em meio alcalino e corresponde a uma simples desprotonação (Henn et al, 2006). Esta reação também é considerada pseudomórfica, isto é, as estruturas conservam seu tamanho e sua forma durante a ciclagem. O par redox α -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH é caracterizado por um potencial de descarga menor que a reação β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH. Possui maior capacidade de carga, pois, 1.5 elétrons são gerados porque o estado de oxidação do níquel no γ -NiOOH é maior do que em β -NiOOH, uma vez que, a estrutura do composto γ não é estequiométrica. Já para o par redox β (II)/ β (III) apenas 0.8 elétrons são gerados no processo de oxi - redução.

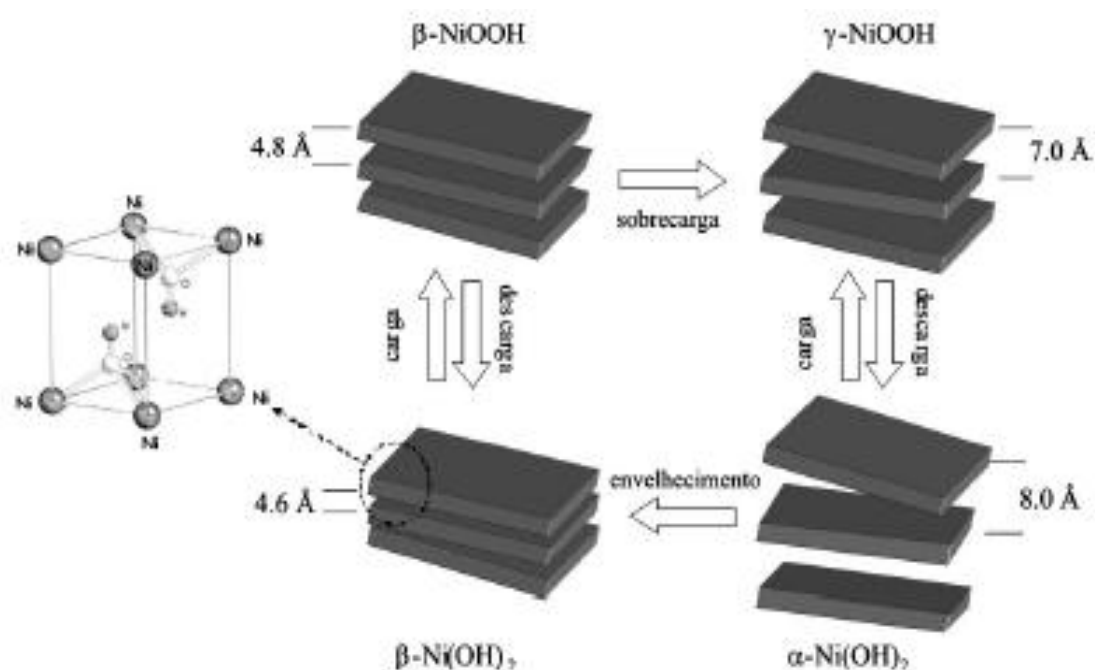


Figura 1.6 - Diagrama de Bode que descreve as diferentes formas estruturais do Hidróxido de Níquel (Torresi et al, 2010).

1.2.3. - Características e composição dos materiais dos eletrodos negativos das baterias de Ni-MH

O material ativo para o eletrodo negativo no estado carregado é o hidrogênio armazenado na forma de hidreto em uma liga metálica. No processo de carga e descarga observa-se uma protonação e desprotonação respectivamente da liga metálica.

As propriedades da liga metálica são:

- I) Boa capacidade de armazenamento de hidrogênio para proporcionar alta densidade de energia e capacidade da bateria.
- II) Propriedades termodinâmicas que permitam adsorção/dessorção reversível de hidrogênio.
- III) Características cinéticas que permitam um alto desempenho nos processos de adsorção/dessorção.
- IV) Baixa pressão de equilíbrio para o hidrogênio.
- V) Alta resistência a oxidação.
- VI) Estabilidade de carga e descarga em eletrólitos alcalinos.

O eletrodo de hidreto metálico é obtido pela mistura de metais, tais como: La, Ce, Ni, Co (entre outros metais de transição interna e externa) formando uma liga. Esta liga metálica é misturada com pó de carbono de alta área superficial contendo cerca de 30% de politetrafluoretileno (PTFE). Esta mistura é prensada em uma tela apropriada, que serve de coletor de corrente (*Ticianelli et al, 2001*).

As famílias de ligas de hidreto metálico conhecidas atualmente apresentam composições: AB, AB₂, A₂B e AB₅. As ligas de hidreto metálico mais utilizadas são baseadas em composições do tipo AB₅ e AB₂, onde A representa um metal de terras raras para a liga AB₅ e um metal de transição de baixo número atômico para o sistema AB₂. Em ambos os casos, B pode incluir vários metais de transição de alto número atômico.

Com o objetivo de aumentar a capacidade de armazenamento de carga pela liga e a vida útil da bateria, nas ligas do tipo AB_5 , que tem composição $LaNi_5$, pequenas quantidades de outros elementos metálicos são incluídos em substituição ao La ou ao Ni. O lantânio, na liga do tipo AB_5 é muitas vezes substituído por um liga de níquel com uma mistura de Ce, La, Nd e Pr conhecida comercialmente como “mischmetal” (*Lupi et al, 2002*). As percentagens em massa destes metais são: 50-55 % de cério, 18-28% de lantânio, neodímio 12-18%, 4-6% praseodímio e outros elementos de terras raras em pequenas quantidades (*Ruetschi et al, 1995*). Nas ligas do tipo AB_5 o La pode melhorar a capacidade eletroquímica da liga e diminuir a pressão de absorção/dessorção de hidrogênio. O Ce é um elemento eficaz para elevar a resistência a corrosão da liga, Nd e Pr são úteis para melhorar a vida cíclica da liga (*Lu et al, 2006*). As ligas do tipo AB_5 comumente utilizadas em baterias Ni-MH possuem menor energia de ativação do que as do tipo AB_2 . As ligas do tipo AB_2 mais estudadas podem ser compostas por Ti-Zr-V-Ni-Cr (*Sullivan et al, 2012*) e/ou outros elementos, onde Ti e Zr representam o componente A. Paul Ruetschi e colaboradores relatam uma composição definida para as ligas AB_2 como: $V_{15}Ti_{15}Zr_{20}Ni_{28}Cr_5Co_5Fe_6Mn_6$ (*Ruetschi et al, 1995*). Estas ligas podem ser também formadas à base de Mg e Ni. Porém, os eletrodos obtidos com estes dois metais têm-se apresentado bastantes instáveis. Depois de alguns ciclos eletroquímicos de carga e descarga em eletrólitos alcalinos ocorre o crescimento de uma camada de $Mg(OH)_2$ sobre a superfície do eletrodo prejudicando o seu desempenho (*Souza et al, 2006*). As ligas do tipo AB_2 apresentam uma larga capacidade de armazenamento de hidrogênio e melhores ciclos de vida que as convencionais ligas AB_5 , contudo sua aplicação prática é restrita por sua alta energia de ativação e alto custo (*Wen et al, 2001*). Devido aos materiais metálicos utilizados nos eletrodos positivos e negativos das baterias de Ni-MH possuírem alto valor agregado o desenvolvimento e aperfeiçoamento de métodos de recuperação e reciclagem destes metais (La, Ce, Ni, Co) é de grande importância.

1.3 - Processos para a Reciclagem de Baterias

Os processos para a reciclagem de pilhas e baterias podem ser classificados como: separação mineral, pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos.

1.3.1 - Processo de Separação Mineral

O processo de separação mineral desagrega os materiais de acordo com diferentes propriedades magnéticas, densidade e condutividade. Este pré-tratamento é normalmente aplicado para concentrar a fração metálica que será conduzida para um processo de reciclagem pirometalúrgica ou hidrometalúrgica (*Bernades et al, 2004*).

1.3.2 - Processos Pirometalúrgicos

Este processo consiste no uso de alta temperatura para a recuperação dos materiais de interesse. As desvantagens do processo pirometalúrgico são: o grande consumo de energia, uma vez que, são utilizadas temperaturas da ordem de 800 °C a 1000 °C, a não recuperação dos compostos orgânicos e formação de óxidos dos metais que necessitam de um outro processo para reduzi-los ao estado fundamental. Os processos pirometalúrgicos provocam emissões poluentes atmosféricos, por isso, exigem um padrão rigoroso para os sistemas de filtragem de ar (*Pietrelli et al, 2005*). A incineração incorreta pode causar emissão de dioxinas e óxidos metálicos contaminando o ambiente aéreo.

1.3.3 - Processos Hidrometalúrgicos

Os processos hidrometalúrgicos consistem na dissolução de partes das baterias por ácidos ou bases. Uma vez em solução, os metais dissolvidos podem ser recuperados por: precipitação, variando-se o pH da solução ou acrescentando algum reagente, por eletrodeposição ou ainda os metais em solução podem ser separados por extração por solvente. Na extração por solvente usa-se um solvente orgânico que se liga ao íon metálico separando-o da solução. Posteriormente, o íon metálico pode ser recuperado por eletrólise ou por precipitação (*Oliveira et al, 2001*). No processo hidrometalúrgico ocorre à recuperação de metais com elevada pureza. O consumo de energia, a produção de efluentes e as emissões de gases tóxicos para a atmosfera são menores do que no processo pirometalúrgico (*Pietrelli et al, 2005*). O processo hidrometalúrgico possui alta seletividade na separação de metais, processamento para vários tipos de baterias e produção mínima de quantidade de resíduos. A aplicação deste método para a recuperação e reciclagem vem sendo bastante pesquisado devido à presença de metais com alto valor agregado nas baterias. Os processos hidrometalúrgicos são mais seletivos,

portanto, mais indicados na reciclagem dos eletrodos das baterias de níquel - hidreto metálico (*Zhang et al, 1998*).

1.3.3.1 - Reciclagem Eletroquímica de Níquel e Cobalto

Os revestimentos de níquel são aplicados em automóveis, motocicletas, bicicletas e na decoração de materiais usados na construção civil, tais como: torneiras para banheiros e em lustres de iluminação. Eletrodepósitos de camadas de Níquel encontram ampla aplicação na manufatura de componentes microcerâmicos (*Rasmussen et al, 2006*). A produção mundial de níquel está concentrada na sua utilização pela indústria metalúrgica, na fabricação de ligas de metais ferrosos e não ferrosos. A produção de aços austeníticos, em que há incorporação do níquel aumenta a resistência mecânica e química. Nos últimos anos, o preço médio por quilograma de níquel esta estabelecido na faixa de US \$20/kg. A importância do Níquel no revestimento industrial pode ser medido pela quantidade de toneladas de Níquel que é consumido a cada ano no mundo. As microestruturas dos eletrodepósitos de níquel são amplamente estudadas. Dependendo das características, tais como: densidade de corrente e presença de agentes complexantes, a granulometria do depósito pode ser alterada (*Zhao et al, 2007*). Também são estudados os efeitos de vários cátions e impurezas durante a eletrodeposição do níquel. Os banhos de níquel podem ser classificados de acordo com a composição química que eles têm, sendo que os banhos mais comuns são os de sulfato, watts e sulfamato. A concentração e a composição de alguns desses componentes do banho, tais como: eletrólitos, agentes complexantes e reagentes tamponantes podem variar para obter características diferentes para os eletrodepositados, como por exemplo: depósitos brilhantes, opacos, escuros ou mais densos. A espessura do depósito aumenta com o aumento da temperatura e a densidade de corrente (*Saitou et al, 2008*).

O cobalto é um metal estratégico usado para fazer superligas para motores de turbina a gás, em produtos químicos, como aglomerante para fabricação de metal duro (liga de carboneto de tungstênio), ímãs, implantes médicos, na dessulfurização de óleo, em cerâmica e na indústria de informática. O cobalto eletroquimicamente recuperado pode ser usado para fazer tanto ligas com propriedades magnéticas ou novos eletrodos para baterias (*Freitas et al, 2007*). O cobalto está presente no cátodo das baterias de íon - Li, este é majoritariamente formado por LiCoO_2 , sendo sua reciclagem bastante estimulada. De acordo com a *London Metal Exchange* de Janeiro a Outubro de 2004, o preço do Co

era duas vezes maior que do Ni, 24 vezes maior que o Al e 15 vezes mais caro que o Mn (Xu 2008). O cobalto é normalmente encontrado com os metais níquel, zinco e cobre sendo extraído geralmente em pequenas quantidades como subproduto. A maioria da produção de cobalto está associado à produção de minério de sulfeto de níquel. Processos de lixiviação, extração com solvente seguido pela eletrodeposição são as vias utilizadas para o processamento do níquel e cobalto. Esta rota de processamento permite taxas de recuperação de mais de 90% de Co e Ni (Alfantazi et al, 2003).

As ligas do grupo do ferro, níquel e cobalto são conhecidas desde 1921. Dentre estas, destacam-se as ligas Ni/Co devido às suas importantes propriedades físicas e industriais. Muito interesse é concentrado nas propriedades magnéticas das ligas, especialmente em tecnologias de micro sistemas, manufatura de sensores, indutores e atuadores (Wang et al, 2005). As ligas Ni/Co apresentam propriedades catalíticas e eletrocatalíticas, como nos processos de decomposição do H_2O_2 . A produção eletrolítica do pó usualmente propicia a formação de produtos de elevada pureza, que podem ser prensados e ou sintetizados (Jovié et al, 2005). Na deposição das ligas Ni/Co tem-se como reação catódica concorrente a redução da água e consequente desprendimento do gás H_2 . Este é um dos principais fatores que diminuem a eficiência de corrente, prejudicando a morfologia da liga, pois provocam rupturas nos depósitos devido à interferência e incorporação do hidrogênio. A eletrodeposição da liga Ni/Co é fortemente dependente das condições experimentais, tais como: composição do banho, temperatura, pH, agitação, potencial de deposição (ou corrente) e tempo. Desta forma, as mudanças nas condições experimentais podem resultar em eletrodepósitos com estruturas de fases diferentes, mesmo quando têm a mesma composição química (Machado et al, 2000). Muitos pesquisadores relatam que em estudos de soluções contendo Ni^{2+} e Co^{2+} , em diferentes eletrólitos, ocorre a eletrodeposição preferencial do Co^{2+} em relação ao Ni^{2+} . A co-deposição anômala da liga Ni/Co foi explicada pela mudança de pH na interface eletrodo-solução, adsorção competitiva e subtensão (Golodnitsky et al, 2002).

CAPÍTULO 2. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

2.1 - Motivação do Trabalho

A disposição imprópria das baterias no lixo urbano fez com que vários países estabelecessem regulamentos sobre a disposição de tais produtos, motivando a reciclagem destes. O Governo Federal do Brasil começou a se preocupar com o problema de descarte das pilhas em 1999 quando o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em 30 de junho de 1999, regulamentou a fabricação e o descarte de pilhas e baterias na resolução de número 257. Essa legislação passou a vigorar em 27/07/2000 no território nacional. Assim, o Brasil tornou-se o primeiro país da América Latina a regular a disposição de baterias. A resolução CONAMA 401/2008, que revoga a resolução CONAMA 257/1999 passou a vigorar a partir de 05 de novembro de 2008. Esta resolução estabelece os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no território nacional e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado. A resolução CONAMA 401/2008 em seu artigo 22 salienta que “Não serão permitidas formas inadequadas de disposição ou destinação final de pilhas e baterias usadas, de quaisquer tipos ou características.” O que torna evidente que o descarte inadequado está perfeitamente contemplado na resolução. Por isso, devem-se destinar adequadamente estes resíduos, o que implica em uma destinação que minimizem os riscos ao meio ambiente e na adoção de procedimentos e técnicas de coleta, recebimento, reutilização e, principalmente, reciclagem. Um avanço significativo foi alcançado com a **LEI Nº 12.305** da Política Nacional de Resíduos Sólidos sancionada pelo presidente da república Luis Inácio Lula da Silva, em 02 de agosto de 2010. A Política Nacional dos Resíduos Sólidos tem por objetivo incentivar a reciclagem de lixo e o correto manejo de produtos usados com alto potencial de contaminação como as pilhas e baterias. Entre as novidades da **LEI Nº 12.305** está a criação da "logística reversa", que obriga os fabricantes, distribuidores e vendedores a recolher as embalagens usadas como os materiais agrotóxicos, pilhas, baterias, pneus, óleos lubrificantes, lâmpadas e eletroeletrônicos. Com isso, surgem oportunidades de negócios nos setores de logística, indústria, varejo, nas áreas de comunicação, operações, administração e planejamento. A lei vai fomentar novos negócios porque os volumes envolvidos são muito grandes. Outra ênfase da lei é a inclusão social, com a previsão de orçamento também para organizações de catadores.

A alarmante situação da disposição final dos resíduos urbanos no Brasil é um agravante para a problemática do descarte de pilhas e baterias, pois mais de 80% dos municípios brasileiros dispõem seus resíduos em locais a céu aberto, em cursos d'água ou mesmo em áreas de proteção ambiental. Nesses locais tem ainda a presença de catadores, entre eles crianças, que tiram do lixo o seu sustento. De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a falta de informação da população sobre o perigo de contaminação das pilhas e baterias é um dos maiores problemas encontrados pelos órgãos que fiscalizam esses produtos. Enquanto, as baterias de celulares são compradas somente na rede autorizada, as pilhas podem ser compradas tanto de camelôs quanto de grandes redes de lojas. As pessoas compram pilhas para utilizar em rádios, controles remotos, jogos, lanternas e simplesmente jogam no lixo, queimam, lançam em rios ou em terrenos baldios depois de usadas, desconhecendo tratar-se de lixo químico doméstico altamente perigoso.

A produção de baterias para equipamentos eletrônicos, como computadores e telefones celulares está constantemente aumentando (*Bertuol et al, 2009*). Estima-se que 3 bilhões de baterias são comercializadas por ano somente no EUA o que representa um faturamento de US\$ 2.5 bilhões. Na Europa 5 bilhões de baterias foram produzidas em 2000. Em 2006, neste mesmo continente mais de 13 mil toneladas de baterias portáteis recarregáveis foram vendidas (*Vassura et al, 2009*). No Japão, cerca de 6 bilhões de baterias foram produzidas em 2004, enquanto que quase 1 bilhão de unidades são consumidas por ano no Brasil (*Provaz et al, 2001*). Em 1992 as baterias de níquel-cádmio (Ni-Cd) eram responsáveis por quase 100 % do mercado mundial de baterias portáteis, já em 1999 representavam somente 49 %. Neste mesmo período as baterias de níquel hidreto metálico (Ni-MH), que em 1992 tinham uma participação irrisória no mercado, já representavam em torno de 43 % do mercado mundial (*Bertuol et al, 2009*). Em relação ao mercado de telefones móveis, a utilização de baterias Ni-Cd diminuiu de 63.8 % para 44.4 % no período entre 2001 e 2010, as de íon - lítio aumentaram de 8.4% para 27.3 %, enquanto o uso de baterias Ni-MH foram mantidos praticamente constante em 28.0 % (*Rodrigues et al , 2012*). A força motriz para o crescimento das baterias de Ni-MH é tanto técnico como ambiental (*Fecenko et al, 2007*). As baterias de níquel - hidreto metálico (Ni-MH) podem ser consideradas como as sucessoras das baterias de Ni-Cd, com a vantagem de ser menos tóxica e de possuírem maior densidade de energia (*Ruetschi et al, 1995*). Os equipamentos eletrônicos necessitam cada vez mais de energia e

concentrada em pequenos espaços. Isso faz com que as baterias de Ni-MH utilizadas em telefones celulares, computadores sejam substituídas pelas de íon-Li. Nos eletrodos das baterias de Ni-MH exauridas são encontrados metais com alto valor econômico, tais como: níquel, cobalto, e terras raras (Wang et al, 2002). Por causa do valor econômico destes metais, processos de reciclagens eficientes devem ser desenvolvidos. A reciclagem deste tipo de resíduos pode trazer ganhos ambientais e benefícios econômicos (Bertuol et al, 2009). A finalidade do presente trabalho de pesquisa é desenvolver tecnologias para a reciclagem das baterias de Ni-MH.

2.2 - Objetivos do Gerais

No presente trabalho visa-se: i) desenvolver uma rota hidrometalúrgica para recuperação do lantânio, cério, níquel, cobalto, zinco, ferro e manganês presentes no eletrodo negativo das baterias exauridas de Ni-MH, ii) desenvolver uma rota hidrometalúrgica para recuperação de níquel, cobalto, manganês e zinco dos eletrodos positivos de baterias de Ni-MH. iii) Aplicar técnicas potenciodinâmicas, potenciostática e galvanostática para eletrodeposição de metais em substratos de Al, a partir da solução dissolvida do eletrodo positivo das baterias exauridas de Ni-MH.

2.2.1 - Objetivos Específicos

- I)** Recuperação e caracterização dos compostos de La, Ce, Co, Fe, Mn e Zn.
- II)** Sintetizar materiais para cátodos de baterias íon - lítio a partir dos compostos Ni(OH)_2 e Co(OH)_2 recuperados do eletrodo negativo da bateria de Ni-MH.
- III)** Sintetizar e recuperar por precipitação química o Ni(OH)_2 e Co(OH)_2 a partir da solução de dissolução do eletrodo positivo da bateria de Ni-MH.
- IV)** Formação e caracterização de eletrodepósitos utilizando as técnicas potenciostática e galvanostática a partir da dissolução do eletrodo positivo da bateria de Ni-MH.
- V)** Caracterizar os materiais obtidos com auxílio de técnicas de difração de raios - X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raios - X (EDX), espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FT-IR), análise térmica

(ATG-DTG) e espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os preparos das soluções de trabalho, os métodos e rotas de obtenção dos materiais reciclados por precipitação e por eletrodeposição. Nesse capítulo também é apresentada uma descrição das técnicas eletroquímicas e dos equipamentos utilizados nas caracterizações dos materiais obtidos no processo de reciclagem da bateria de Ni-MH.

3.1 - Etapas do processo de reciclagem

O processo de reciclagem da bateria de Ni-MH foi realizado em várias etapas que correspondem a: coleta seletiva, triagem, desmantelamento, transformações físicas, químicas e eletroquímicas. O processo hidrometalúrgico envolvendo precipitação ou eletrodeposição dos materiais foi utilizado na parte experimental. Na figura 3.1 pode ser vista a bateria de Ni-MH estudada neste trabalho.

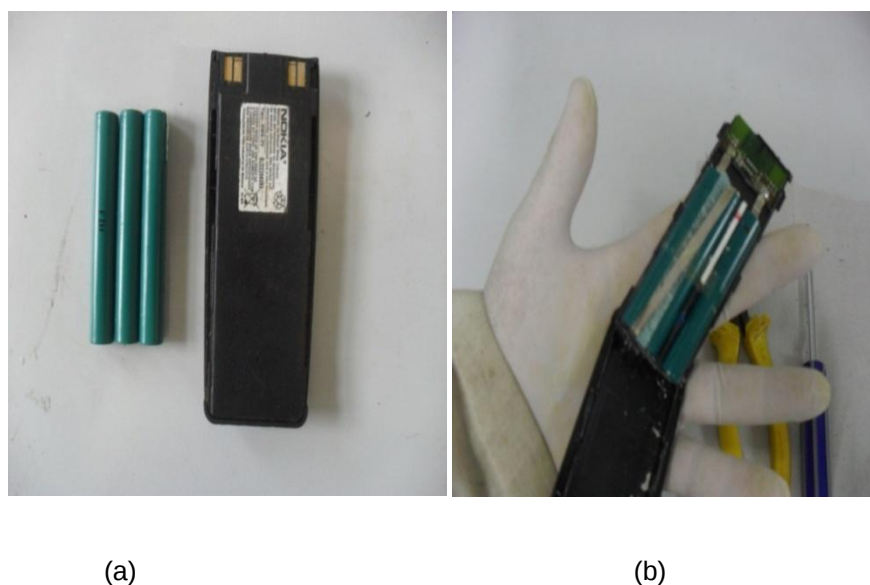


Figura 3.1 - (a) Bateria de Ni-MH estudada no trabalho (b) Desmantelamento da Bateria.

Foram escolhidas para este trabalho as baterias do tipo AA Bms - 2V marca Nokia devido a uma maior quantidade obtida destas baterias durante a coleta seletiva e maior facilidade de desmantelamento durante o processo mecânico. A bateria, de acordo com o fabricante apresenta uma tensão nominal de 1.2 V e uma capacidade de 1000 mAh. Mediu-se a tensão da bateria exaurida com um multímetro obtendo-se o resultado de 0.6, sendo este valor o médio medido para todas as baterias desmanteladas. Após a triagem,

o desmantelamento foi efetuado através da abertura da bateria utilizando um alicate de corte e os componentes foram separados em três partes. Uma parte sendo composta pelo eletrodo positivo de $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$. Uma segunda contendo separadores, plásticos e invólucros e uma terceira parte contendo o eletrodo negativo de hidreto metálico MH que está colocado sobre o coletor corrente.

3.2 - Dissolução Ácida dos Eletrodos da Bateria.

Muitas rotas hidrometalúrgicas têm sido desenvolvidas para recuperar metais de baterias exauridas de Ni-MH nos últimos anos (*Wu et al, 2009*). Bertuol e colaboradores (*Bertuol et al, 2009*) estudaram a dissolução dos eletrodos negativos e positivos das baterias de Ni-MH com ácido nítrico, ácido clorídrico, ácido sulfúrico e água régia. Na composição química dos eletrodos negativos estão presentes os metais lantânio, cério, níquel e cobalto. A dissolução do ânodo em ácido sulfúrico é mais seletiva para os íons dos metais terras raras pois os íons desse metais apresentam baixa solubilidade na presença de íons sulfato. Neste trabalho, o eletrodo negativo foi dissolvido em ácido sulfúrico e o eletrodo positivo foi dissolvido tanto em ácido nítrico quanto em ácido sulfúrico para se obter os materiais desejados.

3.2.1 - Dissolução do Ânodo.

Removeu-se manualmente o material do eletrodo negativo da bateria. Na figura 3.2 pode ser visto o invólucro de aço e o material ativo de coloração cinza que corresponde ao eletrodo negativo.



Figura 3.2 - Vista frontal do material do eletrodo negativo (MH)

Depois de removida a liga do eletrodo negativo, esta foi dissolvida com uma solução de H_2SO_4 1.0 molL^{-1} . A relação m/v usada na dissolução foi de 1.0 g de material para 20 mL de ácido sulfúrico. O material do eletrodo negativo foi colocado em um béquer contendo 400 mL de solução de ácido sulfúrico 1.0 molL^{-1} e 5.0 mL de H_2O_2 , 30% v/v homogeneizado e, depois, aquecido a uma temperatura de 40°C . O sistema foi deixado por 24 horas sob agitação magnética na capela (Figura 3.3).

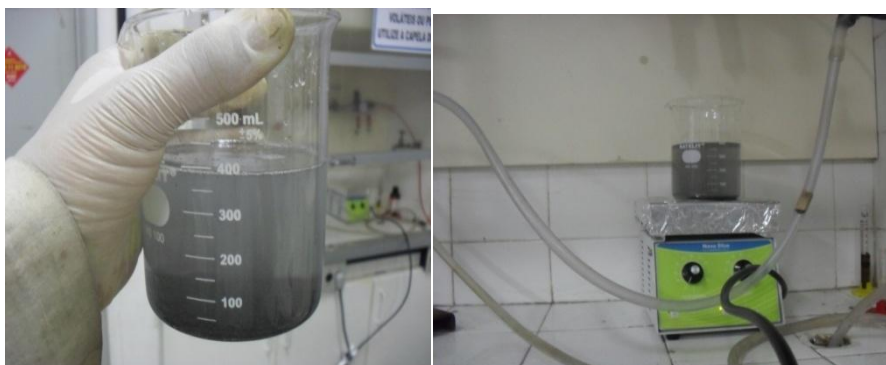


Figura 3.3 - Processo de dissolução do eletrodo negativo com H_2SO_4 1.0 molL^{-1} .

Após a dissolução ácida foi feita a filtração em papel qualitativo. Uma alíquota da solução que contém o material ativo do eletrodo negativo foi dissolvido por HNO_3 1.0 molL^{-1} e analisado por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (IPC-OES) para identificar e quantificar a concentração dos íons dos metais na solução.

3.2.2 - Dissolução do Cátodo

A dissolução do eletrodo positivo foi realizada com solução de ácido nítrico e, também, com solução de ácido sulfúrico para obtenção dos materiais eletrodepositados. No processo de dissolução química, 10.0 g do cátodo foi colocado num béquer e misturado a 500 mL de HNO_3 0.500 molL^{-1} . Em outro béquer com 10.0 g do cátodo foi misturado a 500 mL de H_2SO_4 0.500 molL^{-1} . O cátodo foi deixado na soluções dos ácidos por sete dias sob constante agitação. Após a dissolução, as soluções foram filtradas para eliminar os fragmentos insolúveis (grafite e plásticos). Na figura 3.4 pode ser visto o material ativo do eletrodo positivo da bateria de Ni-MH.



Figura 3.4 - Material ativo do eletrodo positivo da bateria de Ni-NH.

Uma alíquota da solução que contém o material do eletrodo positivo dissolvido em HNO_3 foi analisada por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (IPC-OES) para determinar a concentração dos metais nas soluções.

3.3 - Recuperação por Precipitação Química

3.3.1 - Recuperação dos Materiais a partir da Solução de Dissolução do Ânodo da Bateria de Ni-MH

Foram recuperados por precipitação química os íons dos metais: lantânio e cério como sais duplos de sulfato hidratado. Os íons dos metais: níquel, cobalto, ferro e manganês foram recuperados na forma de hidróxidos, óxidos hidróxidos e óxidos.

3.3.1.1 - Recuperação dos Metais Terras Raras por Precipitação

Com a adição de $\text{NaOH } 5.0 \text{ molL}^{-1}$ a uma alíquota de 50 mL da solução que continha os íons metálicos do ânodo obteve-se por precipitação química os compostos de terras raras em $\text{pH} = 1.5$. Bertuol e colaboradores (*Bertuol et al, 2009*) relatam que esta precipitação é considerada quantitativa com rendimento em torno de 98 %, uma vez que, o íons La^{3+} e Ce^{3+} apresentam baixa solubilidade meio de íons sulfatos. Após a precipitação dos metais terras raras, os íons Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} continuaram em solução. Os compostos de terras raras, lantânio e cério foram separados da solução por centrifugação. A solução com os íons metais: Ni, Co, Fe e Mn recuperados foram

filtradas. Os compostos de terras raras recuperados eram secos e armazenados para as caracterizações com auxílio das técnicas de difração de raios - X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raios - X (EDX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), análise termogravimétrica (ATG-DTG) e espectroscopia de emissão óptica com plasma Indutivamente acoplado (ICP-OES). Na figura 3.5 observa-se o fluxograma da rota de obtenção dos compostos de Terras Raras recuperados da bateria de Ni-MH.

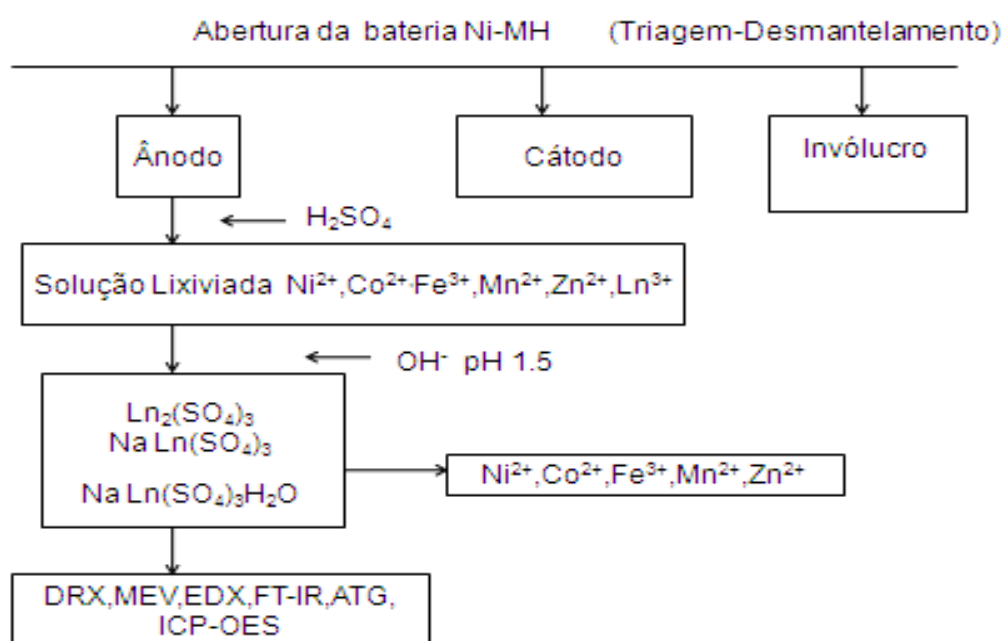
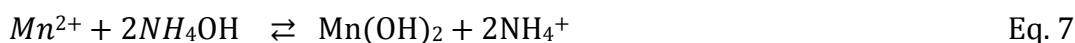


Figura 3.5 - Fluxograma da rota de obtenção dos compostos de terras raras recuperados da bateria de Ni-MH.

Após a recuperação por precipitação química dos metais terras raras (lantânio e cério) obteve-se os compostos hidróxidos de níquel II, hidróxido de cobalto II, hidróxido de ferro III e hidróxido de manganês II da solução de dissolução do ânodo.

3.3.1.2 - Recuperação do Níquel, Cobalto, Ferro e Manganês por Precipitação Química

A rota hidrometalúrgica para recuperação e identificação do hidróxido de níquel II, hidróxido do cobalto II, óxidos e óxi-hidróxidos de ferro e manganês seguiu após a separação dos precipitados das terras raras. Na solução filtrada que continha as Terras Raras adicionou-se gotas de $\text{HCl } 6.0 \text{ mol L}^{-1}$ com $\text{NH}_4\text{OH } 6.0 \text{ mol L}^{-1}$ para formação de um tampão em $\text{pH} = 9.3$. A adição NH_4OH na solução, em concentração adequada, fornece quantidade suficiente de íons hidroxilas para reagir com os íons metálicos de ferro para a formação do hidróxido de ferro e a formação dos amino-complexos dos cátions Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} . O íon Mn^{2+} não forma complexos com NH_3 pois, a reação química entre o metal e a amônia produz um precipitado parcial de hidróxido de manganês II de acordo com a equação 7. Em presença de sais de amônio este precipitado é dissolvido.



Após a separação do hidróxido de ferro permanecem na solução os complexos amínicos com os íons Ni^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} que formam os complexos de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, (hexaminoniquelato), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (hexaminocobalto), $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (tetraminozincato) e o íon Mn^{2+} . Os complexos amínicos destes cátions são considerados lábeis, ou seja, complexos que atingem um rápido equilíbrio.

Para a separação destes complexos e do íon Mn^{2+} adicionou-se excesso de uma solução de $\text{Na}_2\text{S } 1.0 \text{ mol L}^{-1}$. Após a adição do sulfeto de sódio os complexos se desfazem e observa-se a formação dos precipitados de coloração preta de sulfeto de cobalto II, sulfeto de níquel II, sulfeto de manganês II e sulfeto de zinco II. Realizou-se o aquecimento desta solução por 10 minutos na temperatura 60°C para evaporação do excesso de sulfeto. Os sulfetos formados neste grupo possuem valores de produtos de solubilidade diferentes (3×10^{-26} para CoS , 1.4×10^{-24} para NiS , 1.4×10^{-15} para MnS e 1.0×10^{-23} para ZnS).

Adicionou-se $\text{HCl } 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ com um conta gotas e aqueceu a mistura dos sulfetos, os compostos MnS e o ZnS foram dissolvidos na solução. A Solução foi filtrada e reteve-se o filtrado que consiste nos compostos NiS e CoS . Este dois compostos foram dissolvidos em uma solução de HNO_3 16.0 mol L^{-1} . Após a dissolução do NiS e CoS a

solução foi aquecida para remover óxidos de nitrogênio e o enxofre livre em solução que estão presente em quantidades não mensuráveis. Aos íons Ni^{2+} e Co^{2+} foi adicionado uma solução de NaOH 5.0 molL^{-1} até $\text{pH} = 9.0$. Obteve-se por precipitação química os hidróxidos de níquel II e hidróxidos de cobalto II do ânodo da bateria de Ni-MH. Na solução que continha os íons Mn^{2+} e Zn^{2+} foi adicionado NaOH até $\text{pH} = 13.5$ precipitando o $\text{Mn}(\text{OH})_2$ e formando o complexo solúvel de zincato $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. A separação dos precipitados foi realizada por centrifugação utilizando a centrífuga Excelsa modelo 206 BL com rotação de 2500 rpm durante o tempo de 10 minutos. O controle do pH foi feito usando um peagâmetro Tecnopon modelo mPA - 210. Mediu-se a condutividade (K) da solução com um condutímetro Tecnopon modelo mCA -150. O fluxograma do processo de recuperação por precipitação química pode ser visto na figura 3.6. A equação 8 e 9 mostram a reação química de dissociação dos compostos NiS e CoS em meio de Ácido Nítrico 16.0 molL^{-1} .

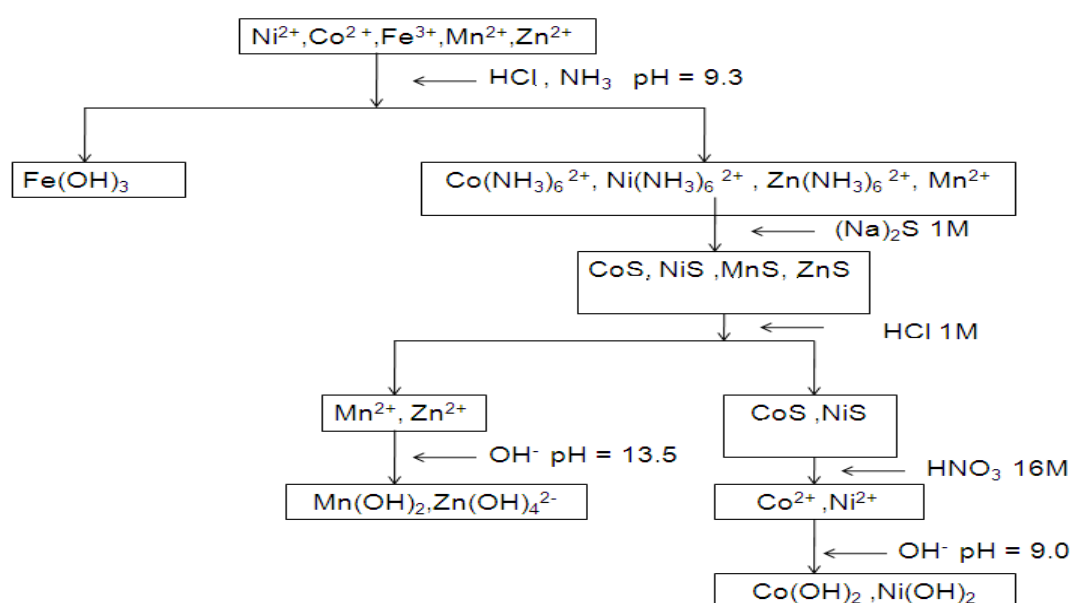
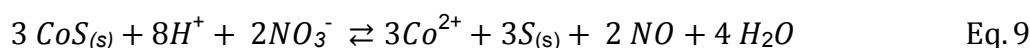
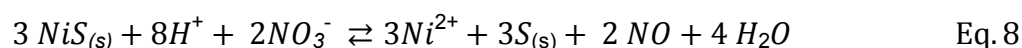


Figura 3.6 - Fluxograma da rota de recuperação dos metais níquel, cobalto, ferro e manganês do ânodo da bateria de Ni-MH (Baccan et al, 1995).



3.3.1.3 - Síntese de Materiais Catódicos para Baterias de Íon-Lítio

O LiCoO_2 é utilizado como material catódico em baterias secundárias de íon-lítio devido à sua facilidade de preparação e excelente desempenho nos ciclos de carga e descarga (Jutang et al, 2007). Os materiais para os cátodos de baterias de íon-lítio foram preparados utilizando, respectivamente, a relação em massa de 2:1:1 do reagente analítico LiCO_3 e os compostos Ni(OH)_2 e Co(OH)_2 recuperados do eletrodo negativo da bateria de Ni-MH. A mistura destes reagentes sólidos adicionou-se 2 mL de água para formar uma pasta do material precursor. Em seguida, o material precursor foi aquecido e seco até a temperatura 80°C e, posteriormente, aquecido em uma única etapa na temperatura de 650°C durante o tempo de 120 minutos. O processo pode ser visualizado no fluxograma na figura 3.7. Posteriormente, estes materiais foram caracterizados com auxílio das técnicas de difração de raios - X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

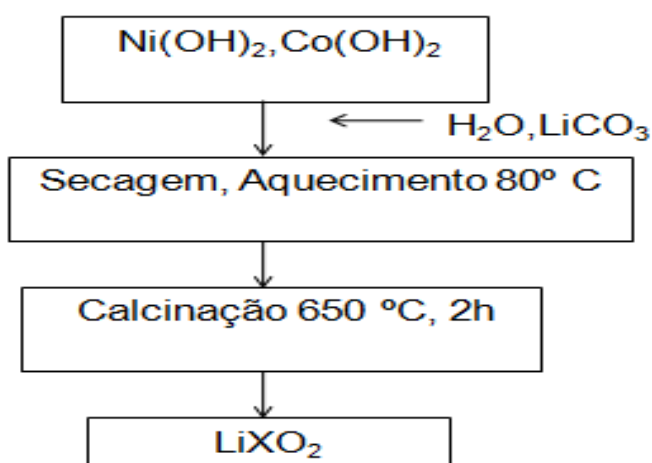


Figura 3.7 - Fluxograma da rota de obtenção dos compostos calcinados.

3.3.2 - Recuperação dos Materiais a partir da Solução de Dissolução do cátodo da Bateria de Ni-MH

Foram reciclados por precipitação química os metais níquel, cobalto, zinco e manganês na forma dos compostos Ni(OH)_2 , Co(OH)_2 , Zn(OH)_2 e Mn_3O_4 a partir da solução de dissolução dos eletrodos positivos das baterias exauridas de Ni-MH.

Após a dissolução do eletrodo positivo realizou-se a sua filtração. Após a filtração, na solução adicionou-se lentamente, a taxa de 0.2 mLmin^{-1} e sob constante agitação uma solução NaOH 5.0 molL^{-1} até atingir o $\text{pH} = 9.0$ para a formação dos compostos Ni(OH)_2 , Co(OH)_2 , Zn(OH)_2 e Mn_3O_4 . Utilizou-se banho de gelo a uma temperatura de 5°C para obtenção do α - Ni(OH)_2 pois, a fase α do hidróxido de níquel não é estável a temperaturas mais elevadas transformando - se em β - Ni(OH)_2 . Após as precipitações, os materiais foram recuperados por filtração, secos e armazenados. Posteriormente, estes materiais foram caracterizados com auxílio das técnicas de difração de raios - X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), análise termogravimétrica (ATG-DTG) e espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

3.4 - Análises de ICP-OES.

Para a análise da composição química dos eletrodos e materiais reciclados por ICP-OES foi preparada uma curva de calibração com os seguintes metais: La, Ce, Ni, Co, Mn, Fe e Zn. Todas as medidas das amostras foram realizadas em triplicatas. Os coeficientes de correlação foram iguais a 0.99 para cada elemento químico analisado observando variações apenas na terceira casa decimal.

A concentração dos íons presentes nas soluções foram determinadas utilizando um fluxo de gás Argônio com vazão 15 litros por minuto com potência de injeção de 1452 watts e injeção de amostras de 1.5 mLmin^{-1} . Na tabela 3.1 foram colocadas as condições operacionais utilizadas para a determinação dos metais La, Ce, Ni, Co, Fe, Zn e Mn.

Tabela 3.1 - Condições operacionais utilizadas para a determinação dos metais La, Ce, Ni, Co, Fe, Zn e Mn.

Vazão de Gás (Lmin^{-1})			Potência do	Vazão da amostra
Plasma	Auxiliar	Nebulização	Plasma (W)	(mLmin^{-1})
15	0.75	0.20	1452	1.5

3.5 - Preparações dos Banhos de Eletrodeposição

As eletrodeposições de níquel, cobalto e manganês foram feitas a partir da dissolução de 10.0 g do eletrodo positivo em 500 mL de H_2SO_4 0.5 molL^{-1} . Na solução de trabalho foi adicionado NaOH até o valor de $\text{pH} = 1.5$ juntamente com H_3BO_3 0.4 molL^{-1} como agente tamponante e Sulfamato de amônio 0.3 molL^{-1} como agente complexante.

Estudos relatam que a utilização de ácido bórico aumenta a taxa de deposição de Níquel em relação à taxa de desprendimento de hidrogênio. Yin e colaboradores afirmaram que o ácido bórico impede a passivação do eletrodo durante a redução do níquel. Isto ocorre devido a uma interação entre o ácido bórico e o íon do metal durante o processo de deposição (*Yin et al, 1996*). A análise termodinâmica por eles realizada propõe a formação de um fraco complexo intermediário $\text{Ni}(\text{H}_2\text{BO}_3)_2$ na solução. Após a adição de ácido bórico 0.4 molL^{-1} na solução de trabalho, adicionou-se também sulfamato de amônio 0.3 molL^{-1} . Banhos de sulfamato contendo ácido bórico são mais utilizados que os de Watts porque tem alta velocidade de deposição de níquel, formam depósitos espessos e com menos tensão interna (*Tsuru et al, 2002*).

3.5.1 - Preparação dos Eletrodos de Trabalho e Célula Eletroquímica

O material utilizado como substrato neste trabalho foi preparado a partir de tiras de Alumínio metálico de elevada pureza (99.99% m/m) da marca Merck. Uma área de aproximadamente 0.5 cm^2 foi deixada exposta em uma das interfaces do metal. O restante da superfície do eletrodo foi isolado da solução com resina epóxi araldite cura rápida, incluindo suas bordas. Para a utilização dos eletrodos de alumínio nas medidas eletroquímicas, estes eram desengordurados com solvente orgânico (acetona) e polidos com lixas de granulação 400 e 600 mm. No polimento remove-se a camada superficial de óxido de alumínio que espontaneamente é novamente formada. Finalmente, os eletrodos eram lavados com água destilada e secos ao ar. Posteriormente, eram pesados e introduzidos na cela eletrolítica. Na figura 3.8 visualiza-se os eletrodos de trabalho de alumínio utilizados como substratos para as eletrodeposições dos materiais.

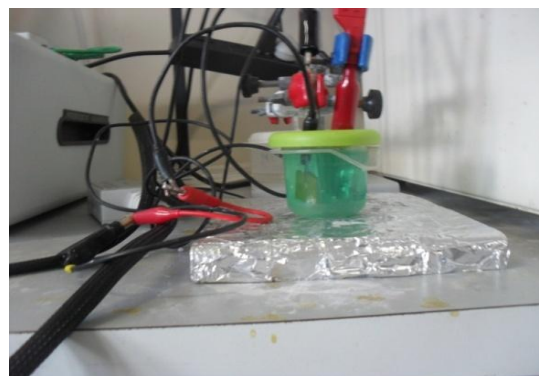


Figura 3.8 - Foto dos eletrodos de trabalho: A esquerda com o material eletrodepositado e a direita a superfície do Alumínio.

O arranjo experimental para as eletrodeposições consistiu em uma cela eletroquímica de três eletrodos (Al, Pt e Ag/AgCl_(sat) KCl 3.0 molL⁻¹). Utilizou-se um contra eletrodo de platina com área geométrica de 3.75 cm². O potencial aplicado ao eletrodo de trabalho foi mensurado em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl_(sat) KCl 3.0 molL⁻¹. A figura 3.9 demonstra em: a) Montagem do sistema eletroquímico utilizado nas técnicas de: voltametria cíclica (branco), voltametria linear b) montagem do sistema eletroquímico para voltametria cíclica e eletrodeposição (potenciostática/ galvonostática) dos metais.



(a)



(b)

Figura 3.9 - (a) Montagem do sistema eletroquímico utilizado nas técnicas de: voltametria cíclica (branco), voltametria linear (b) Montagem do sistema eletroquímico para voltametria cíclica e eletrodeposição (potenciostática/galvonostática) dos metais.

Para todas as voltametrias cíclicas realizada no banho de deposição iniciou-se a varredura a partir do potencial de repouso que foi determinado previamente sendo o seu

valor igual a - 0.73 V vs Ag/AgCl. Em seguida, realizou-se a varredura em direção catódica até - 1.5 V retornado ao potencial de circuito aberto e varrendo para uma região anódica até 1.0 V vs Ag/AgCl. Após atingir o potencial de 1.0 V vs Ag/AgCl, a varredura de potencial retornou novamente para o potencial de repouso de - 0.73 V.

As eletrodeposições foram efetuadas com auxílio da técnica potenciostática fixando-se a densidade de carga em - 90 Ccm⁻² e variando-se os potenciais entre - 0.9 V, - 1.1 V, - 1.2 V. Utilizou-se também a técnica galvanostática fixando-se a densidade de carga em - 45 Ccm⁻² e com densidade de corrente constante em - 10.0 mAcm⁻².

Todas as medidas eletroquímicas foram feitas com o equipamento AUTOLAB PGSTAT 302N que pode ser visto na figura 3.10.

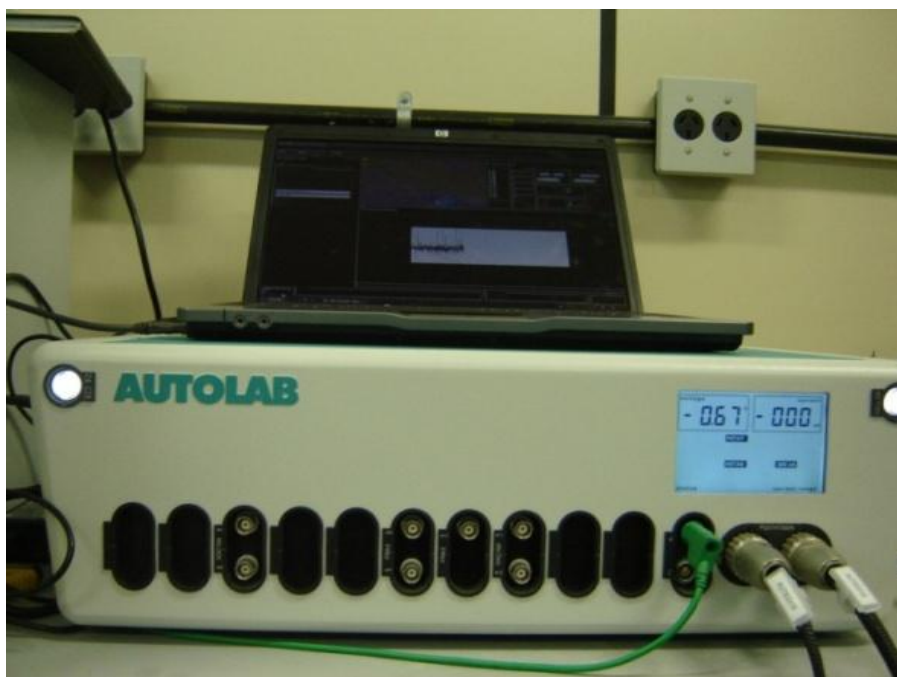


Figura 3.10 - Potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N utilizado nos experimentos eletroquímicos.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados e as discussões sobre o eletrodo negativo, eletrodo positivo e dos materiais que foram recuperados por precipitação química e por eletrodeposição.

4.1 - Caracterização do Separador por Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas micrografias do separador da bateria exaurida de Ni-MH observa-se que o material possui um aspecto fibroso. O separador é constituído por polietileno ou polipropileno.

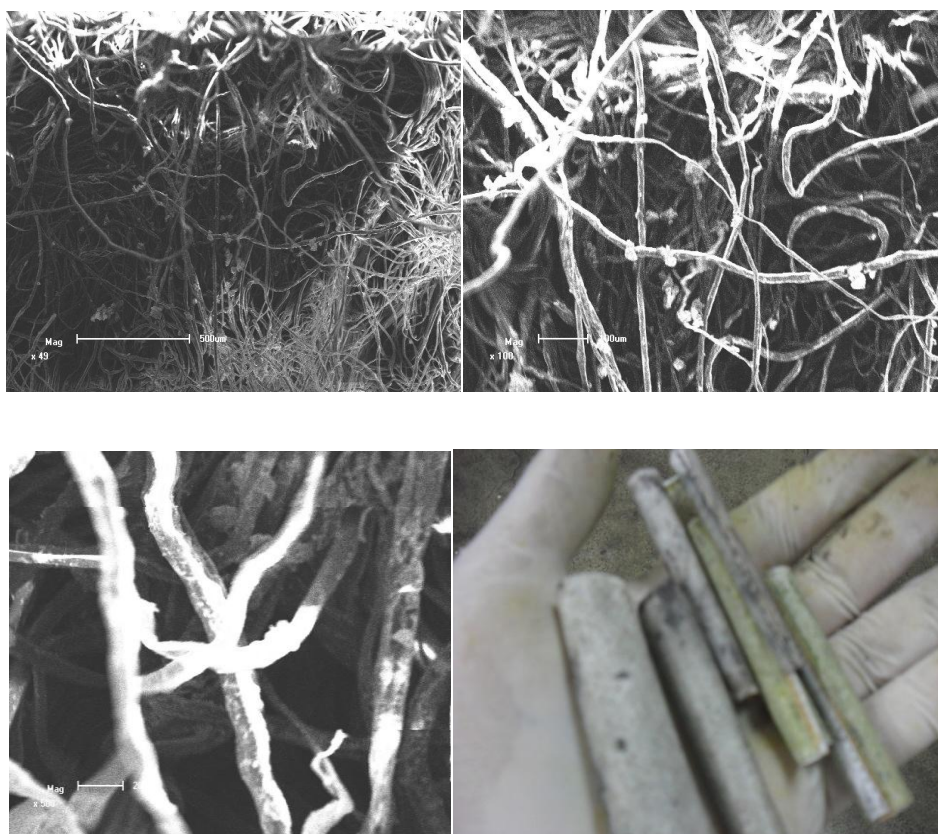


Figura 4.1 - Micrografias do separador da bateria de Ni-MH. Aumento: 49x e 100x (Acima) e 500x (Abaixo).

Como pode ser visto na figura 4.2 sobre o separador encontra-se parte do material ativo do eletrodo negativo. Isto ocorre devido ao processo de prensagem da liga metálica durante a fabricação da bateria de Ni-MH,



Figura 4.2 - Separador da bateria de Ni-MH.

4.2 - Caracterização do Material do Ânodo da Bateria de Ni-MH exaurida e dos Materiais Recuperados por Precipitação

A estrutura, morfologia, composição superficial do material ativo do eletrodo negativo e dos materiais recuperados do ânodo foram caracterizados com auxílio das técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), energia dispersiva de raios-X (EDX), análise térmica (ATG-DTG), espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FT-IR) e espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

4.2.1 - Caracterização do Coletor de Corrente do Ânodo da Bateria de Ni-MH

O coletor de corrente da bateria de Ni-MH tem a função de servir como substrato para a sustentação do eletrodo negativo e permitir o transporte de elétrons entre as semi-células.

4.2.1.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O coletor de corrente da bateria de Ni-MH pode ser visto na figura 4.3. A liga metálica de armazenamento de hidrogênio (MH) é prensada e armazenada sobre a superfície do coletor de corrente. Ele é constituído de macroporos com diâmetro maiores que 500 μm .

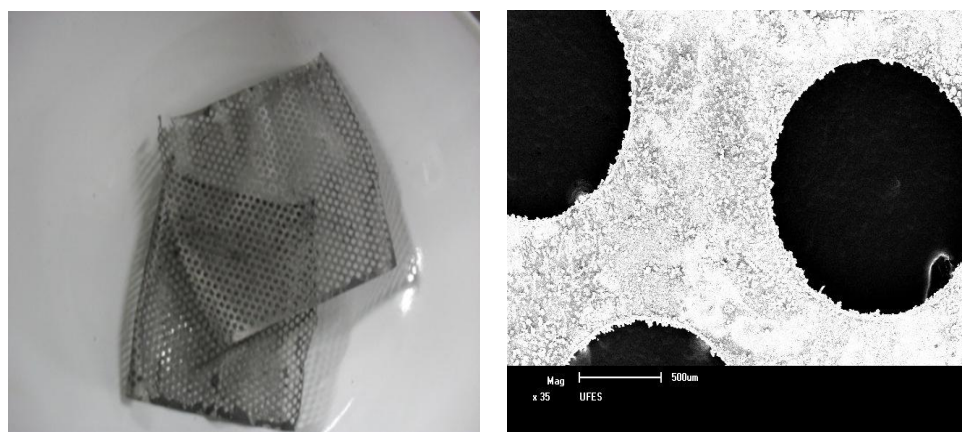


Figura 4.3 - Foto do coletor de corrente e micrografia do coletor de corrente da bateria de Ni-MH. Aumento: 35x.

Na figura 4.4 é mostrada uma ampliação do coletor de corrente da bateria de Ni-MH. A estrutura metálica da superfície ao redor dos buracos da grade do coletor apresenta pequenas rugosidades e microdeformações.

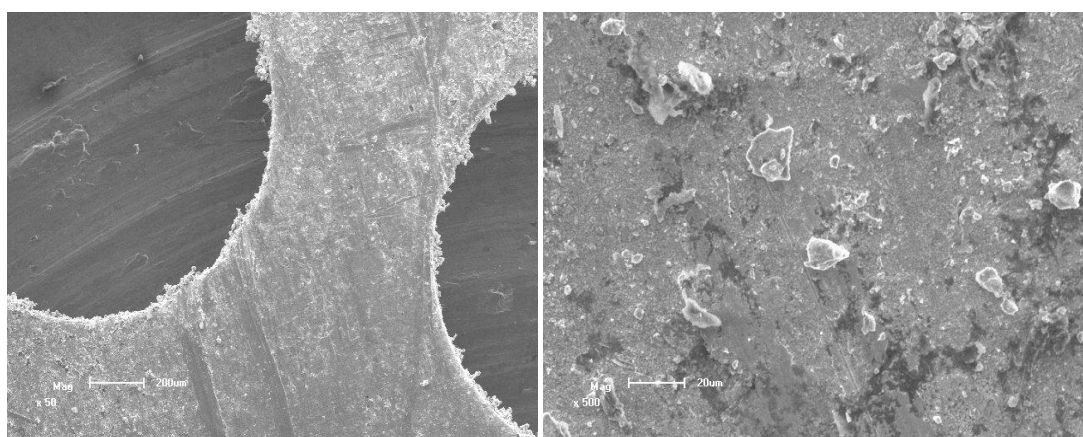


Figura 4.4 - Micrografias do coletor de corrente da bateria de Ni-MH. Aumento 50x e 500x

4.2.1.2 - Energia Dispersiva de Raios - X (EDX)

Na figura 4.5 e tabela 4.1 são apresentados os resultados das medidas de energia dispersiva de raios-X (EDX) obtido do coletor de corrente da bateria de Ni-MH. O EDX desta grade detectou a presença dos elementos: níquel, ferro carbono, potássio e oxigênio.

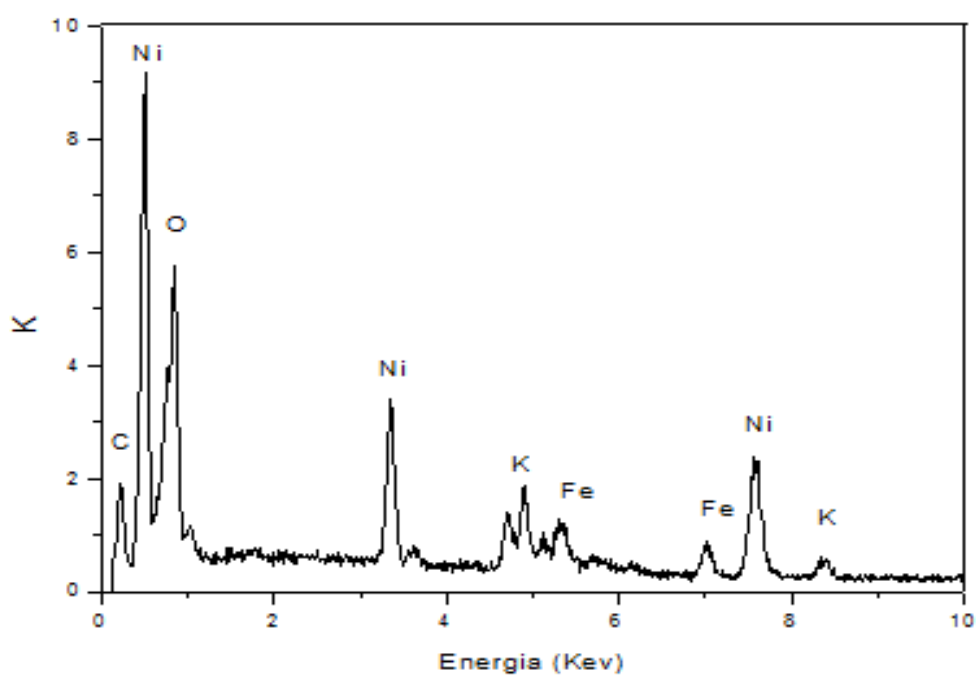


Figura 4.5 - Espectro de energia dispersiva de raios - X do coletor de corrente da bateria de Ni-MH

Tabela 4.1 - Composição percentual da superfície do coletor de corrente.

Elemento Químico	Quantitativo (% m/m)
C	8.338
O	14761
K	2.002
Fe	1.725
Ni	73.154

4.2.1.3 - Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

A grade do coletor de corrente foi dissolvida em ácido nítrico e ácido clorídrico respectivamente na proporção 3:1 (v/v). No preparo da amostra foi utilizado 1.0 g de material do coletor de corrente para um volume de 10 mL da mistura dos ácidos. A composição e concentração relativa dos metais que constituem o coletor de corrente foram determinadas por ICP-OES. Na tabela 4.2 pode ser visto o resultado da análise de espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) sendo o coletor de corrente uma liga Ni-Fe. Outros elementos como Co, Mn, La e Ce foram detectados devido à prensagem da liga metálica no coletor de corrente durante a fabricação da bateria de Ni-MH. Não foi detectada a presença de Zn.

Tabela 4.2 - Composição dos metais que formam o coletor de corrente da bateria de Ni-MH determinado por ICP-OES.

Elemento Químico	Concentração (ppm)
Ni	61.610
Fe	49.920
Co	3.790
Mn	4.1490
Ce	9.1390
La	3.2610
Zn	Não detectado

4.2.2 - Caracterizações do Material do Ânodo da Bateria Ni-MH

Neste item são apresentadas as caracterizações do material ativo do eletrodo negativo da bateria exaurida de Ni-MH.

4.2.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias do ânodo podem ser vistas nas figuras 4.6, 4.7 e 4.8. Sobre o eletrodo negativo da bateria de Ni-MH observa-se fissuras devido ao processo de desmantelamento e remoção da liga de armazenamento de hidrogênio. As reações

químicas nos processos de intercalação e desintercalação dos átomos de hidrogênio respectivamente, correspondendo ao processo de carga e descarga da bateria também podem provocar a formação de fissura ou rachaduras sobre sua superfície.

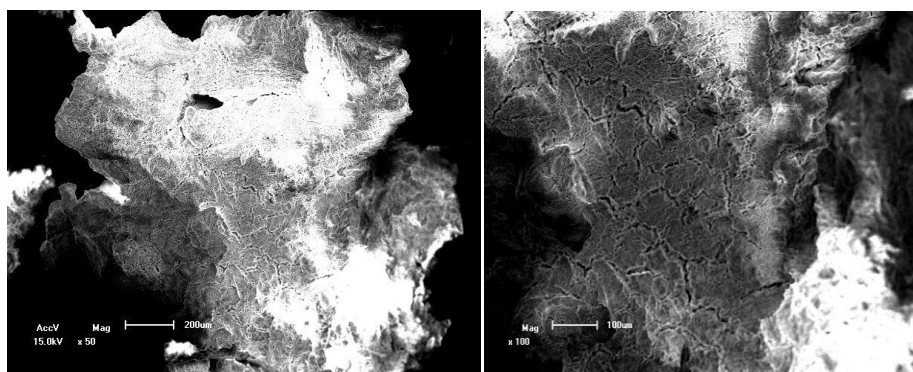


Figura 4.6 - Micrografias do material do ânodo da bateria de Ni-MH.

Aumento: 50x e 100x.

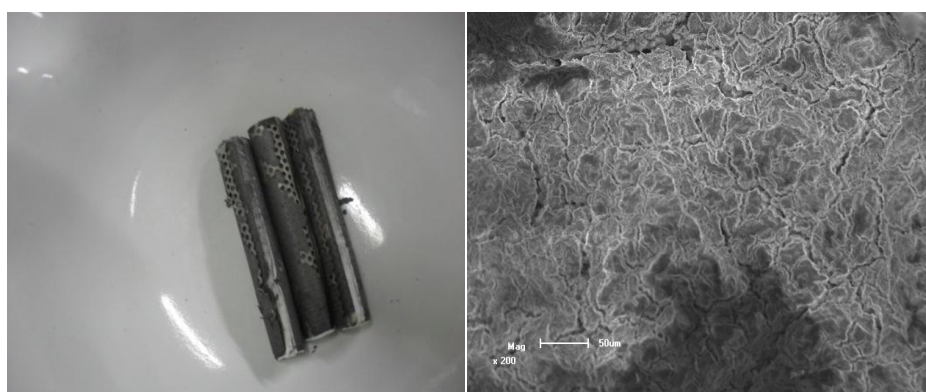


Figura 4.7- Fotografia e micrografia do material do ânodo da bateria

de Ni -

MH. Aumento: 200x.

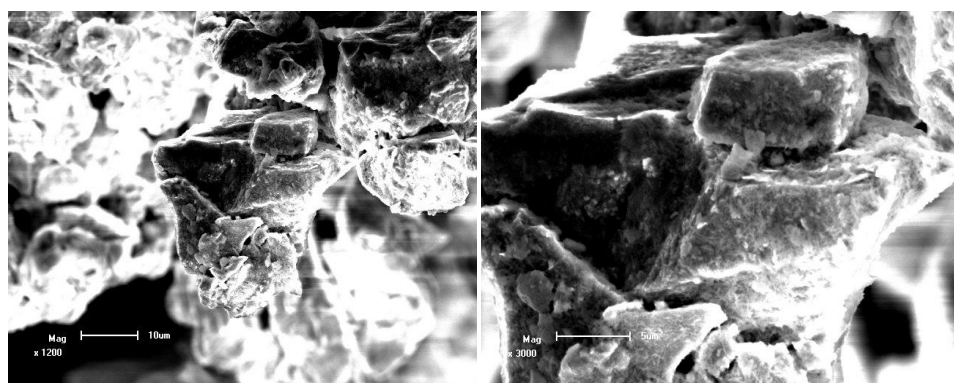


Figura 4.8 - Micrografias do material do ânodo da bateria de Ni - MH.

Aumento: 1200x e 300

4.2.2.2 - Caracterização por Difração de Raios - X (DRX)

O difratograma de raios-X do ânodo apresenta picos que quando comparados com os arquivos JCPDS identificam uma estrutura de célula de empacotamento hexagonal de composição AB_5 . Eletrodos do tipo AB_5 são amplamente utilizados nestas baterias. O óxido do metal Lantânio e Cério, assim como, os elementos níquel, cobalto e ferro também foram detectados. Os resultados podem ser vistos na figura 4.9 e tabela 4.3.

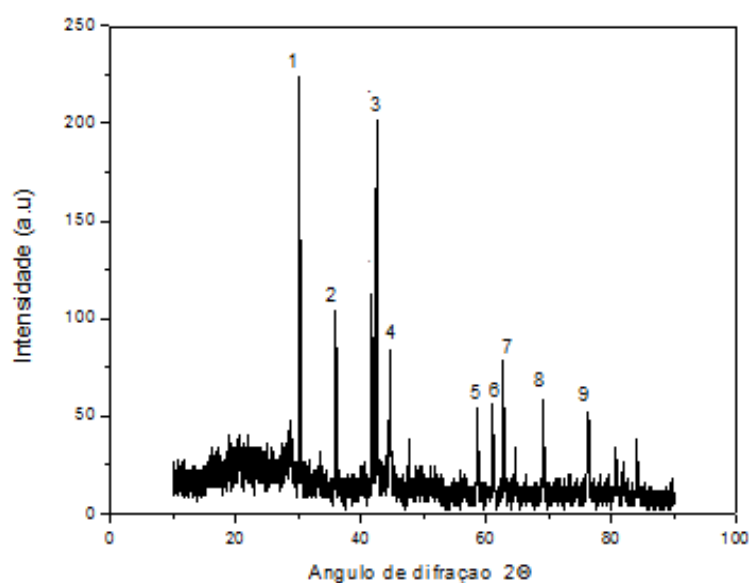


Figura 4.9 - Difratograma de raios-X do material do ânodo da bateria de Ni-MH.

Tabela 4.3 - Estruturas cristalinas dos compostos encontrados no difratograma raios - X do material ânodo da bateria de Ni-MH.

Pico	Número do arquivo	Estruturas
1	[34- 0394]	CeO ₂
2	[33-0334]	CeO
3	[12- 0497]	LaNi ₅
4	[03-1044]	FeNi
5	[16-0154]	Mn ₃ O ₄
6	[03-0984]	CoONiO
7	[38-0763]	Ce
8	[19-0654]	LaNi
9	[03-0984]	CoONiO

4.2.2.3 - Caracterização por Energia Dispersiva de Raios - X (EDX)

Na figura 4.10 e tabela 4.4 são apresentados os resultados das medidas de energia dispersiva de raios-X da liga metálica do eletrodo negativo. A análise semi- quantitativa de área superficial detectou a presença dos metais: níquel, cobalto, lantânio, e traços de neodímio e de gadolínio. Os metais de transição, tais como: o Vanádio foi detectado e é considerado elemento de liga. A presença do carbono como aditivo melhora a condutividade do material, além de aumentar sua área superficial. A presença de oxigênio é devido à oxidação da superfície do material. A presença de potássio se deve ao contato entre a interface do material do ânodo e o eletrólito.

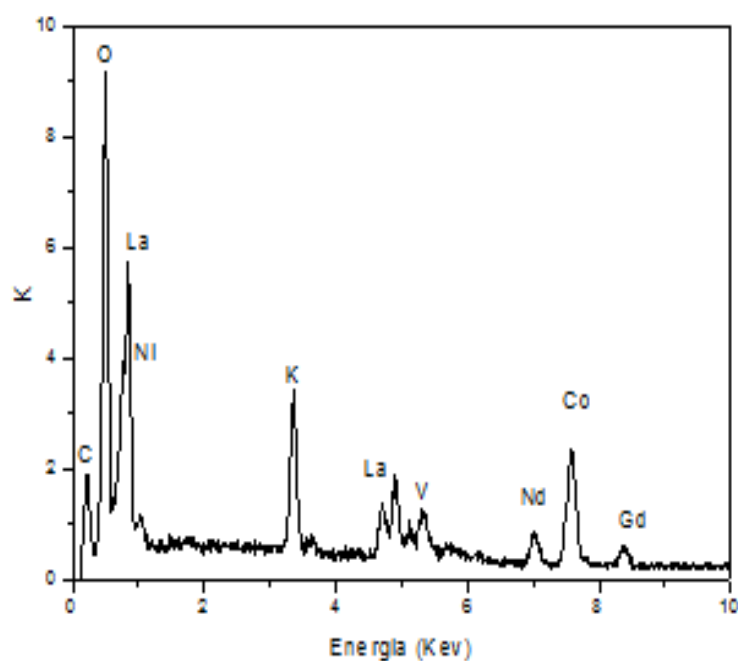


Figura 4.10 - Espectro de energia dispersiva de raios - X do material do ânodo da bateria de Ni-MH.

Tabela 4.4 - Composição percentual da superfície do material do ânodo da bateria de Ni-MH analisado por EDX.

Elemento Químico	Quantitativo (% m/m)
C	4.338
O	23.13
K	2.267
V	3.588
Co	19.91
Ni	13.35
La	31.35
Nd	1.628
Gd	0.051

4.2.2.4 - Caracterização por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

Uma alíquota da solução de dissolução do ânodo da bateria de Ni-MH foi analisada por ICP-OES e os valores das concentrações são dados em ppm e encontram-se na tabela 4.5. A relação massa/volume (m/v) utilizada na preparação da solução de trabalho foi de 1.0 g do material do eletrodo negativo para 20 mL de solução de ácido sulfúrico 1.0 molL⁻¹.

Tabela 4.5 - Composição dos íons metálicos da solução dissolvida do material do ânodo da bateria analisado por ICP-OES.

Elemento Químico	Concentração (ppm)
Co	302.6
Ni	190.0
Ce	138.8
Fe	84.1
La	22.1
Mn	18.9
Zn	1.1

No item seguinte 4.2.3 é apresentada a curva de titulação de 50 mL da solução de dissolução do ânodo com NaOH 1.0 molL⁻¹. O objetivo da titulação foi verificar onde ocorriam as formações dos precipitados. A condutividade da solução e o pH foram mensurados durante toda titulação. Em seguida, no item 4.2.4 são apresentados os resultados dos materiais recuperados a partir da solução do ânodo.

4.2.3 - Curvas de Titulação da Solução Dissolvida do Material do Ânodo da Bateria de Ni-MH.

Na solução de dissolução do material do ânodo da bateria de Ni-MH foi adicionado NaOH 1.00 molL^{-1} na taxa de 0.2 mLmin^{-1} e sob constante agitação. Pode ser observado que inicialmente o pH aumenta gradativamente e a condutividade diminui com o tempo. O aumento do pH e a diminuição da condutividade ocorrem devido à neutralização dos íons H^+ . O pH aumentou ligeiramente na faixa de 0.28 a 1.4 e na faixa de 6.8 a 8.2 que correspondem as formações dos precipitados. A condutibilidade decresceu durante toda titulação, observando o seu aumento apenas em $\text{pH} = 12$ com o excesso de íons OH^- na solução.

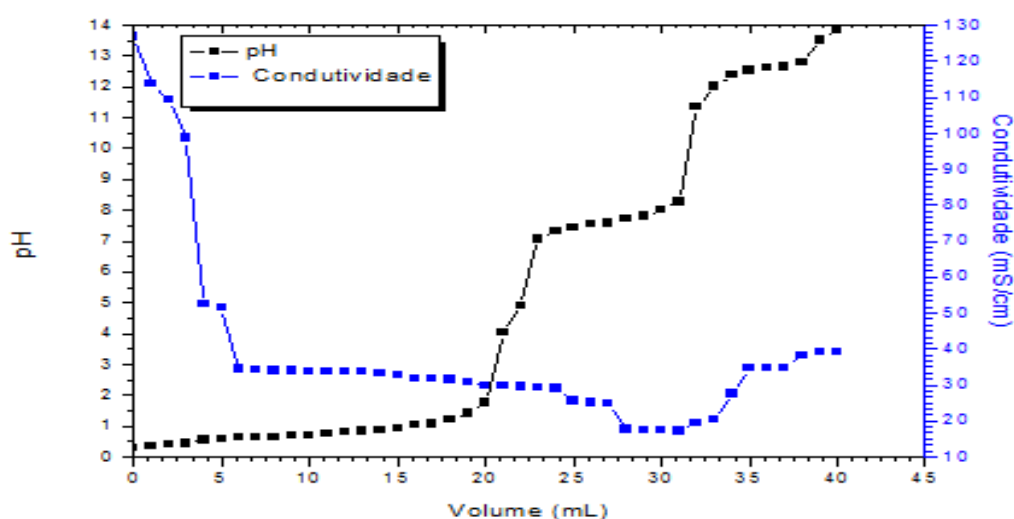


Figura 4.11 - Variação do pH e da condutividade da solução dissolvida do ânodo titulada com NaOH 1.00 molL^{-1} .

4.2.4 - Caracterização dos Compostos de Terras Raras recuperados por precipitação

Neste item são discutidos os resultados das caracterizações dos materiais recuperados dos metais terras raras.

4.2.4.1 - Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos compostos dos metais terras raras com aumento de 100x, 450x, 1000x e 3000x podem ser visualizadas na figura 4.12. Os materiais possuem uma granulometria menor que $1.0\ \mu\text{m}$ e estruturas hexagonais. As estruturas de empacotamento hexagonais dos compostos dos metais terras raras podem ser vistas com melhor nitidez nas micrografias com aumento de 5000x e 10000x (figura 4.13)

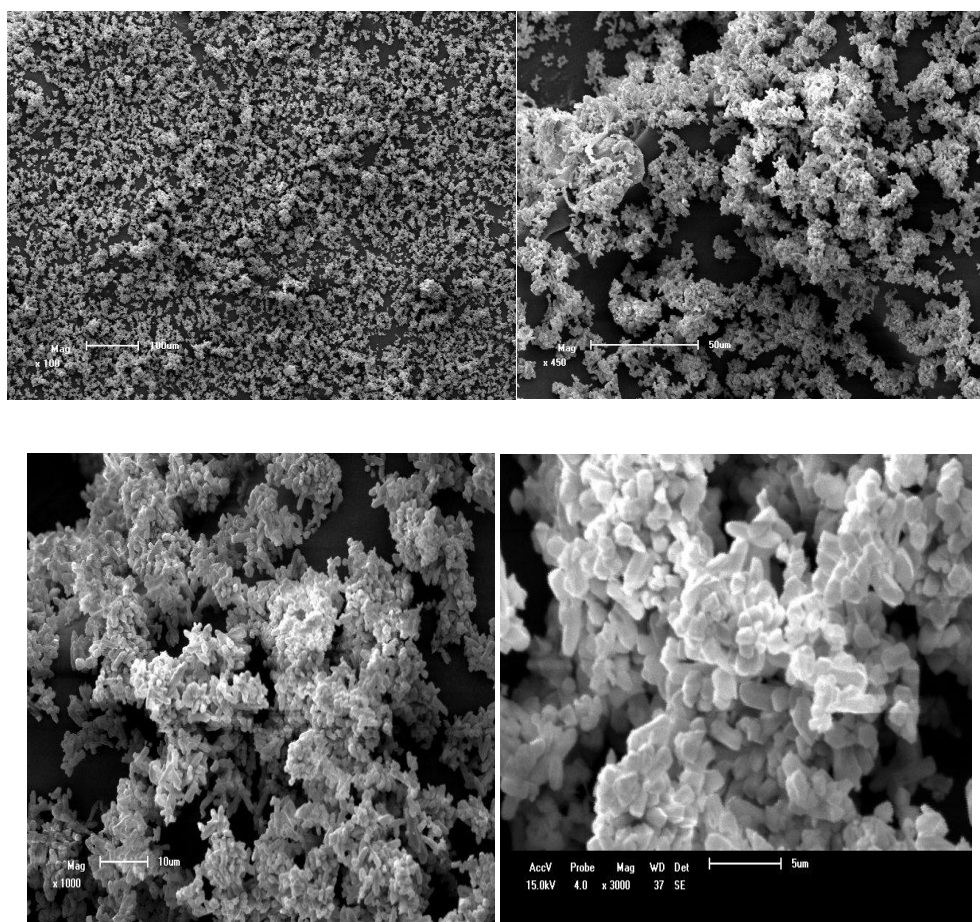


Figura 4.12 - Micrografias dos compostos recuperados das Terras Raras. Aumento:100x e 450x (Acima) e 1000x e 3000x (Abaixo).

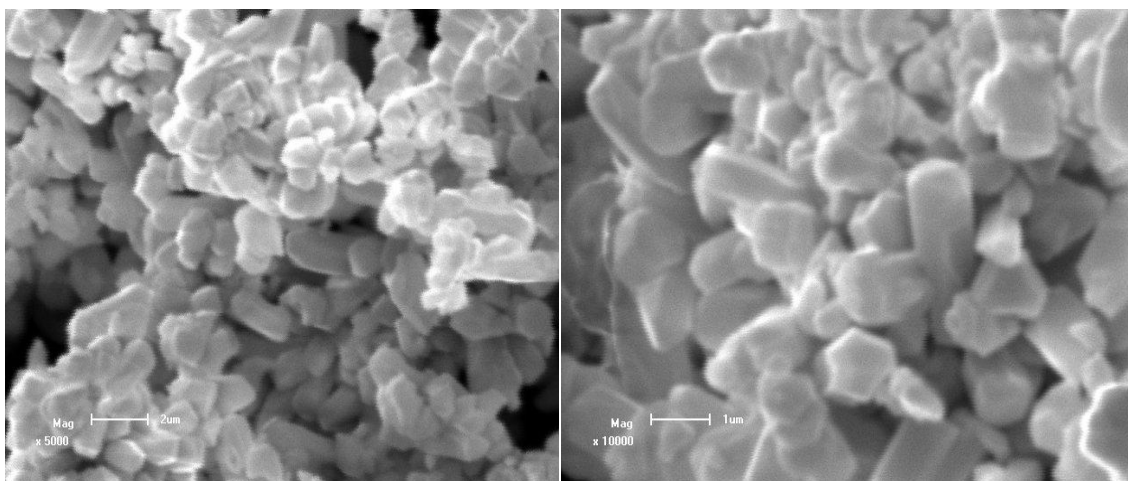


Figura 4.13 - Micrografias dos compostos recuperados das Terras Raras. Aumento: 5000x e 10000x.

4.2.4.2 - Caracterização por Difratometria de Raios-X (DRX)

O difratograma de raios-X dos materiais obtidos por precipitação química em pH - 1.5 pode ser visto na figura 4.14. Na tabela 4.6 estão colocadas as atribuições dos picos deste difratograma. Os materiais recuperados são constituídos por sais duplos de sulfatos de lantânio e sulfatos de cério hidratados. A precipitação das terras raras gera sulfatos misto (*Wu et al*, 2009). De acordo com os arquivos JPCDS a estrutura do composto majoritário é $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com um sistema de empacotamento hexagonal com parâmetros de rede: $a = 7.01 \text{ \AA}$ e $c = 12.90 \text{ \AA}$.

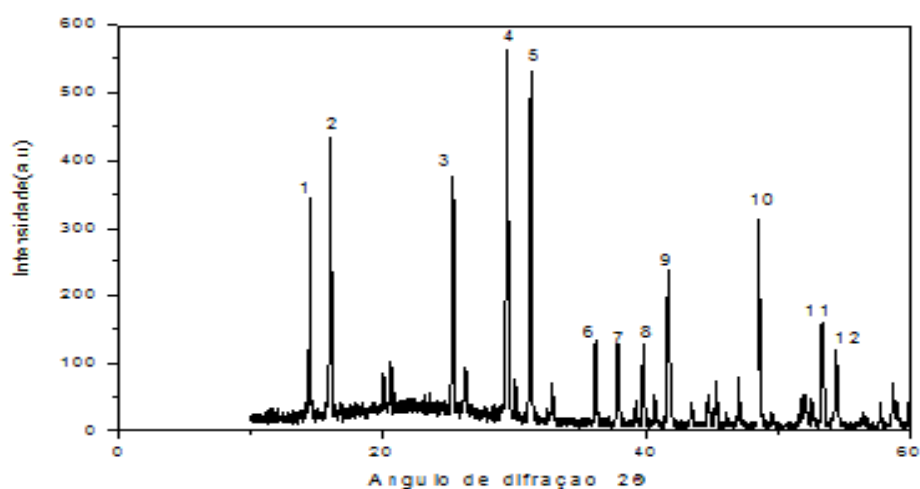


Figura 4.14 - Difratograma de raios-X dos compostos recuperados das Terras Raras.

Tabela 4.6 - Estruturas cristalinas encontradas no difratograma de raios - X dos compostos de Terras Raras.

Pico	Número do arquivo	Estruturas
1	[40 - 1485]	$\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2	[41- 509]	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
3	[40- 1485]	$\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4	[41-509]	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
5	[21-1109]	$\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2$
6	[21-1109]	$\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2$
7	[40-1485]	$\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
8	[40-1485]	$\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
9	[1-208]	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$
10	[40-1485]	$\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
11	[21-1109]	$\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2$
12	[21-1109]	$\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2$

4.2.4.3 - Caracterização por Energia Dispersiva de Raios - X (EDX)

Na figura 4.15 pode ser visto o espectro de energia dispersiva de raios - X obtido dos compostos das terras raras reciclados do eletrodo negativo da bateria de Ni-MH. Na tabela 4.7 representa-se a análise semi-quantitativa de área superficial. Os elementos lantânio e cério foram detectados na relação aproximadamente 1:1. A presença de oxigênio detectado no espectro é atribuída a água de hidratação e ao grupo SO_4^{2-} . O carbono detectado foi utilizado no recobrimento da amostra para melhorar nitidez das micrografias.

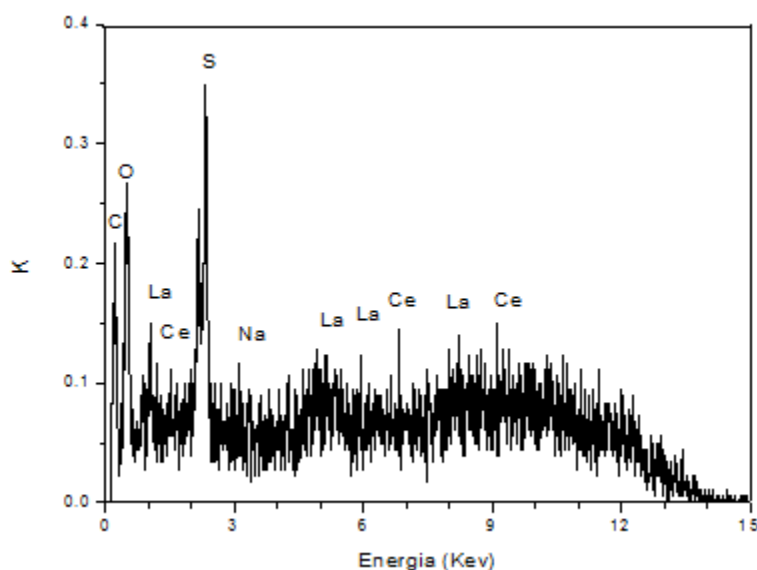


Figura 4.15 - Espectro de energia dispersiva de raios - X dos compostos das Terras Raras.

Tabela 4.7 - Composição percentual da superfície dos compostos das Terras Raras determinado por EDX.

Elemento Químico	Quantitativo (% m/m)
La	29.07
Ce	25.92
O	21.22
C	13.20
S	7.836
Na	2.442

4.2.4.4 - Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

Na figura 4.16 e tabela 4.8 estão os espectro de infravermelho dos compostos reciclados dos metais terras raras. A presença de uma banda forte entre 1108 cm^{-1} - 1053 cm^{-1} e uma banda fraca em 1003.9 cm^{-1} são características da presença de sulfato. O íon inorgânico SO_4^{2-} absorve fortemente entre 1200 cm^{-1} - 1020 cm^{-1} . Caso os oxigênios não estejam dispostos simetricamente pode-se observar um estiramento através de uma banda fraca próximo a 1000 cm^{-1} . As bandas entre 675 cm^{-1} - 565 cm^{-1} são vibrações da ligação metal oxigênio (La-O ou Ce-O). (Colthup et al, 1990)

Uma evidência confirmando que os compostos foram obtidos na forma hidratada é a presença de bandas na região de 3588.8 cm^{-1} e 1616 cm^{-1} referentes, respectivamente, aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo OH da água. Esta banda de atribuição correspondente a vibração νOH não apresenta um aspecto contínuo, contudo ela é larga e de intensidade média/forte, evidenciando a presença de águas de absorção. O pico observado em 3510 cm^{-1} sugere a existência de águas de cristalização coordenada nos metais terras raras, sendo também uma vibração de estiramento do grupo hidroxila.

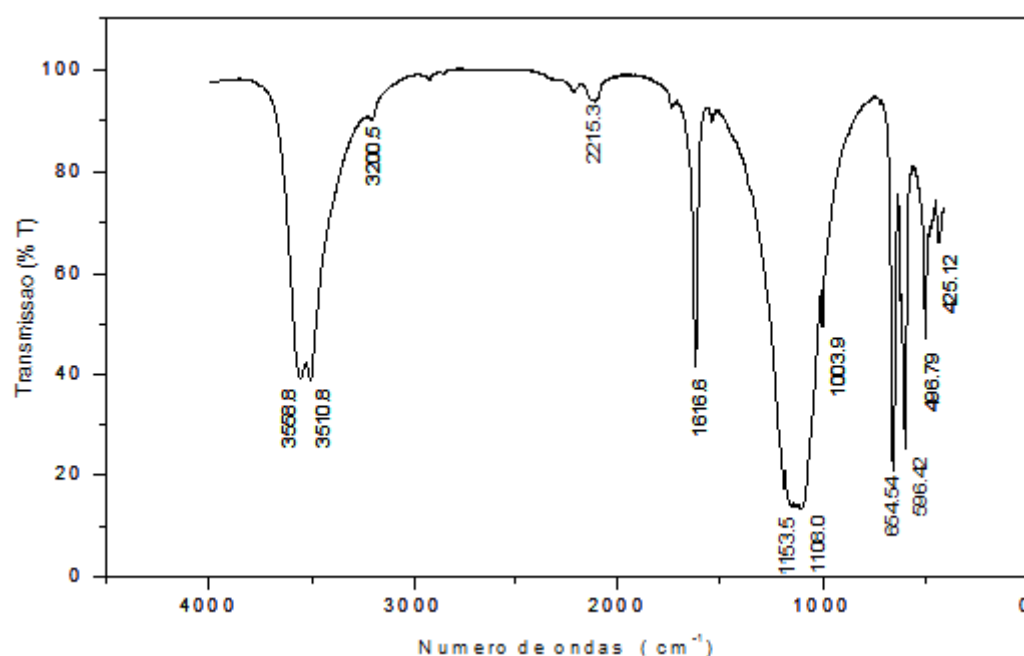


Figura 4.16 - Espectro de infravermelho dos compostos das Terras Raras.

Tabela 4.8 - Resultado do espectro de infravermelho dos compostos das Terras Raras.

Números de ondas	Atribuição
3510.8 cm^{-1}	grupo OH das águas coordenadas aos metais Ln
3200.5 cm^{-1}	(Ombro) atribuído a νOH das águas de hidratação
1616.6 cm^{-1}	Vibrações de deformação do grupo OH da água
1153.6 cm^{-1}	SO_4^{2-}
1108.0 cm^{-1}	SO_4^{2-}
1003,9 cm^{-1}	SO_4^{2-}
596.92 cm^{-1}	Ligação metal-oxigênio (Ln-O)
496.79 cm^{-1}	Ligação metal-oxigênio (Ln-O)
425.12 cm^{-1}	Ligação metal-oxigênio (Ln-O)

4.2.4.5 - Caracterização por Análises Térmicas (ATG-DTG)

Na curva termogravimétrica mostrada na figura 4.17 verifica-se a variação da perda de 5.093 % da massa entre as temperaturas de 200 °C a 350 °C atribuída à desidratação do sais de sulfatos das terras raras. Observa-se ainda que, após a desidratação, os compostos anidros apresentam estabilidade térmica entre 400 °C - 800 °C.

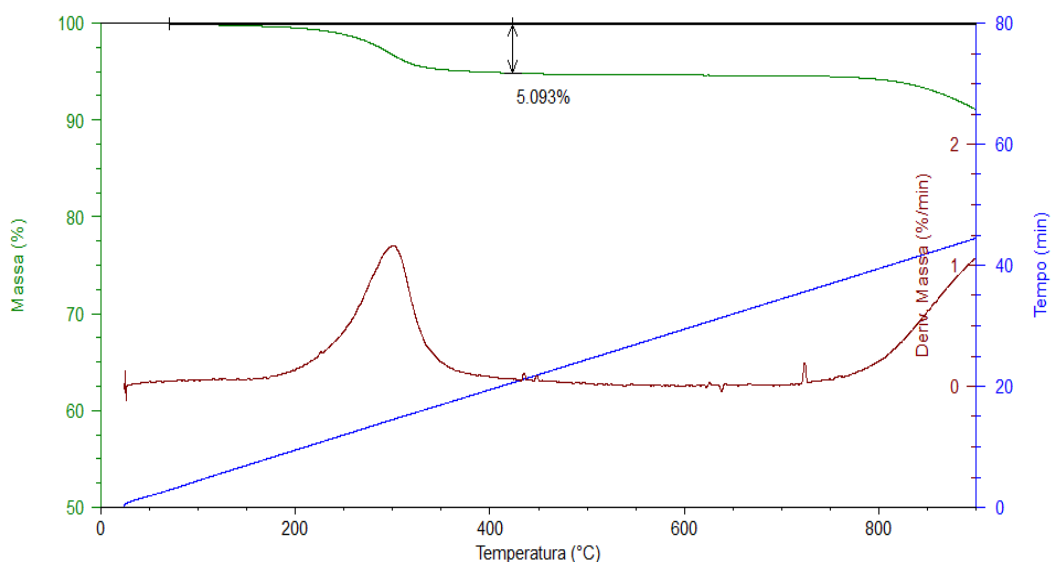


Figura 4.17 - Análise termogravimétrica dos compostos das Terras Raras realizada nas condições: N_2 (100 mLmin^{-1}) à taxa (10 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$) em cadinho de alumina.

4.2.4.6 - Caracterização por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

A composição e concentração relativa dos elementos químicos que constituem os materiais recuperados dos metais terras raras foram determinadas pela técnica de ICP-OES. As concentrações dadas em ppm encontram-se na tabela 4.9. Esta análise confirmou que os elementos níquel e cobalto permaneceram na solução após a precipitação dos metais lantânio e cério.

Tabela 4.9 - Composição dos elementos presentes nos compostos das Terras Raras determinado por ICP-OES.

Elemento Químico	Concentração (ppm)
Ce	2467.0
La	62.56
Mn	0.089
Zn	Não detectado
Ni	Não detectado
Co	Não detectado
Fe	Não detectado

4.2.5 - Caracterização dos Hidróxidos de Níquel II e de Cobalto II recuperados do ânodo da bateria de Ni-MH.

4.2.5.1 - Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na figura 4.18 são vistas as micrografias dos materiais reciclados dos compostos de Ni e Co. Os compostos tem tamanho de partículas entre 20 μm a 50 μm .

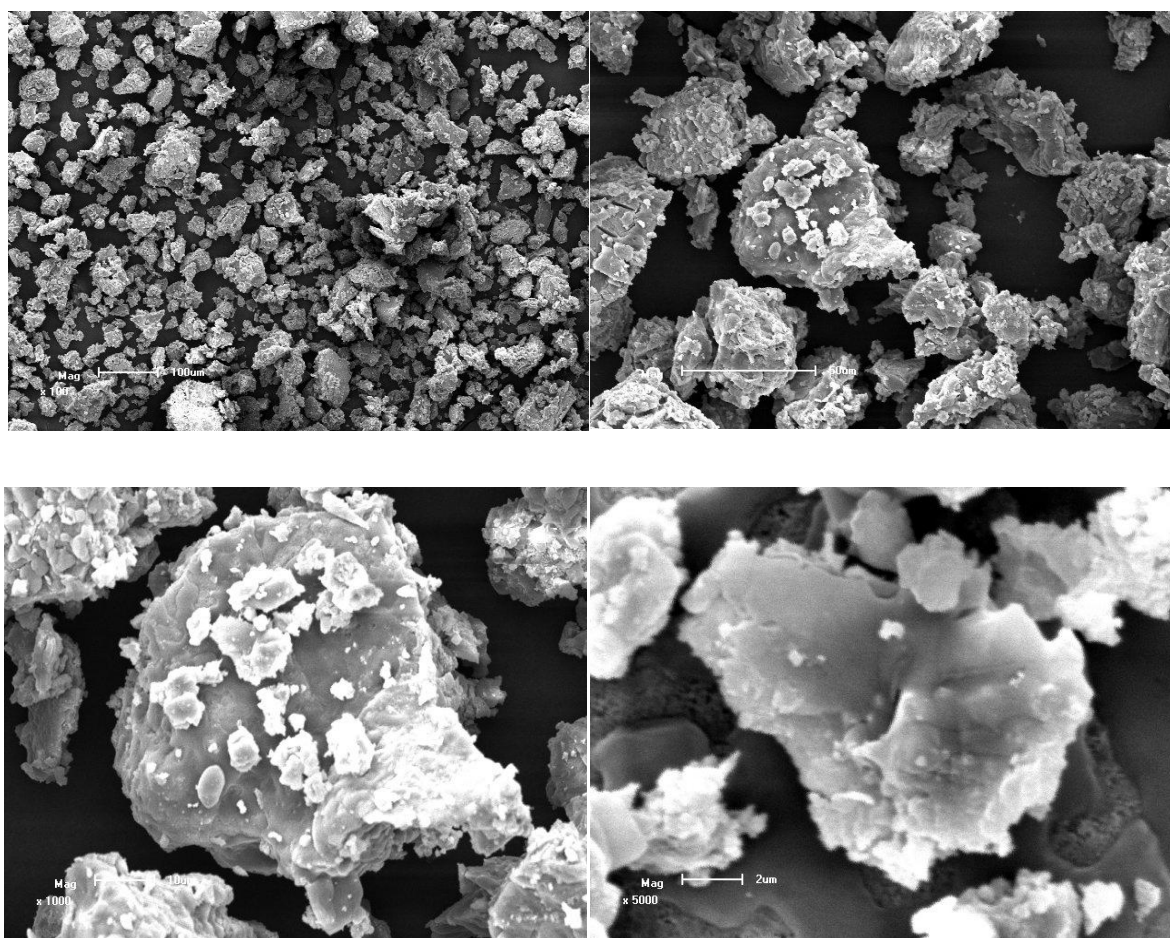


Figura 4.18 - Micrografias dos materiais recuperados. Aumento:100x e 450x (Acima) e 1000x e 5000x (Abaixo).

4.2.5.2 - Caracterização por Difração de Raios - X (DRX)

O difratograma de raios-X dos compostos de Ni e Co recuperados do ânodo da bateria exaurida de Ni-MH é mostrado na figura 4.19. Na tabela 4.10 está a identificação dos materiais. Estes materiais apresentam picos que quando comparados com os arquivos JCPDS identificam uma estrutura de célula de empacotamento hexagonal para o β -

Ni(OH)_2 e Co(OH)_2 com parâmetros de rede relativamente muito próximos: $a = 3.13 \text{ \AA}$ e $c = 4.61 \text{ \AA}$. A estrutura $\text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ possui um sistema de empacotamento romboedral com parâmetros de rede: $a = 3.08 \text{ \AA}$ e $c = 23.41 \text{ \AA}$. A estrutura do composto CoO apresenta um sistema cúbico com parâmetro de rede: $a = 4.24 \text{ \AA}$

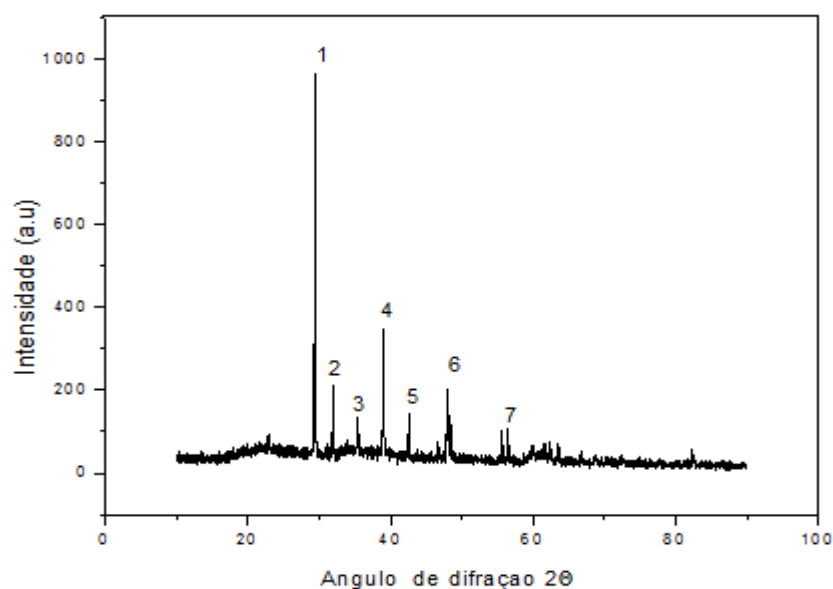


Figura 4.19 - Difratoograma de raios - X dos materiais recuperados.

Tabela 4.10 - Estruturas cristalinas encontradas no difratograma de raios - X dos materiais recuperados.

Pico	Número do arquivo	Estruturas
1	[2- 1094]	Co(OH)_2
2	[2- 1094]	Co(OH)_2
3	[38- 715]	$\text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4	[14 - 117]	Ni(OH)_2
5	[1- 1227]	CoO
6	[3-913]	Co(OH)_2
7	[3 -913]	Co(OH)_2

4.2.5.3 - Caracterização por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Na figura 4.20 e tabela 4.11 estão representados os resultados das medidas de energia dispersiva de raios - X (EDX) dos materiais recuperados dos compostos de

Ni e Co. A presença do metal ouro deve-se ao processo de metalização da amostra e a presença do metal sódio proveniente do NaOH usado no processo de precipitação química. O percentual de níquel detectado foi pequeno em relação ao cobalto, possivelmente isto pode estar relacionado com a área que foi selecionada durante a análise de EDX.

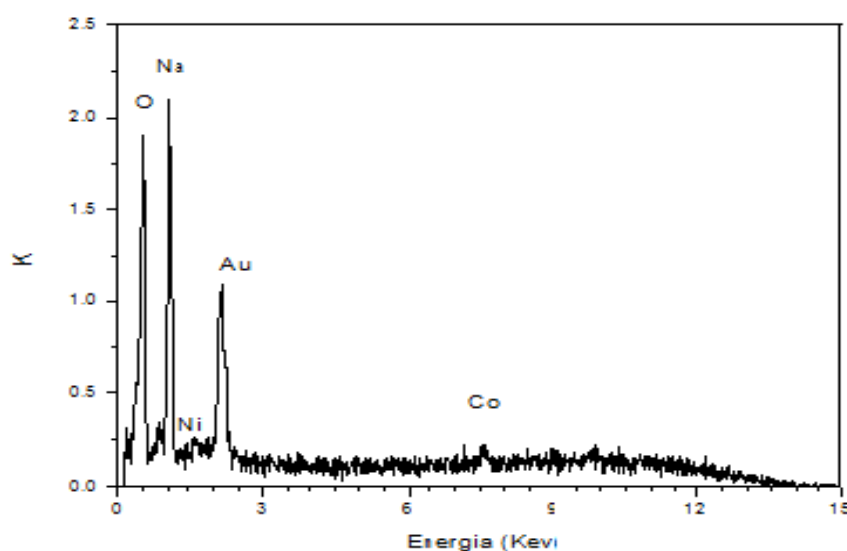


Figura 4.20 - Espectro de energia dispersiva de raios-X dos materiais recuperados dos compostos do Ni e Co.

Tabela 4.11 - Composição percentual dos elementos presentes nos materiais recuperados dos compostos do Ni e Co analisado por EDX.

Elemento Químico	Quantitativo (%m/m)
O	44.781
Na	19.687
Ni	0.447
Au	10.256
Co	24.829

4.2.5.4 - Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

O espectro de infravermelho dos compostos $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$ está representado na figura 4.21. Para melhor visualização é colocado na tabela 4.12 as atribuições dos estiramentos vibracionais. Nas regiões de números de ondas de 3644.1 cm^{-1} e 3464.8 cm^{-1} observa-se respectivamente o estiramento vibracional do grupo hidroxila referentes aos compostos $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$ e a frequência vibracional de estiramento do grupo hidroxila das águas. Na região de 546.92 cm^{-1} é visto o estiramento vibracional Co-O. Nas regiões de 637.67 cm^{-1} e 835.74 cm^{-1} podem ser vistos os estiramentos vibracionais Ni-O

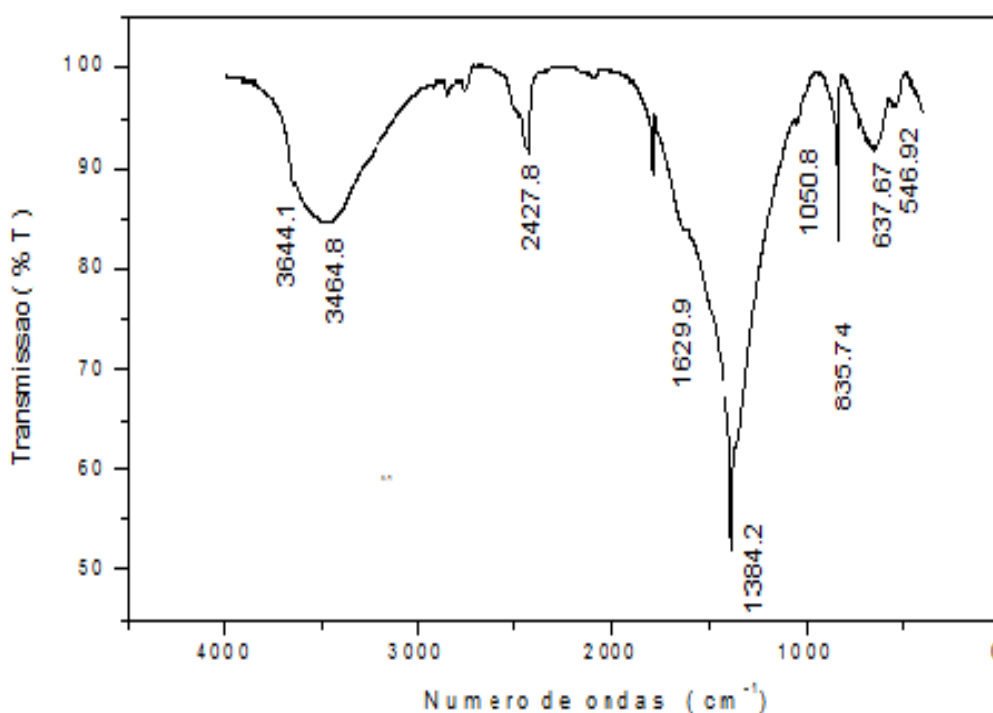


Figura 4.21 - Espectro de infravermelho dos materiais recuperados.

Tabela 4.12 - Resultado do espectro de infravermelho dos materiais recuperados.

Números de ondas	Atribuição
3644 cm ⁻¹	Estiramento do grupo hidroxila na estrutura do hidróxido de níquel II e hidróxido de cobalto II.
3464.8 cm ⁻¹	Vibração de estiramento do grupo hidroxila das águas intercaladas.
2427.8 cm ⁻¹	CO ₂ presente no ar
1629.9 cm ⁻¹	Deformação angular da água
1384.2 cm ⁻¹	Carbonato e sulfato
1050.8 cm ⁻¹	(Ombro) ânion carbonato
835.74 cm ⁻¹	Ni-O estiramento vibracional
637.67 cm ⁻¹	Ni-O estiramento vibracional
546.92 cm ⁻¹	Co-O estiramento vibracional

4.2.5.5 - Caracterização por Análise Térmica (ATG-DTG)

A curva termogravimétrica vista na figura 4.22 demonstra a perda de 10.11 % de massa entre as temperaturas de 50 °C e 120 °C associadas à desidratação dos materiais recuperados. Em seguida, ocorre perda de mais 10.80 % m/m entre as temperaturas de 120 °C e 450 °C atribuída às águas de cristalização. As curvas ATG mostram que, após a desidratação, os compostos anidros passam por um processo de deshidroxilação entre as temperaturas de 650 °C a 850 °C representado pela equação: $X(OH)_2 \rightarrow XO + H_2O$, onde X representa os metais Ni ou Co. O NiO e CoO são termicamente estáveis entre as temperaturas de 850 °C e 1400 °C.

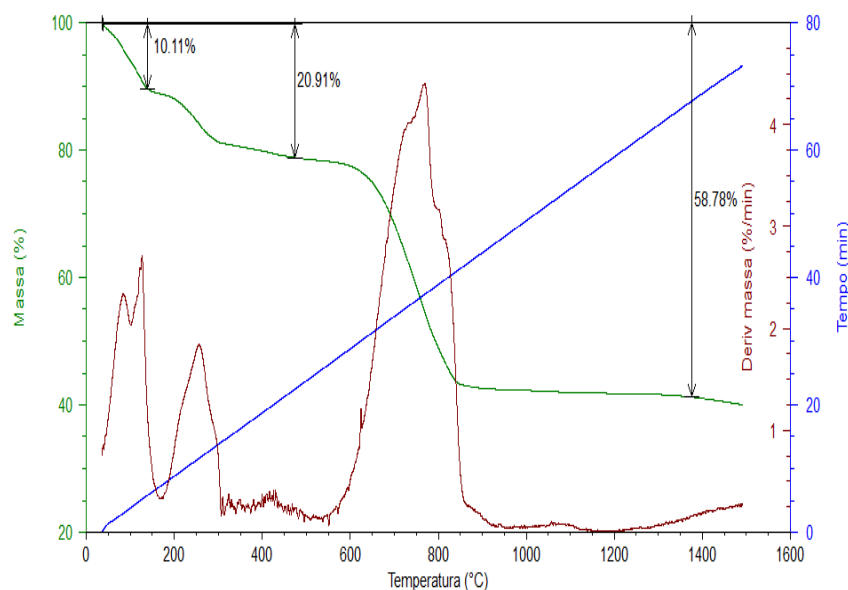


Figura 4.22 - Análise termogravimétrica do Hidróxido de Níquel II e Hidróxido de Cobalto II realizada nas condições: N_2 (100 mL min^{-1}) (10 °C min^{-1}) em cadinho de Alumina.

4.2.5.6 - Caracterização por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

A concentração dos materiais recuperados foi determinada por ICP-OES. Os valores das concentrações dadas em ppm encontram-se na tabela 4.13. O íon do metal ferro detectado na análise é um contaminante dos materiais recuperados sendo sua concentração relativamente pequena, correspondendo a menos de 1 % da concentração do níquel. Apenas traços dos íons dos metais manganês e cério foram detectados.

Tabela 4.13 - Composição dos íons metálicos presentes na solução dos materiais recuperados como Hidróxido Níquel II e Hidróxido de Cobalto II analisado por ICP-OES.

Elemento Químico	Concentração [ppm]
Ni	74.01
Co	49.92
Fe	1.372
Mn	0.118
Ce	0.085
Zn	Não detectado
La	Não detectado

4.2.6 - Caracterização dos Compostos de Ferro recuperados do Ânodo da Bateria de Ni-MH

4.2.6.1 - Caracterização por Difração de Raios - X (DRX)

Na figura 4.23 pode ser visto o difratograma de raios - X dos compostos de ferro. Os picos do difratograma foram comparados com os arquivos JCPDS (tabela 4.14). O material recuperado é constituído por hidróxidos e óxidos de ferro. De acordo com os arquivos JPCDS as estruturas dos compostos são $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e FeO que possuem um sistema de empacotamento cúbico. A estrutura do composto $\text{Fe}(\text{OH})_2$, possui um sistema de empacotamento de célula hexagonal com parâmetros de rede: $a = 3.27 \text{ \AA}$ e $c = 4.62 \text{ \AA}$. A estrutura do $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ possui um empacotamento ortorrômbico com parâmetros de rede: $a = 4.59 \text{ \AA}$ e $b = 9.94 \text{ \AA}$ e $c = 3.015 \text{ \AA}$.

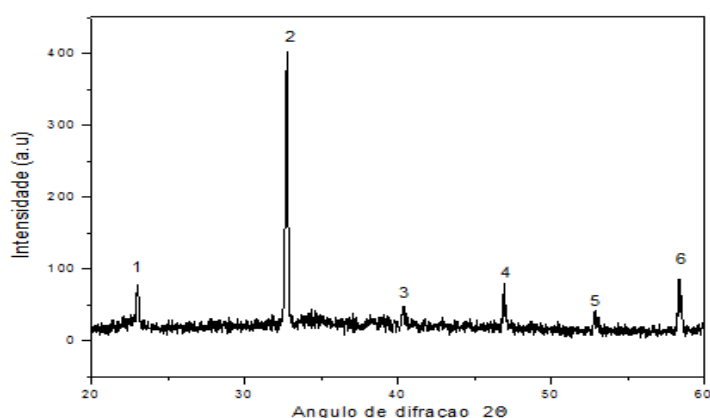


Figura 4.23 - Difratograma de raios - X dos compostos de Ferro.

Tabela 4.14 - Estruturas cristalinas encontradas no difratograma de raios - X dos compostos de Ferro.

Picos	Número do arquivo	Estruturas
1	[2-272]	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2	[22-346]	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
2	[3-903]	$\text{Fe}(\text{OH})_2$
3	[2-1186]	FeO
4	[2-1186]	FeO
5	[2-272]	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
6	[2-1186]	FeO

4.2.6.2 - Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

Na figura 4.24 está representado o espectro de infravermelho dos compostos do Ferro. As atribuições dos estiramentos vibracionais podem ser visualizadas com melhor clareza na tabela 4.15. O estiramento vibracional do grupo OH^- na região de número de ondas de 3457 cm^{-1} é atribuído as estruturas dos compostos $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Nas regiões de números de 3134 cm^{-1} e 3033 cm^{-1} observa-se o estiramento vibracional do grupo OH de águas absorvidas. Os números de ondas de 617.8 cm^{-1} e 658.5 cm^{-1} são atribuídos aos estiramentos vibracionais da ligação Fe-O.

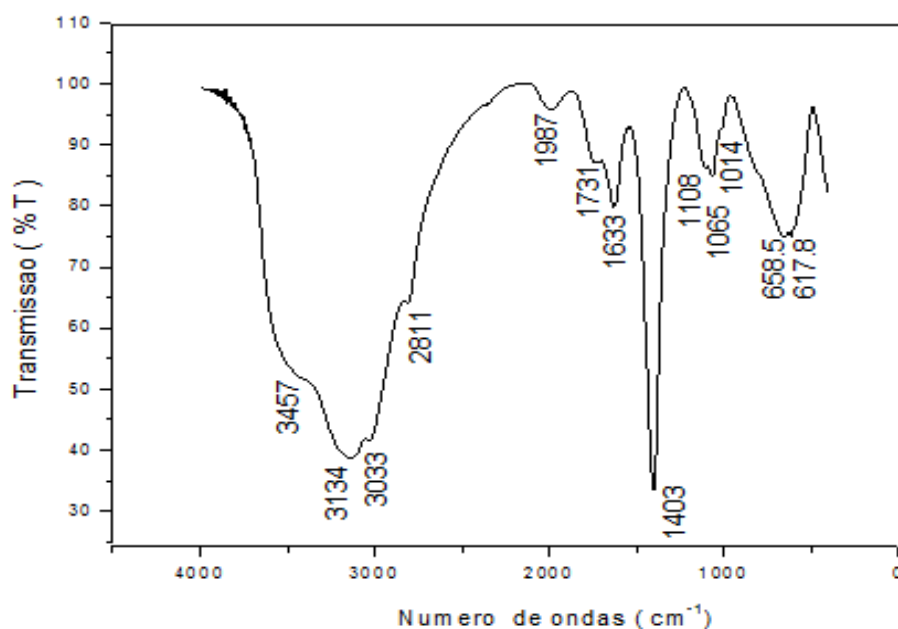


Figura 4.24 - Espectro de infravermelho dos compostos do Ferro.

Tabela 4.15 - Resultado do espectro de infravermelho dos compostos de Ferro.

Números de ondas	Atribuição
3457 cm^{-1}	Estiramento vibracional do grupo hidroxila na estrutura hidróxido de ferro II e hidróxido de Ferro III
3134 cm^{-1} e 3033 cm^{-1}	Estiramento vibracional do grupo hidroxila de águas intercaladas.
1633 cm^{-1}	Deformação angular da água
1403 cm^{-1}	Carbonato e sulfato
1108 cm^{-1}	íon inorgânico SO_4^{2-}
1065 cm^{-1}	íon inorgânico SO_4^{2-}
1014 cm^{-1}	íon inorgânico SO_4^{2-}
658.5 cm^{-1}	Fe-O estiramento vibracional
617.8 cm^{-1}	Fe-O estiramento vibracional

4.2.6.3 - Caracterização por Análise Térmica (ATG-DTG)

A curva termogravimétrica é mostrada na figura 4.25. A perda simultânea de águas de absorção e cristalização ocorre até a temperatura de 340 °C. As curvas ATG mostram que, após a desidratação, os compostos anidros passam por um processo de desidroxilação entre as temperaturas de 340 °C e 750 °C. Entre as temperaturas de 800 °C e 1200 °C os compostos apresentam estabilidade térmica.

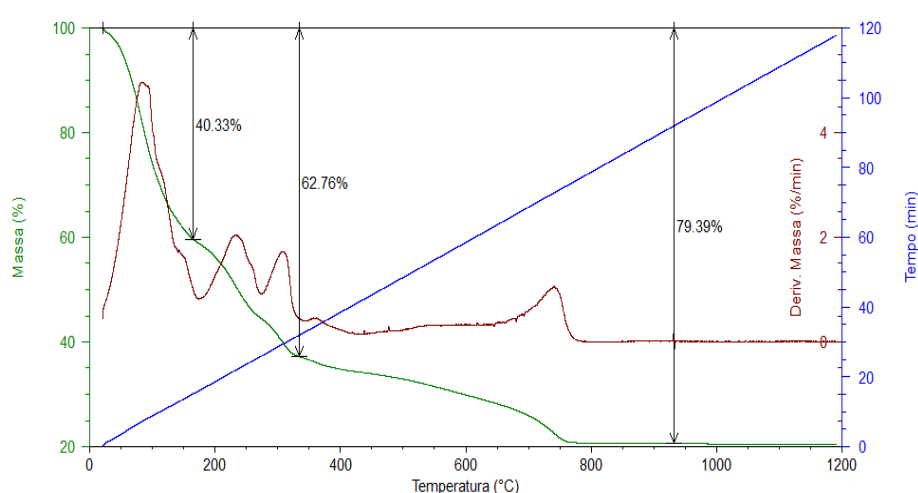


Figura 4.25 - Análise termogravimétrica dos compostos do Ferro realizada nas condições: N_2 (100 mL min^{-1}) à taxa de ($10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) em cadinho de Alumina.

4.2.7 - Caracterização dos compostos de Manganês recuperados do Ânodo da Bateria de Ni-MH

4.2.7.1 - Caracterização por Difratoograma de Raios-X (DRX)

O difratograma dos compostos de manganês está representado na figura 4.26. Os materiais recuperados são constituídos por óxidos e óxidos hidróxidos de manganês. De acordo com os arquivos JPCDS da tabela 4.16 o composto Mn_3O_4 possui um sistema de empacotamento tetragonal com parâmetros de rede: $a = 5.76 \text{ \AA}$ e $c = 9.44 \text{ \AA}$. A estrutura do composto $\text{MnO}(\text{OH})_2$ possui um sistema de empacotamento hexagonal com parâmetros de rede: $a = 9.65 \text{ \AA}$ e $c = 4.43 \text{ \AA}$.

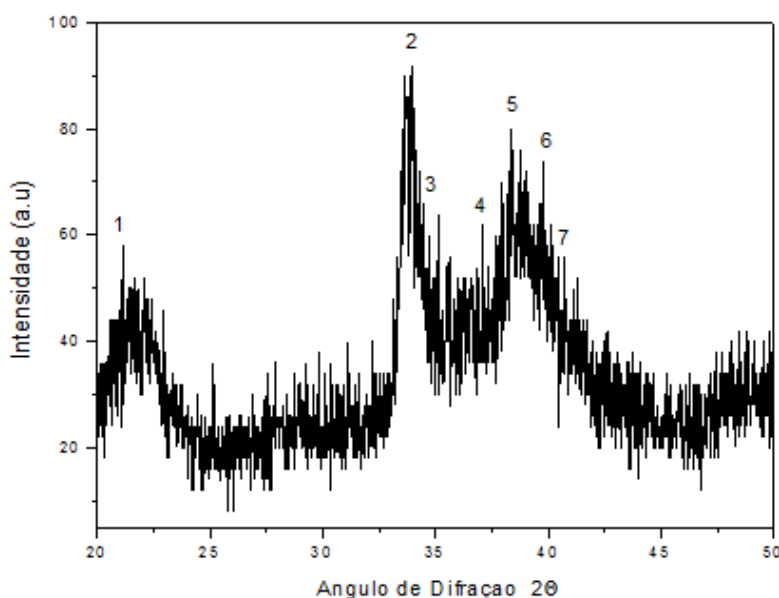


Figura 4.26 - Difratoograma de raios - X dos compostos do Manganês.

Tabela 4.16 - Estruturas cristalinas encontradas no difratograma de raios - X dos compostos do Manganês.

Pico	Número do arquivo	Estruturas
1	[16-154]	Mn_3O_4
2	[16 -154]	Mn_3O_4
3	[17-510]	$\text{MnO}(\text{OH})_2$

4.2.7.2 - Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

Na figura 4.27 e na tabela 4.17 são representados respectivamente os espectros de infravermelho e as atribuições dos estiramentos vibracionais dos compostos de manganês. O estiramento vibracional do grupo hidroxila na estrutura do $\text{MnO}(\text{OH})_2$ e da água ocorrem na região de número de 3443 cm^{-1} . O número de onda de 1641 cm^{-1} refere-se à deformação angular da água. Os estiramentos vibracionais nos números de ondas de 730.3 cm^{-1} , 621.9 cm^{-1} e 561.9 cm^{-1} são atribuídas as ligações Mn-O.

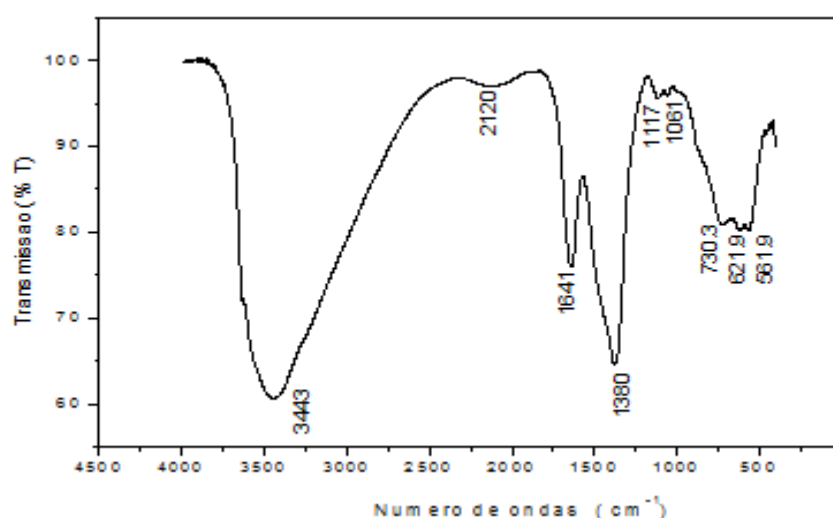


Figura 4.27 - Espectro de infravermelho dos compostos do Manganês.

Tabela 4.17 - Resultado do espectro de infravermelho dos compostos do Manganês.

Número de ondas	Atribuição
3443 cm^{-1}	Estiramento vibracional do grupo hidroxila referente a estrutura do óxido hidróxido de manganês e da água adsorvida
2120 cm^{-1}	CO_2 do ar
1641 cm^{-1}	Deformação angular da água
1380 cm^{-1}	Carbonato e sulfato
730.3 cm^{-1}	Mn-O estiramento vibracional
621.9 cm^{-1}	Mn-O estiramento vibracional
561.9 cm^{-1}	Mn-O estiramento vibracional

4.2.7.3 - Caracterização por Análise Térmica (ATG-DTG)

A curva termogravimétrica mostrada na figura 4.28 demonstra a perda de 20.05 % de massa inicial entre as temperaturas de 50 °C e 150 °C atribuída à água de adsorção. Em seguida, uma perda de massa de 21.22 % m/m entre as temperaturas de 220 °C a 310 °C devido eliminação das águas de cristalização. O processo de desidroxilação ocorre a partir da temperatura de 900 °C e pode ser representado pela equação $\text{MnO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MnO} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$. O MnO apresenta estabilidade térmica entre 980 °C até 1200 °C.

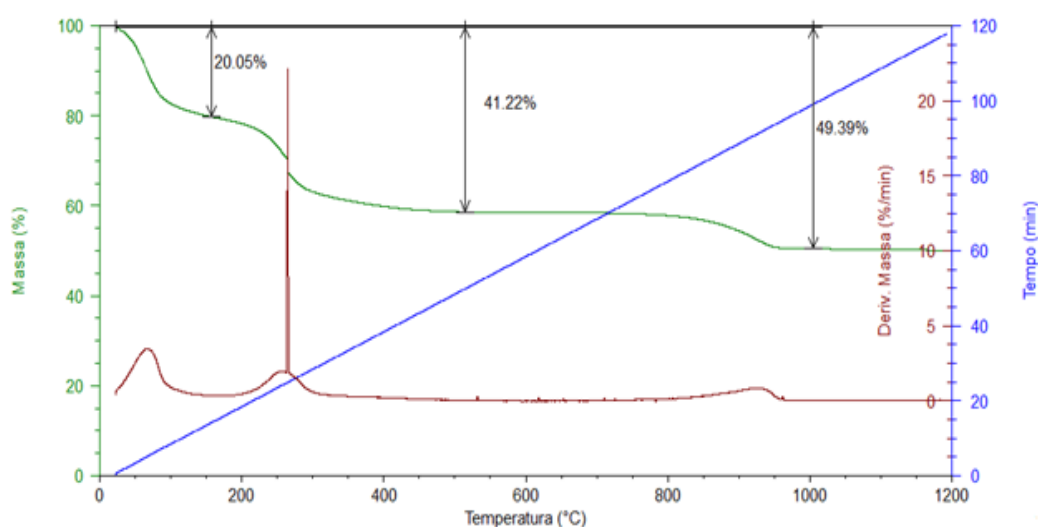


Figura 4.28 - Análise termogravimétrica dos compostos de Manganês realizada nas condições: N₂ (100 mLmin⁻¹) à taxa de (10 °Cmin⁻¹) em cadinho de alumina.

4.2.8 - Caracterização dos Materiais para Cátodos de Baterias de Íon - Li.

4.2.8.1 - Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos compostos LiCoO_2 , LiNiO_2 e CoO são mostradas na figura 4.29. O tamanho das partículas variou entre 20 e 100 μm . O tamanho das partículas determina a área superficial efetiva e partículas menores tendem a melhorar a capacidade de uma bateria de íon - lítio.

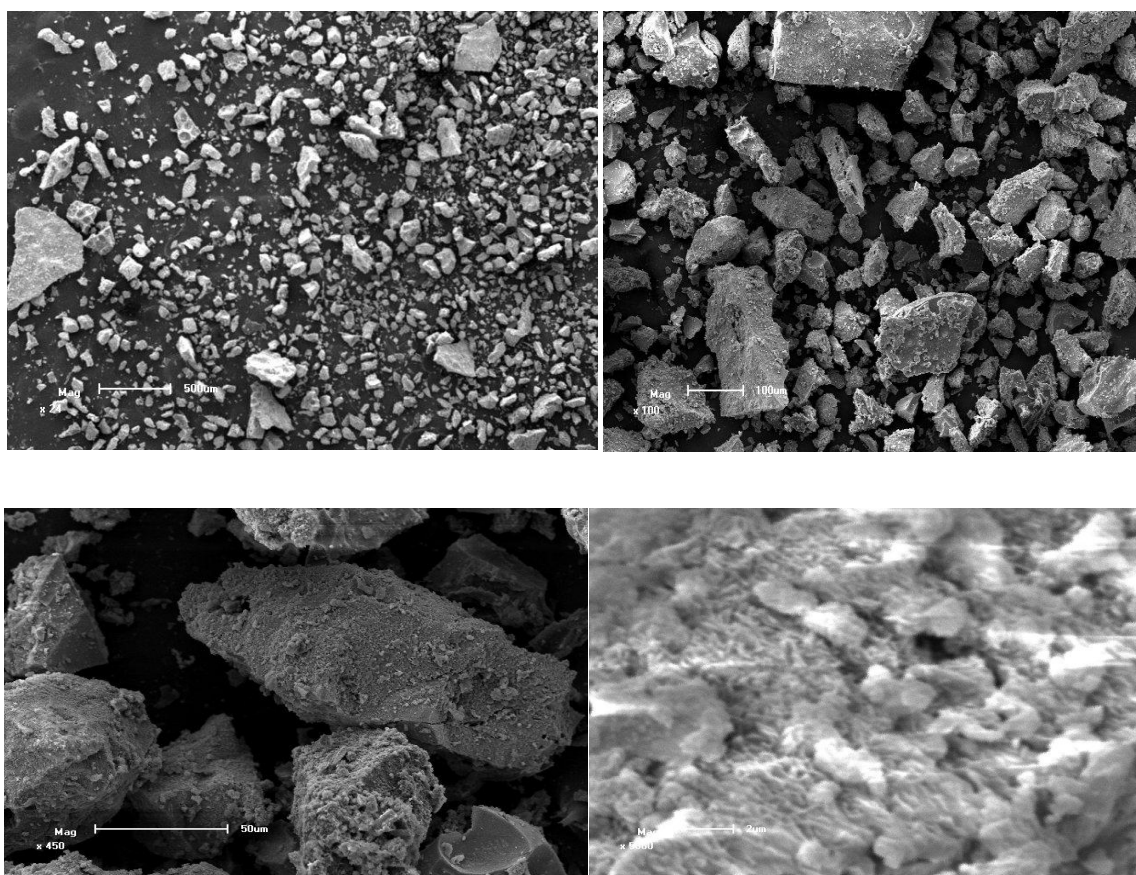


Figura 4.29 - Micrografias dos compostos sinterizados. Aumento: (Acima) 24x e 100x e (Abaixo) 450x e 5000x.

4.2.8.2 - Caracterização por Difração de Raios - X (DRX)

Na figura 4.30 representa-se o difratograma dos compostos sintetizados a partir do Ni(OH)_2 e Co(OH)_2 . Os picos nos difratogramas foram comparados com os arquivos JPCDS, como pode ser visto na tabela 4.18. Os materiais reciclados são constituídos das seguintes estruturas: LiCoO_2 , Li_2NiO_2 e CoO .

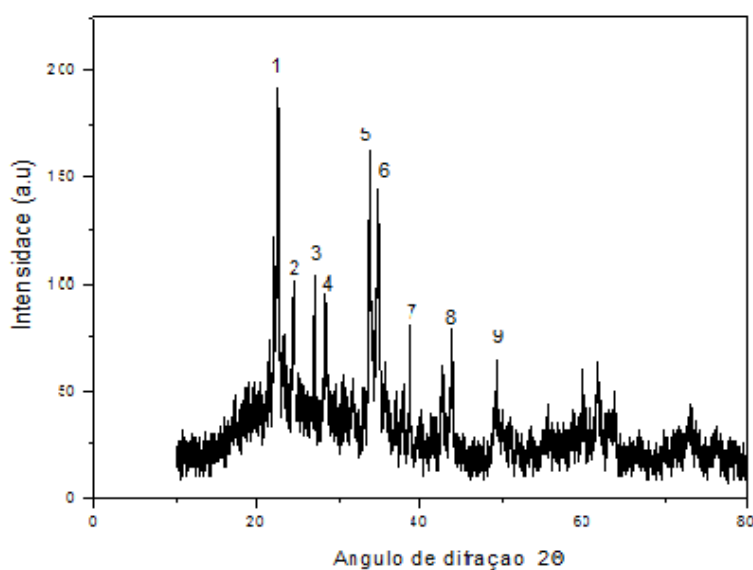


Figura 4.30 - Difratograma de raios - X dos compostos sinterizados.

Tabela 4.18 - Estruturas cristalinas encontradas no difratograma de raios - X dos compostos sinterizados.

Pico	Número do arquivo	Estruturas
1	[44-145]	LiCoO_2
2	[26-117]	Li_2NiO_2
3	[26-1175]	Li_2NiO_2
4	[26-1175]	Li_2NiO_2
5	[1-1227]	CoO
6	[1-1227]	CoO
7	[44-145]	LiCoO_2
8	[44-145]	LiCoO_2
9	[44-145]	LiCoO_2

4.3 - Análise do Material do Cátodo das Baterias de Ni-MH Exauridas e dos Materiais Recuperados por Precipitação e Eletrodeposição

A estrutura e composição dos eletrodos positivos foram determinadas com auxílio das técnicas de difração de raios - X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raios - X (EDX), espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FT-IR), análise termogravimétrica (ATG-DTG) e espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

4.3.1 - Análise do Cátodo por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O material do eletrodo positivo apresenta uma textura e consistência física mais rígida que a do eletrodo negativo. Nas micrografias das figuras 4.31 e 4.32 são observadas rachaduras devido às sucessivas ciclagens durante o tempo de vida útil do eletrodo positivo. A variação no volume molar do eletrodo provoca a formação fendas ou rachaduras. Durante os processos de sucessivas cargas e descargas que ocorrem no interior da bateria de Ni-MH, não obstante as válvulas de escape que esta possui, gases gerados nas reações de oxi-redução causam desgaste mecânico do material e rachaduras devido ao aumento da pressão interna.

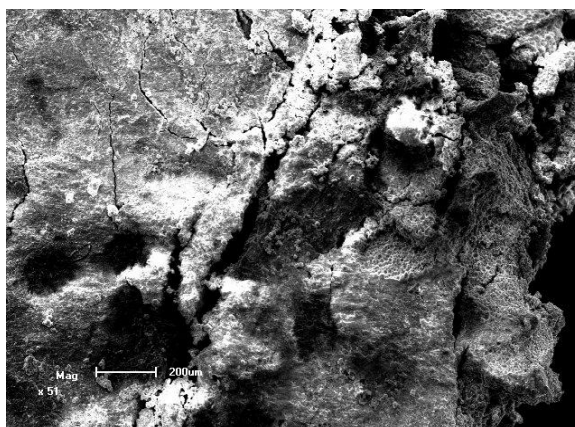


Figura 4.31 - Micrografia do material do cátodo da bateria de Ni-MH. Aumento: 51x

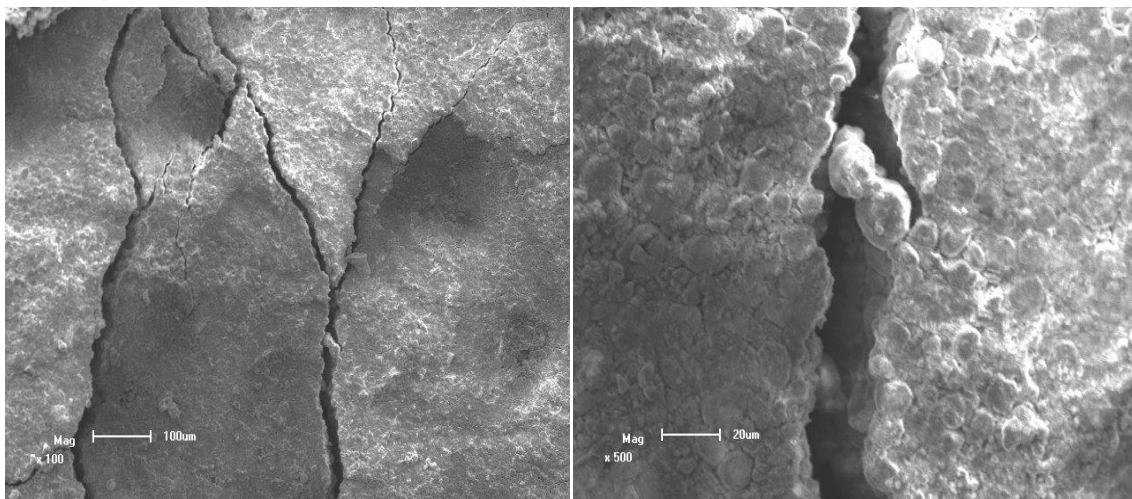


Figura 4.32 - Micrografias do material do cátodo da bateria de Ni-MH. Aumento:100x e 500x

Nas micrografias vistas na figura 4.33, pode-se verificar que a estrutura cristalina predominante do material do cátodo da bateria de Ni-MH é hexagonal.

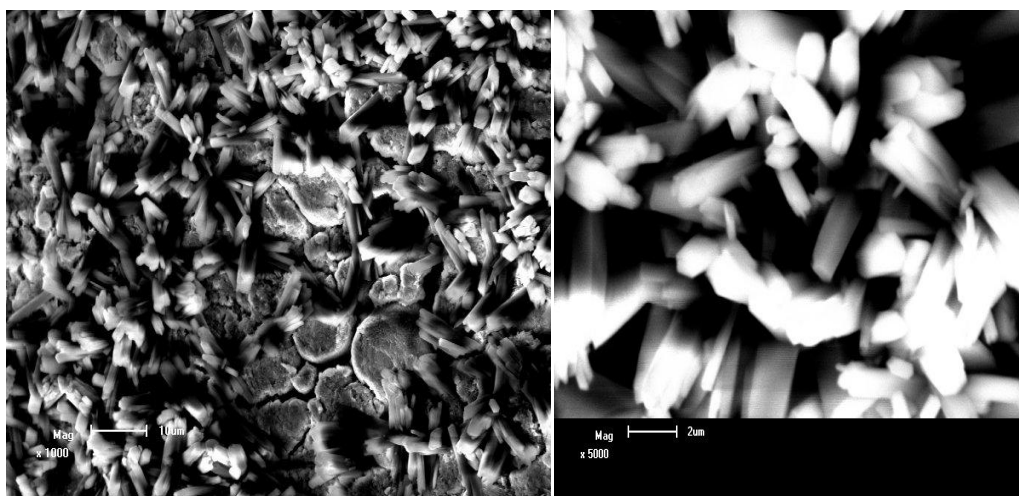


Figura 4.33 - Micrografias do material do cátodo da bateria de Ni-MH. Aumento: 1000x e 5000x.

4.3.2 - Análise do Cátodo por Difração de Raios-X (DRX)

Na figura 4.34 representa-se o espectro de difração de raios-X do material do cátodo da bateria de Ni-MH. O difratograma apresenta picos que comparados com os arquivos JCPDS da tabela 4.19 correspondem a uma estrutura de célula de empacotamento hexagonal para o β -Ni(OH)₂ e Co(OH)₂ com parâmetros de rede: $a = 3.13 \text{ \AA}$ e $c = 4.61 \text{ \AA}$. A estrutura do composto CoOOH também possui um sistema de empacotamento hexagonal, contudo, os parâmetros de rede são: $a = 2.86 \text{ \AA}$ e $c = 8.81 \text{ \AA}$. O NiOOH possui uma estrutura de empacotamento ortorrômbica com parâmetros de rede: $a = 4.79 \text{ \AA}$, $b = 4.22 \text{ \AA}$ e $c = 2.90 \text{ \AA}$. A estrutura do composto NiO possui uma estrutura de empacotamento cúbica com parâmetros de rede: $a = 4.17 \text{ \AA}$. O ZnO detectado deve-se ao aditivo colocado como estabilizador da fase α -Ni(OH)₂. A estrutura do composto Mn₃O₄ possui uma estrutura de empacotamento tetragonal com parâmetros rede: $a = 5.76 \text{ \AA}$ e $c = 9.44 \text{ \AA}$.

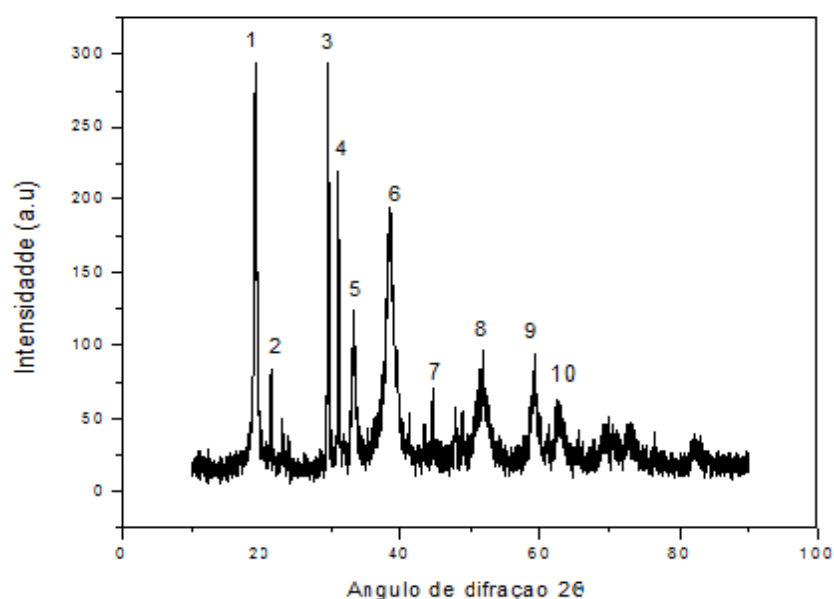


Figura 4.34 - Difratograma do material do cátodo da bateria Ni - MH

Tabela 4.19 - Estruturas cristalinas encontradas no difratograma de raios - X do material cátodo.

Pico	Número do arquivo	Estruturas
1	[14-117]	Ni(OH) ₂
1	[2-1094]	Co(OH) ₂
2	[26 -1107]	CoOOH
3	[27-956]	NiOOH
4	[3-752]	ZnO
5	[16- 154]	Mn ₃ O ₄
6	[14-117]	Ni(OH) ₂
7	[47-1049]	NiO
8	[2-1094]	Co(OH) ₂
9	[16- 154]	Mn ₃ O ₄
10	[26 -1107]	CoOOH

4.3.3 - Análise do Cátodo por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Na figura 4.35 é representado o espectro de energia dispersiva de raios-X (EDX) do material do eletrodo positivo. A relação em massa da análise semi-quantitativa do EDX pode ser vista na tabela 4.20. Nos espectros de EDX da superfície do material detecta-se a presença de potássio e oxigênio provenientes do eletrólito de KOH. A presença de oxigênio também é atribuída aos óxidos e óxidos hidróxidos de Ni e Co. O carbono e o cobalto detectado são usados como aditivos que melhoram as propriedades de condução elétrica nos eletrodo de níquel.

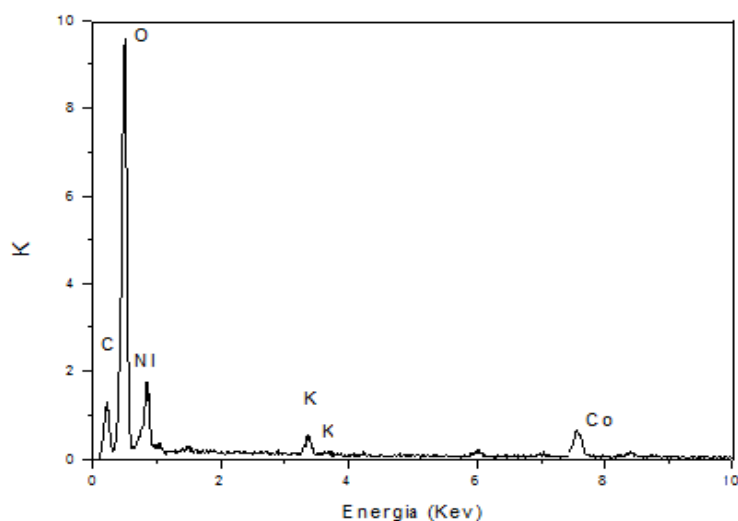


Figura 4.35 - Espectro de energia dispersiva de raios-X (EDX) do material do cátodo da bateria de Ni-MH.

do

Tabela 4.20 - Composição percentual da superfície do material do cátodo da bateria de Ni-MH determinado por EDX.

Elemento Químico	Quantitativo (%m/m)
C	3.900
O	41.200
K	1.921
Co	9.259
Ni	43.720

4.3.4 - Análise do cátodo por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

A concentração dos íons metálicos na solução de dissolução do material do cátodo da bateria de Ni-MH foi determinada por ICP- OES. A relação m/v utilizada na preparação da solução para a análise por ICP-OES foi de 1.0 g do material do cátodo para cada 50 mL de uma solução de ácido nítrico 0.5 mol L^{-1} . Os valores das concentrações destes íons encontram-se na tabela 4.21 onde constata-se uma composição majoritária de níquel, altas concentração de zinco e cobalto, moderada concentração de manganês e traços de cério e lantânio devido à contaminação do eletrodo negativo.

Tabela 4.21 - Composição dos elementos químicos presentes na solução dissolvida do material do cátodo da bateria de Ni-MH analisada por ICP-OES.

Elemento	Concentração [ppm]
Ni	342.1
Co	146.5
Zn	155.5
Mn	26.4
La	0.30
Ce	0.61
Fe	Não detectado

No item seguinte 4.3.5 é apresentada a curva de titulação de 50 mL da solução de dissolução do cátodo com NaOH 1.0 mol L^{-1} . O objetivo da titulação é a verificação das faixas de pH e de condutividade onde ocorrem as formações dos precipitados. A condutividade e o pH da solução foram mensuradas durante toda titulação.

4.3.5 - Curvas de Titulação da solução dissolvida do material do cátodo da Bateria de Ni-MH.

À solução de dissolução do cátodo da bateria de Ni-MH foi adicionado NaOH 1.00 molL^{-1} na velocidade de adição de 0.2 mLmin^{-1} e sob constante agitação. Pode ser observado que inicialmente o pH aumenta gradativamente e a condutividade diminui com o passar do tempo. O aumento do pH é à neutralização dos íons H^+ . A faixa de pH entre 6.8 a 8.5 corresponde a formação dos precipitados de Ni(OH)_2 , Co(OH)_2 , Zn(OH)_2 e Mn(OH)_2

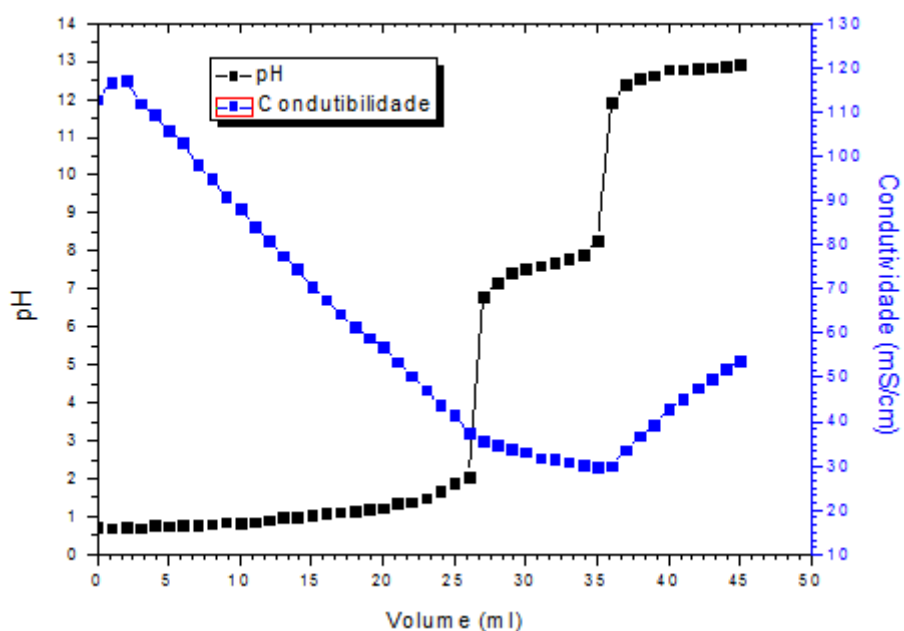


Figura 4.36 - Variação do pH e da condutividade da solução dissolvida do material do cátodo titulada com NaOH 1.00 molL^{-1}

4.3.6 - Caracterização dos Materiais recuperados por precipitação Química

Neste item são descritos os resultados e discussões dos materiais recuperados por precipitação química a partir da solução de dissolução do cátodo da bateria de Ni-exaurida MH.

4.3.6.1 - Análise dos Materiais recuperados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos materiais reciclados do cátodo podem ser vista na figura 4.37. Os materiais recuperados são de coloração verde com tamanho de partícula de aproximadamente 50 μm .

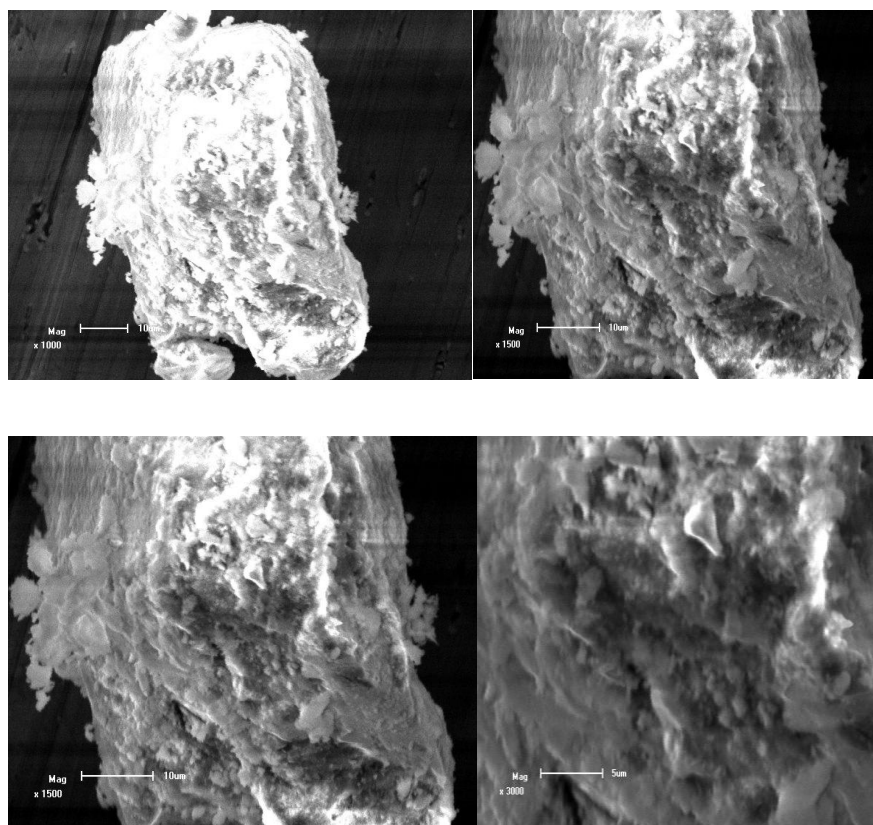


Figura 4.37 - Micrografias dos materiais recuperados do cátodo. Aumento: 1000x e 1500x (Acima) e 2000x e 3000x (Abaixo)

4.3.6.2 - Análise dos Materiais recuperados por Difração de raios-X (DRX).

Na figura 4.38 está representado o difratograma dos materiais reciclado do cátodo da bateria de Ni-MH. O difratograma apresenta picos que comparados com os arquivos JCPDS da tabela 4.22 identificam uma estrutura de célula de empacotamento hexagonal para o β -Ni(OH)₂ e Co(OH)₂ com parâmetros de rede relativamente muito próximos: $a = 3.13 \text{ \AA}$ e $c = 4.61 \text{ \AA}$. A estrutura de empacotamento do Zn(OH)₂ é ortorrômbica com parâmetros de rede: $a = 8.49 \text{ \AA}$, $b = 5.16 \text{ \AA}$, $c = 4.92 \text{ \AA}$. O composto Mn₃O₄ possui um sistema de empacotamento tetragonal com parâmetros de rede: $a = 5.76 \text{ \AA}$ e $c = 9.44 \text{ \AA}$.

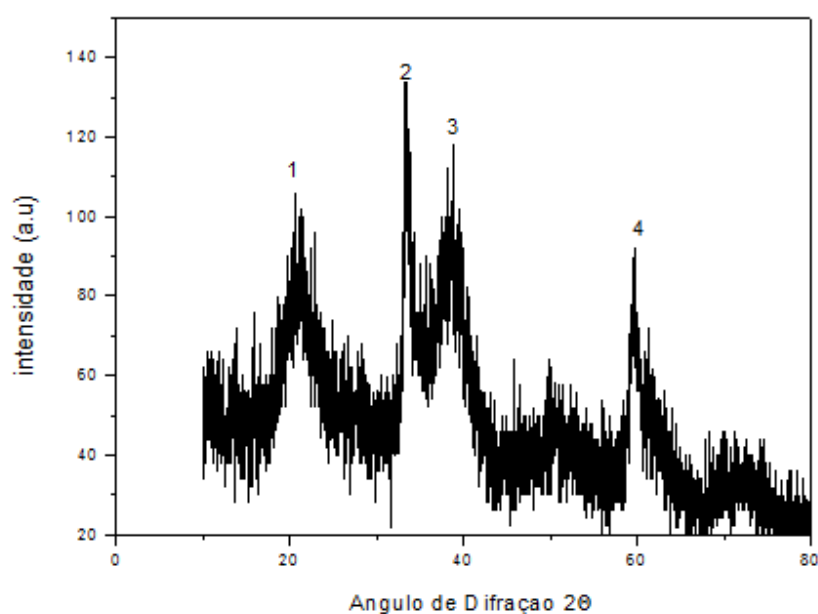


Figura 4.38 - Difratograma de raios-X dos materiais recuperados do cátodo.

Tabela 4.22 - Estruturas cristalinas encontradas no difratograma de raios - X dos materiais recuperados do cátodo.

Picos	Número do arquivo	Estruturas
1	[2 - 1094]	Co(OH) ₂
2	[38 - 385]	Zn(OH) ₂
3	[14 - 117]	Ni(OH) ₂
4	[16 - 154]	Mn ₃ O ₄

4.3.6.3 - Análise dos Materiais recuperados por Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

Na figura 4.39 pode ser visto o espectro de infravermelho dos materiais reciclados. Na tabela 4.23 para melhor visualização são colocadas as atribuições dos estiramentos vibracionais. O estiramento vibracional do grupo OH na estrutura do β -Ni(OH)₂ e Co(OH)₂ é observada na região de número de onda 3646.9 cm⁻¹. Nos números de onda de 1639.9 cm⁻¹ e 3443.3 cm⁻¹ observam-se respectivamente a vibração da deformação angular da água e o estiramento vibracional do grupo hidroxila das águas adsorvidas. Nas regiões de números de ondas de 461.38 cm⁻¹ e 524.92 cm⁻¹ são vistos respectivamente os estiramentos vibracionais da ligação metal-Oxigênio (Co-O, Ni-O, Zn-O e Mn-O). A banda em 1384 cm⁻¹ corresponde aos íons nitratos e carbonatos adsorvidos nos precipitados.

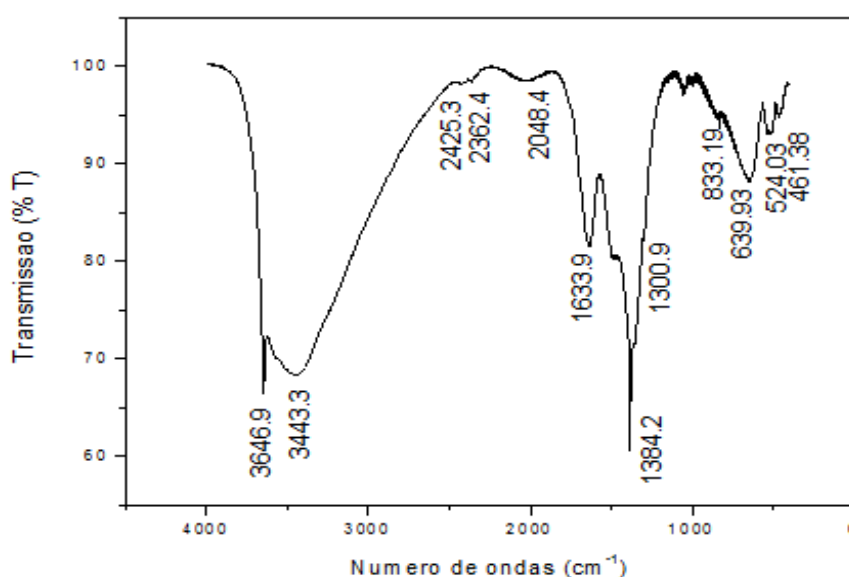


Figura 4.39 - Espectroscopia de infravermelho dos materiais recuperados.

Tabela 4.23 - Resultado do espectro de infravermelho dos materiais recuperados.

Número de ondas	Atribuição
3646.9 cm^{-1}	Estiramento vibracional do grupo OH na estrutura dos hidróxidos
3443.3 cm^{-1}	Estiramento vibracional do grupo hidroxila das águas adsorvidas e intercaladas
2425.3 e 2356 cm^{-1}	CO ₂ presente no ar
2765.1 cm^{-1}	CO ₂ presente no ar
1639.9 cm^{-1}	Deformação angular da água
1384.2 cm^{-1}	Íon nitrato, carbonato
639.93 cm^{-1}	M-O estiramento vibracional
524.92 cm^{-1}	M-O estiramento vibracional
461.38 cm^{-1}	M-O estiramento vibracional

4.3.6.4 - Análise dos Materiais recuperados por Análise Térmica (ATG-DTG)

A curva termogravimétrica mostrada na figura 4.40 demonstra perda de 17.67 % da massa inicial entre as temperaturas de 50 °C e 150 °C atribuída à desidratação por perda das água de adsorção. Em seguida, ocorre perda de mais 14.29 % entre as temperaturas de 150 °C a 365 °C atribuído à eliminação de nitratos e carbonatos adsorvidos no material reciclado. As curvas de perda de massa mostram que, após a desidratação, os compostos anidros passam por um processo de desidroxilação entre as temperaturas de 375 °C a 575 °C que pode ser representada pela equação $X(OH)_2 \rightarrow XO + H_2O$ onde X representa os metais Ni, Co e Zn. Entre as temperaturas 575 °C a 1200 °C verifica-se que o material reciclado é termicamente estável nesta faixa de temperatura.

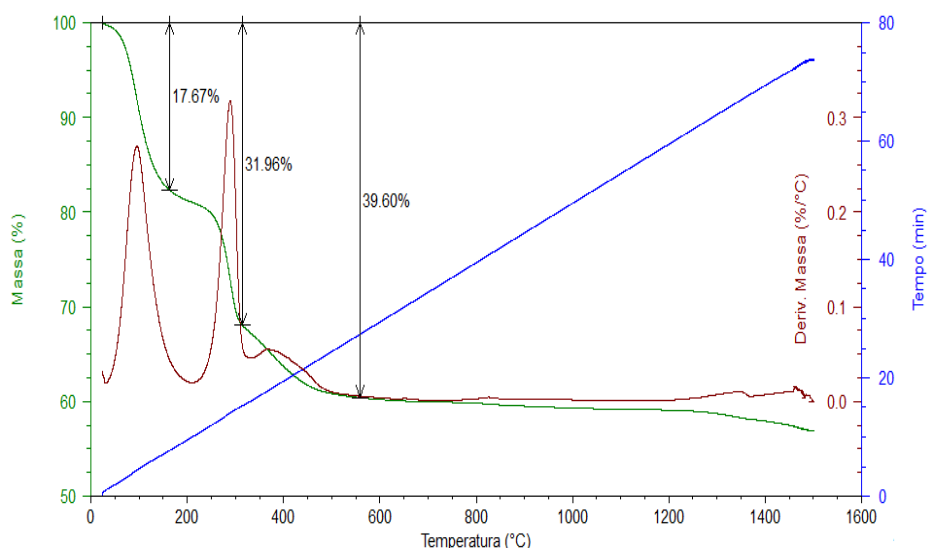


Figura 4.40 - Análise termogravimétrica dos materiais recuperados realizada nas condições: N₂ (100 mLmin⁻¹) à taxa de (10 °C min⁻¹) em cadinho de alumina.

4.3.7 - Recuperação dos materiais por eletrodeposição

Neste capítulo são discutidos os resultados dos estudos eletroquímicos realizados em condições potenciodinâmicas, potenciostáticas e galvanostáticas.

4.3.7.1 - Estudos realizados por voltametria cíclica

Antes de aplicar a técnica de voltametria cíclica no estudo da solução de dissolução do cátodo investigou-se a resposta eletroquímica em solução de NaSO_4 0.1 molL^{-1} . O voltamograma cíclico do eletrodo de alumínio na solução de NaSO_4 0.1 molL^{-1} com velocidade de varredura $v = 1.0 \text{ mV s}^{-1}$ pode ser visto na figura 4.41. No voltamograma cíclico observa-se que ocorre oxidação do substrato a partir de -0.40 V .

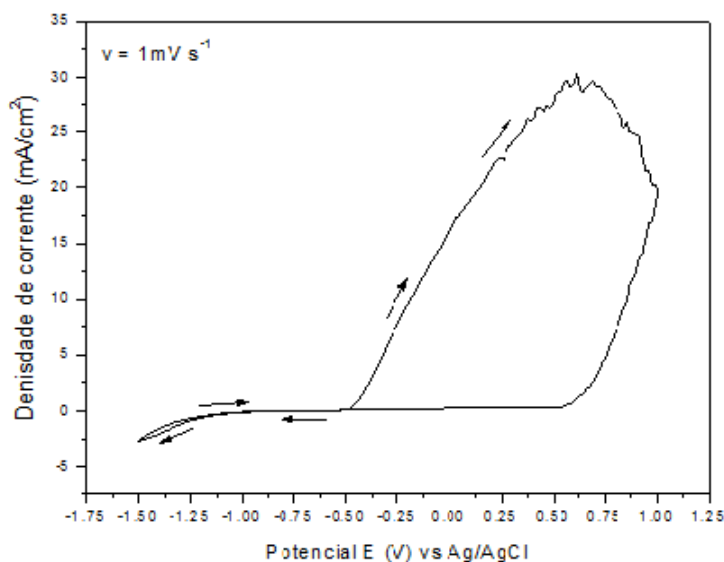


Figura 4.41 - Voltametria cíclica da solução do branco em NaSO_4 0.1 molL^{-1} com velocidade de varredura $V = 1.0 \text{ mV s}^{-1}$.

As voltametrias cíclicas foram realizadas no banho de deposição com velocidade de varreduras de 1.0 mVs^{-1} , 5.0 mVs^{-1} , 10.0 mVs^{-1} , 20.0 mVs^{-1} , 30.0 mVs^{-1} , 40.0 mVs^{-1} e 50.0 mVs^{-1} . Nos voltamogramas cíclicos obtidos com velocidades de 1.0 mVs^{-1} e 5.0 mVs^{-1} (Figura 4.42) observa-se um pico nas regiões catódicas entre -0.96 V e -0.92 V vs Ag/AgCl . Para potenciais mais catódicos que -1.15 V vs Ag/AgCl ocorreu um aumento da densidade de corrente devido à reação de desprendimento de gás Hidrogênio. Seguindo-se para as regiões de potenciais anódicas, observa-se um pico de dissolução dos materiais eletrodepositados a partir do potencial -0.09 V vs Ag/AgCl .

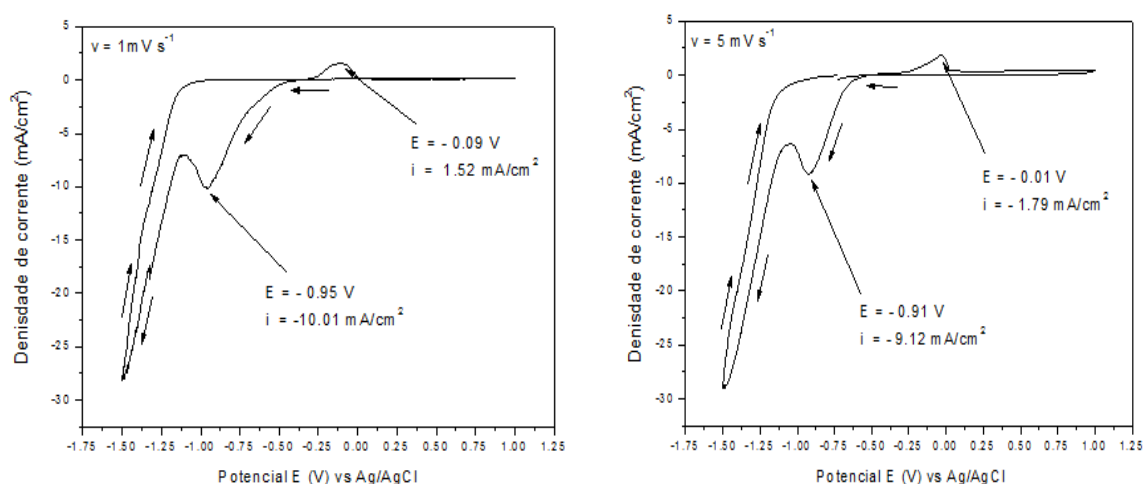


Figura 4.42 - Voltametrias cíclicas da solução de trabalho do cátodo da bateria de Ni-MH com velocidades de varredura $v = 1.0 \text{ mV s}^{-1}$ e $v = 5.0 \text{ mV s}^{-1}$ sobre condições de $\text{pH} = 1.5$, H_3BO_3 0.4 mol L^{-1} , $\text{NH}_4\text{OSO}_2\text{NH}_2$ 0.3 mol L^{-1} e NaSO_4 0.1 mol L^{-1}

Na figura 4.43 estão representadas as voltametrias cíclicas com velocidades de varreduras 10.0 mVs^{-1} , 20.0 mVs^{-1} , 30.0 mVs^{-1} , 40.0 mVs^{-1} e 50.0 mVs^{-1} . Verifica-se nos voltamogramas que os picos de redução e dissolução ocorrem entre as faixas de potenciais citadas anteriormente nos voltamogramas de 1.0 mV/s e 5.0 mV/s (entre -0.92 V e -0.96 V vs Ag/AgCl). A intensidade da densidade de corrente diminui a partir da velocidade de 10 mVs^{-1} e observa-se um patamar onde a corrente permanece constante mesmo o potencial ficando cada vez mais catódico. Assim, neste patamar ocorre a formação e crescimento de filmes de hidróxidos. A formação de filmes de hidróxidos ocorre devido à alcalinização na interface metal/solução provocada pela reação de redução da água.

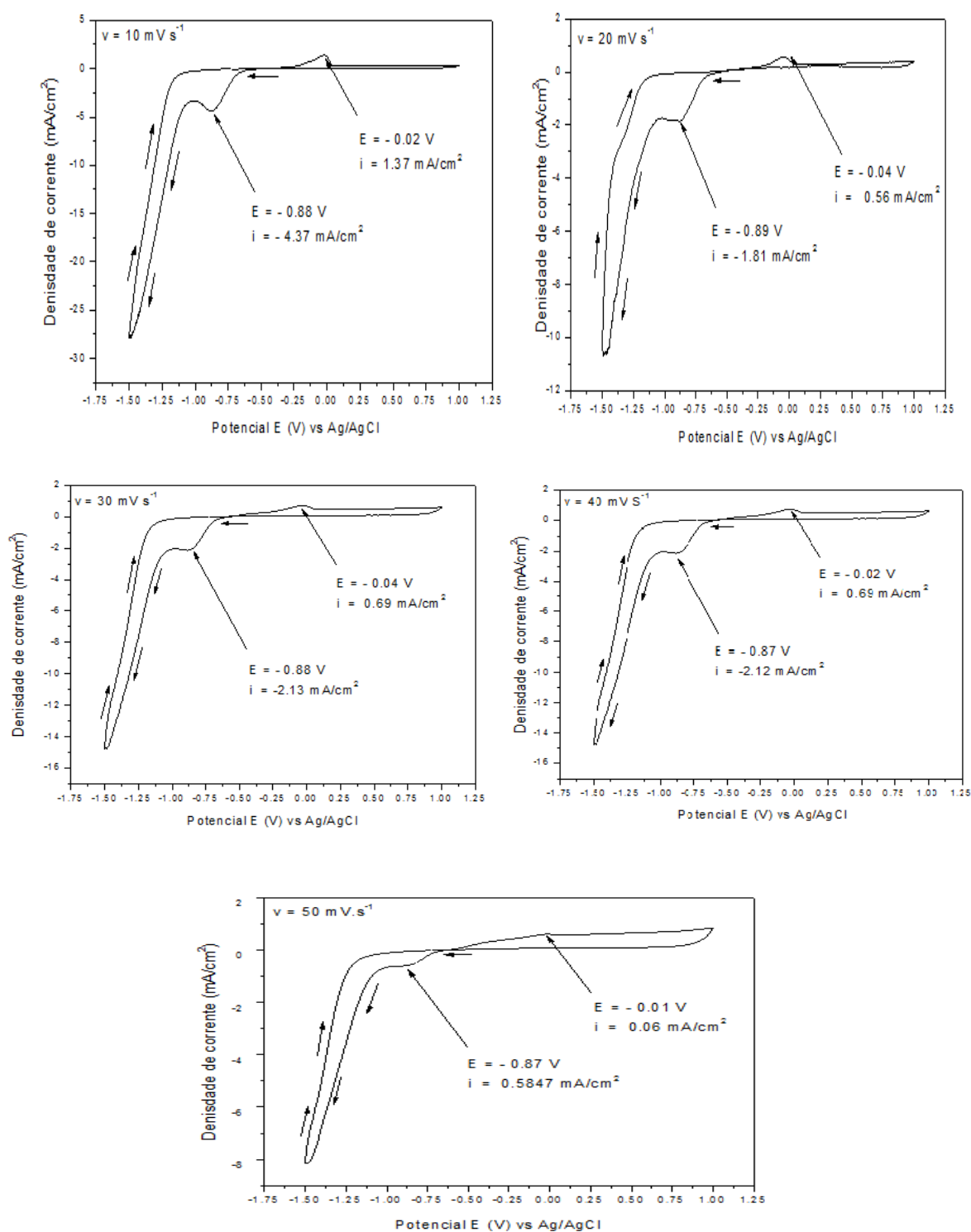


Figura 4.43 - Voltametrias cíclicas da solução de trabalho do cátodo da bateria de Ni-MH com velocidades de varreduras $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$, $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ sobre condições de $\text{pH} = 1.5$, H_3BO_3 0.4 mol L^{-1} , $\text{NH}_4\text{OSO}_2\text{NH}_2$ 0.3 mol L^{-1} e NaSO_4 0.1 mol L^{-1} .

4.3.7.2 - Recuperação e Caracterização dos Eletrodepósitos formados em Condições Potenciostáticas

Na figura 4.44 estão representados os cronoamperogramas obtidos aplicando potencial constante de - 0.9 V, - 1.1 V e - 1.2 V vs Ag/AgCl_(sat) KCl 3.0 molL⁻¹ e densidade de carga fixa de - 90 Ccm⁻². Os valores de potenciais escolhidos para análise eletroquímica correspondem aos potenciais de pico, do patamar e onde ocorre grande aumento da densidade de corrente devido à reação de desprendimento de hidrogênio. De uma maneira geral, os cronoamperogramas apresentam três regiões bem definidas:

- A) A primeira, nos estágios iniciais da polarização onde verifica-se um transiente de corrente atribuído ao crescimento dos primeiros sítios de nucleação. A nucleação ocorre na interface metal-solução.
- B) No segundo estágio, ocorre o crescimento dos eletrodepósitos.
- C) No terceiro estágio, a estabilização da densidade de corrente é observada nos instantes finais do processo de eletrodeposição atingindo o controle por difusão.

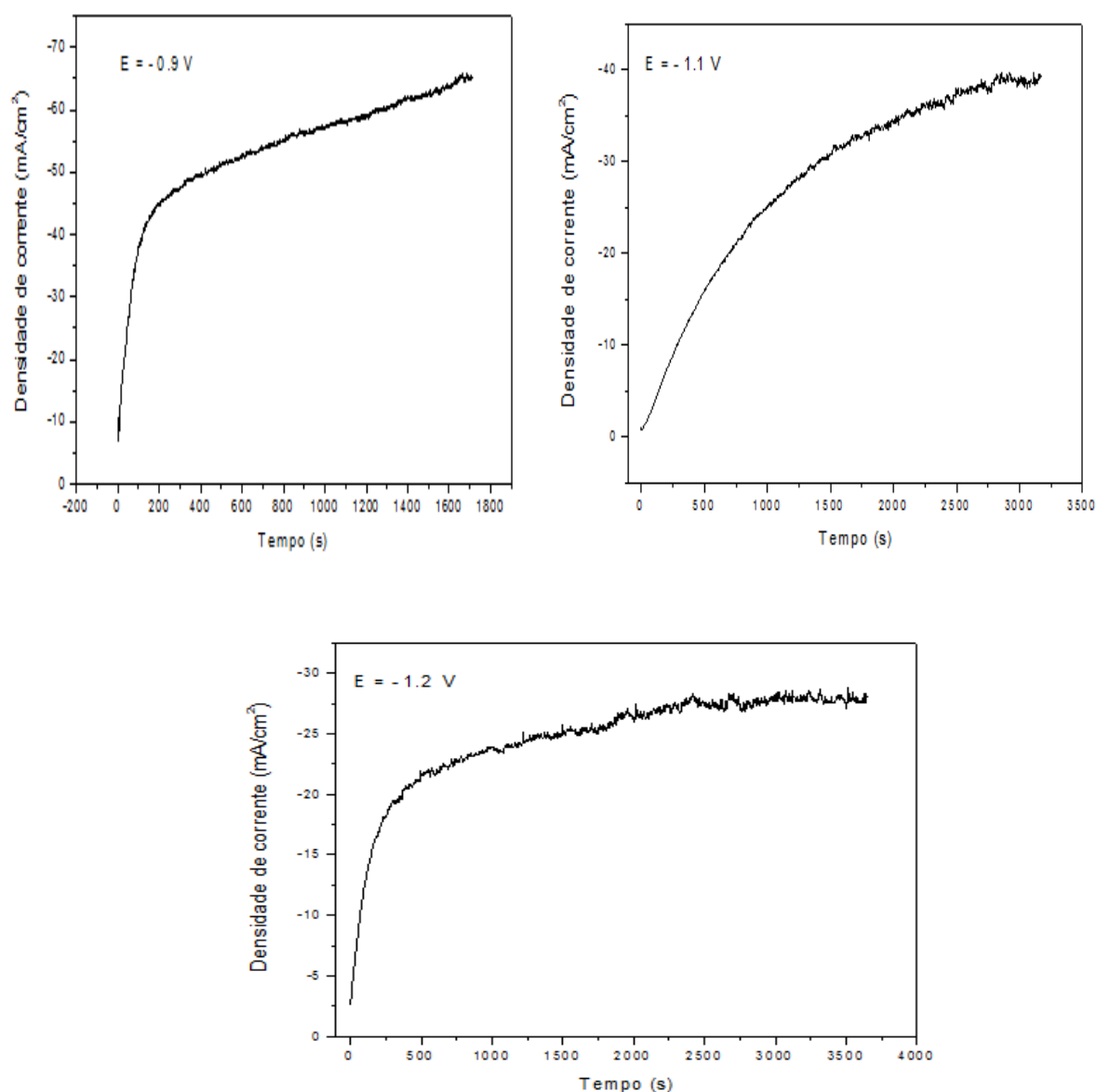


Figura 4.44 - Cronoamperogramas obtidos a potenciais constantes de - 0.9 V, - 1.1 V, - 1.2 V e densidade de carga - 90 C/cm² sobre condições de pH = 1.5, H₃BO₃ 0.4 mol l⁻¹, NH₄OSO₂NH₂ 0.3 mol l⁻¹ e NaSO₄ 0.1 mol l⁻¹

As concentrações dos metais Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺ e Mn²⁺ eletrodepositados aplicando potencial constante de - 0.9 V, -1.1 V, e -1.2 V vs Ag/AgCl e densidade de carga fixa de - 90.0 Ccm⁻² foram determinadas com auxílio da técnica de ICP-OES, cujos resultados podem serem visualizados na tabela 4.24. Os eletrodepósitos contem níquel em maior proporção e independente do potencial aplicado. A concentração de cobalto é em média quinze vezes menor que a de níquel, manganês possui a menor concentração e zinco não foi detectado. Mesmo considerando que o sistema não está nas condições de equilíbrio fez-se o cálculo dos potenciais teóricos através da equação de Nernst com as

concentrações dos íons metálicos da solução de dissolução do cátodo da bateria. Os potenciais de redução dos íons não complexados de Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl são respectivamente iguais a: - 0.54 V, - 0.57 V, - 1.06 V e - 1.60 V. De acordo com os cálculos dos potenciais teóricos, os íons Ni^{2+} e Co^{2+} tenderiam a eletrodepositar primeiro, uma vez que, seus potenciais são menos catódicos, e Zn^{2+} deveria eletrodepositar antes que o Mn^{2+} . A deposição majoritária de íons níquel está relacionada à composição do banho de eletrodeposição que contém ácido bórico 0.4 molL^{-1} e sulfamato de amônio 0.3 molL^{-1} . Banhos de sulfamato contendo ácido bórico tem alta velocidade de deposição de níquel e formam depósitos espessos e com menos tensão interna (Tsuru et al, 2002). Outro fator importante é que a reação de desprendimento de hidrogênio ocorrendo em paralelo à redução dos íons metálicos provoca alcalinização na interface metal-solução. Como consequência, há possibilidade da formação de hidróxidos de níquel, cobalto, zinco e manganês sobre os eletrodos. O íon níquel está formando complexo estável com o ânion sulfamato. A formação de complexos retarda a precipitação do hidróxido de níquel. O zinco dependendo do pH na interface metal-solução pode formar complexos solúveis, tais como: o $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ que não sofre redução na faixa de potencial investigado. Por isso, não foi detectada a presença de zinco nos eletrodepósitos formados. A presença de manganês nos depósitos deve-se a precipitação de hidróxido de manganês. Na tabela 4.25 pode ser visto que a maior eficiência de carga obtida utilizando a lei de Faraday é de 83.7 % para os depósitos formados com a aplicação de potencial constante de -1.1 V vs Ag/AgCl e densidade de carga fixa de - 90 Ccm^2 .

Tabela 4.24 - Concentrações dos metais Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} eletrodepositados a potencial constante de - 0.9 V, - 1.1 V, e - 1.2 V e densidade de carga fixa de - 90 Ccm^{-2}

Elemento	Massa depositada E= - 0.9 V (mgL^{-1})	Massa depositada E= - 1.1 V (mgL^{-1})	Massa depositada E= - 1.2 V (mgL^{-1})
Ni	6.922	10.57	5.173
Co	0.361	0.715	0.367
Mn	0.002	0.123	0.018
Zn	Não detectado	Não detectado	Não detectado

Tabela 4.25 - Eficiência de carga para os depósitos formados com a aplicação de potencial constante de - 0.9 V, - 1.0 V e - 1.1 V e densidade de carga fixa de - 90 Ccm^{-2} .

Elemento	Carga depositada E= - 0.9 V (Ccm^{-2})	Carga depositada E= -1.1 V (Ccm^{-2})	Carga depositada E= -1.2 V (Ccm^{-2})
Ni	45.6	69.8	34.0
Co	3.64	4.68	2.40
Mn	0.0141	0.86	0.127
Zn	Não detectado	Não detectado	Não detectado
Eficiência de carga (%)	54.7	83.7	40.6

Carga teórica $q = 90 (\text{Ccm}^{-2})$ C, $A = 0.5 \text{ cm}^2$, Volume = 1.0 L

Para complementar a caracterização foram feitas as micrografias dos eletrodepósitos. Na figura 4.45, para efeito de comparação, é mostrada a micrografia do substrato de alumínio sem os materiais eletrodepositados,.

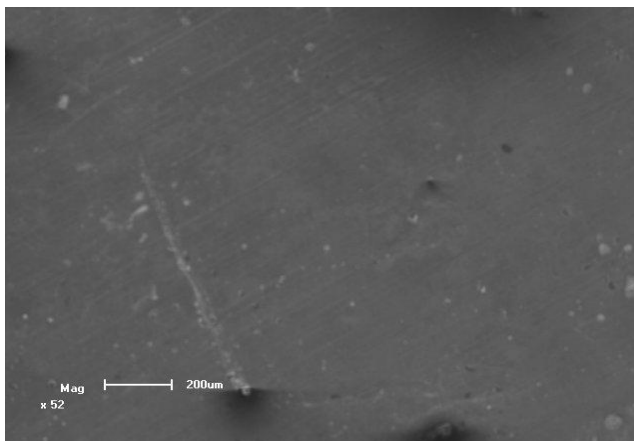
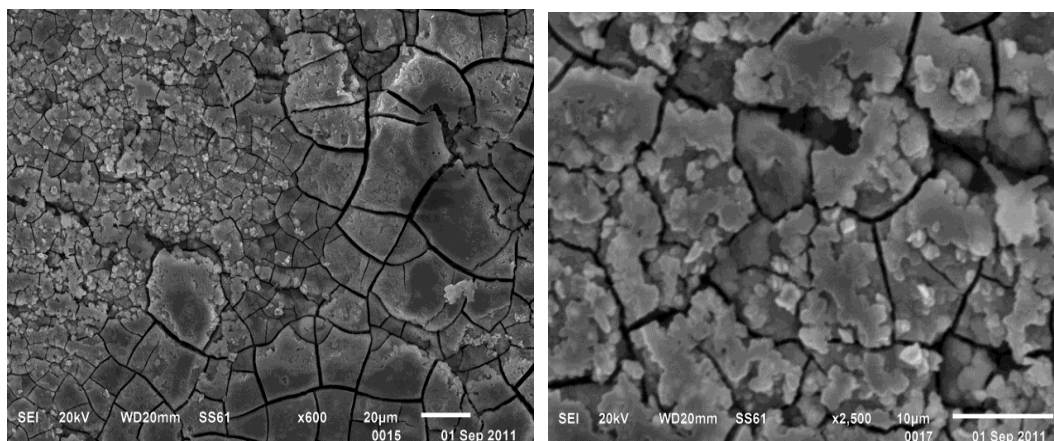
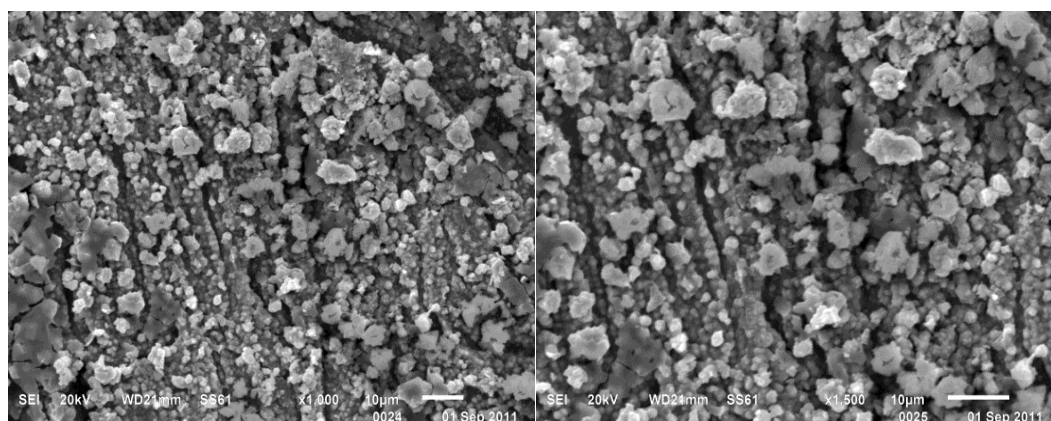


Figura 4.45 - Micrografia do substrato de Alumínio. Aumento: 52x

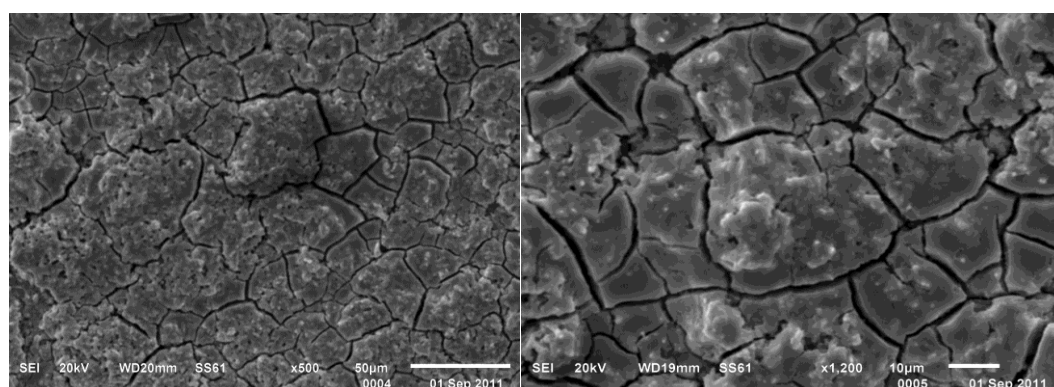
Na figura 4.46 observam-se as micrografias das superfícies dos eletrodepósitos obtidos a potencial constante de - 0.9 V, - 1.1 V e -1.2 V vs Ag/AgCl e com densidade de carga fixa de - 90 Ccm⁻². Pode ser vista com melhor nitidez que os eletrodepósitos formados com aplicação de E = - 1.1 V são mais homogêneos e apresentam menos trincas.



(A)



(B)



(C)

Figura 4.46 - Micrografia do eletrodeposito obtido a potencial constante de: A) - 0.9 V, B) - 1.1 V e C) - 1.2 V e densidade de carga fixa - 90 Ccm². Aumento: 600x e 2500x (Acima), 1000x e 1500x (Meio) 500x e 1200x (Abaixo)

Os difratogramas dos eletrodepósitos obtidos em potenciais de - 0.9 V, - 1.1 V e - 1.2 V foram comparados entre si. Os picos são observados nos mesmos ângulos de difração 2θ , indicando serem as estruturas cristalográficas similares. Os difratogramas (figura 4.47) dos materiais eletrodepositados apresentam picos que comparados com o banco de dados JCPDS das tabelas 4.26 e 4.27 indentificam uma estrutura de célula de empacotamento tetragonal para o Mn_3O_4 com parâmetros de rede $a = 5.76 \text{ \AA}$ e $c = 9.44 \text{ \AA}$. A estrutura do Ni e do CoO é cúbica com parâmetros de redes respectivamente: $a = 3.54 \text{ \AA}$ e $a = 4.22 \text{ \AA}$. A estrutura do $\text{Co}(\text{OH})_2$ e do Co é hexagonal com parâmetros de rede respectivamente: $a = 3.19 \text{ \AA}$ e $c = 4.66 \text{ \AA}$ e $a = 2.50 \text{ \AA}$ e $c = 4.06 \text{ \AA}$.

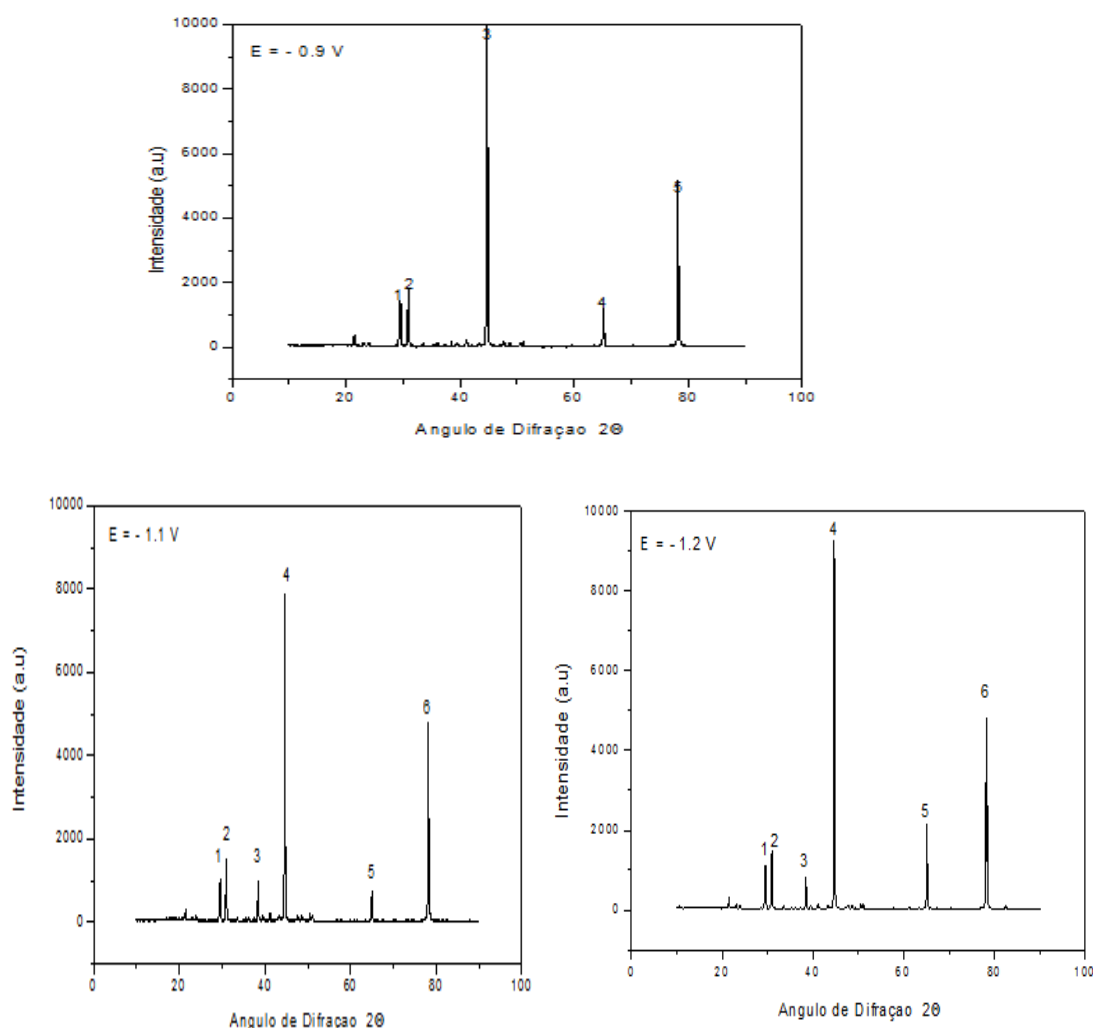


Figura 4.47 - Difratogramas de raios - X dos materiais eletrodepositados obtidos a potenciais constante de -0.9 V, - 1.1 V ou - 1.2 V vs Ag/AgCl e densidade de carga fixa de - 90 Ccm^{-2} .

Tabela 4.26 - Estruturas cristalinas no difratograma de raios - X dos materiais eletrodepositados obtidos a potencial constante de - 0.9 V e densidade carga fixa de - 90 Ccm^{-2} .

Pico	Número do arquivo	Estruturas
1	[02-1094]	Co(OH) ₂
2	[16-154]	Mn ₃ O ₄
3	[01-1258]	Ni
3	[05-0727]	Co
4	[02-1217]	CoO
5	[05-0727]	Co

Tabela 4.27 - Estruturas cristalinas encontradas nos difratogramas de raios - X dos materiais eletrodepositados obtidos a potencial constante de - 1.1 V e - 1.2 V com densidade de carga fixa de - 90 Ccm⁻².

Pico	Número do arquivo	Estruturas
1	[16-154]	Co(OH) ₂
2	[16-154]	Mn ₃ O ₄
3	[14-117]	Ni(OH) ₂
4	[01-1258]	Ni
4	[05-0727]	Co
5	[02-1217]	CoO
6	[10-188]	Co

4.3.7.3 - Oxidação dos Materiais Obtidos por Condições Potenciostáticas

A técnica de voltametria linear foi utilizada para investigar o processo de oxidação dos materiais eletrodepositados com a aplicação de potencial constante igual a - 0.9 V, - 1.1 V e - 1.2 V vs Ag/AgCl e com densidade de carga fixa de - 90 Ccm⁻². As voltametrias foram feitas em uma solução de Na₂SO₄ 0.5 molL⁻¹ para evitar a dissolução química dos eletrodepósitos. As varreduras dos potenciais eram iniciadas a partir do potencial de circuito aberto varrendo até a região anódica de 1.5 V, com velocidade de varredura igual a 5.0 mVs⁻¹. Na figura 4.48 são representados os voltamogramas no processo de oxidação dos materiais eletrodepositados. Observa-se na figura 4.48A apenas um potencial de pico anódico em 0.24 V denominado de pico I e atribuído a dissolução de níquel e cobalto. O cálculo da área abaixo da curva do gráfico resultou na densidade de carga de 4.86 Ccm⁻². A análise da área calculada pela integral sob a curva demonstra que apenas uma parte da carga aplicada foi utilizada para a eletrodissolução dos

materiais. A figura 4.48B representa o voltamograma do processo de eletrodissolução dos materiais eletrodepositados a potencial constante de - 1.1 V. Observa-se a existência de dois picos anódicos. Freitas e colaboradores (Freitas et al, 2008) constataram por estudos com microbalança de cristal de quartzo que a redução de cobalto em pH ácido ocorre com a formação de íons de hidrogênio adsorvidos (CoH^+). O pico anódico II que ocorre em potencial de - 0.37 V é atribuído ao desprendimento de hidrogênio adsorvidos no cobalto. O pico I em potencial de 0.33 V é atribuído a oxidação de níquel e cobalto. O cálculo da área absoluta abaixo da curva do gráfico resultou na densidade de carga de 19.22 Ccm^2 . A figura 4.48C representa o voltamograma do processo de oxidação dos materiais eletrodepositados obtidos a potencial constante de - 1.2 V. Observa-se um ombro entre - 0.4 V até 0.0 V a eliminação de íons de hidrogênio adsorvidos no cobalto e um pico em 0.25 V devido à dissolução de níquel e cobalto. A partir do potencial 0.64 V ocorreu um aumento na densidade de corrente que variou de 31.54 mAcm^{-2} para aproximadamente 130 mAcm^{-2} . A densidade de carga de 48.23 Ccm^2 corresponde a oxidação dos compostos de cobalto, de níquel e a oxidação da água e, conseqüentemente, desprendimento do gás oxigênio. Dois fatos devem ser destacados nos resultados obtidos por voltametria. A densidade de carga anódica aumenta a medida que o potencial de formação dos depósitos torna-se mais catódico. A carga do segundo pico aumenta com a definição do pico anódico II. Portanto, o processo anódico que ocorre no pico I está relacionado com a existência do pico II. Baseados nos resultados eletroquímicos pode ser proposto o mecanismo:

No pico anódico I (figura 4.48A) ocorre a dissolução de níquel e cobalto

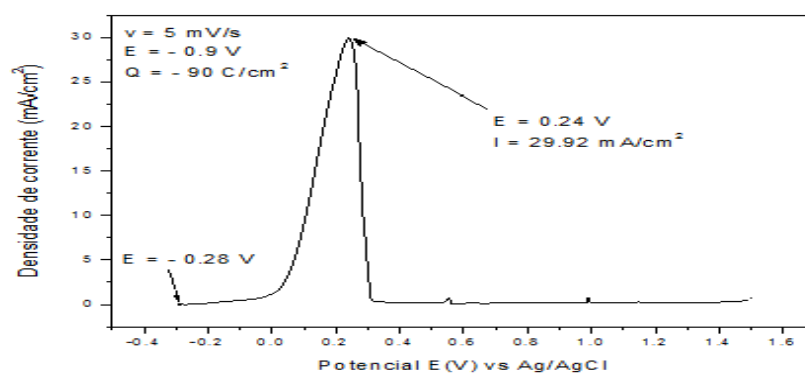


- i. No pico anódico II (figura 4.48B) ocorre a eliminação dos íons de hidrogênio adsorvidos que provocam um aumento na acidez na interface filme- solução, como descrito na equação.

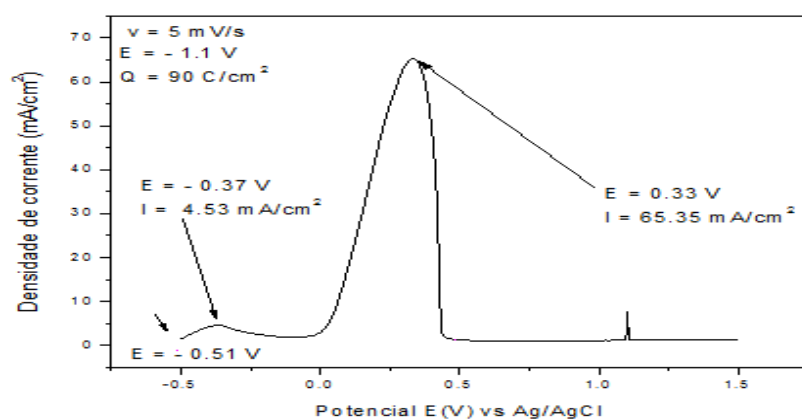


- ii. O aumento da acidez na interface filme solução facilita a dissolução do níquel e cobalto. Nesse caso, verifica-se um aumento da densidade de carga do pico I da figura 4.48B quando comparado ao da figura 4.48A.

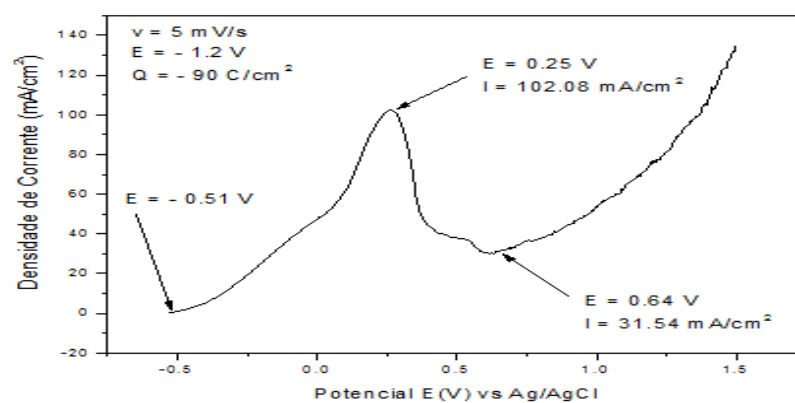
As reações descritas pelas equações 12, 13 e 14 podem ocorrer simultaneamente, como observado no figura 4.48C onde o primeiro pico não é definido e após o segundo pico ocorre aumento brusco da densidade de corrente devido à oxidação da água.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.48 - Eletrodissolução dos materiais eletrodepositados obtidos em potencial: (a) -0.9 V, (b) -1.0 V, (c) -1.2 V e densidade de carga fixa de -90 Ccm^{-2} em solução de NaSO_4 0.5 molL^{-1} .

4.3.7.4 - Recuperação e caracterização dos eletrodepositos formados em Condições Galvonostáticas

O estudo galvonostático foi investigado com a aplicação da densidade de corrente de -10.0 mAcm^{-2} e densidade de carga fixa de -45.0 Ccm^{-2} . O eletrodepósito foi caracterizado por difratometria de raios-X (DRX), microscopia de varredura (MEV) e espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Na figura 4.49 pode ser visto o cronopotenciograma. O processo de formação dos depósitos pode ser dividido em várias etapas principais: (A) formação dos núcleos de crescimento (nucleação), (B) o crescimento do depósito a partir de tais núcleos. Observa-se que na região de nucleação (região A) o sobrepotencial do eletrodo de trabalho se torna mais negativo, implicando num pico de potencial máximo. Em seguida, observa-se que o potencial do eletrodo varia com o tempo (região B), tendendo a um valor estacionário.

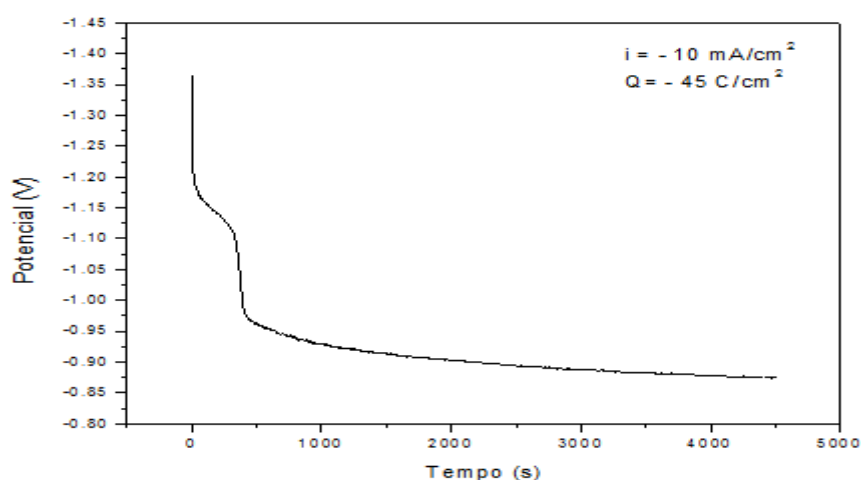


Figura 4.49 - Cronopotenciograma para densidade de corrente -10 mA cm^{-2} e densidade de carga -45 Ccm^{-2} sobre condições de $\text{pH} = 1.5$, H_3BO_3 0.4 molL^{-1} , $\text{NH}_4\text{OSO}_2\text{NH}_2$ 0.3 molL^{-1} e NaSO_4 0.1 molL^{-1} .

A concentração dos íons metálicos dos materiais eletrodepositados a densidade de corrente de -10.0 mAcm^{-2} com a densidade carga fixa de -45.0 Ccm^{-2} foi analisado por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os resultados podem ser vistos na tabela 4.28. Em condições galvanostáticas também ocorre maior deposição de níquel e ausência de zinco, como discutido no item 4.3.7.2.

Tabela 4.28 Composição dos materiais eletrodepositados a densidade de corrente de -10 mAcm^{-2} e densidade carga fixa de -45 Ccm^{-2} analisados por ICP-OES.

Elemento Químico	Concentração [ppm]
Ni	4.164
Co	0.148
Mn	0.049
Zn	Não detectado

Para investigar a morfologia dos materiais foram feitas micrografias para os eletrodepósitos obtidos a densidade de corrente constante de -10 mAcm^{-2} com densidade de carga fixa de -45 Ccm^{-2} . Na figura 4.50 é mostrada a micrografia do substrato de alumínio com aumento de 50x sem os materiais eletrodepositados, para efeito de comparação.

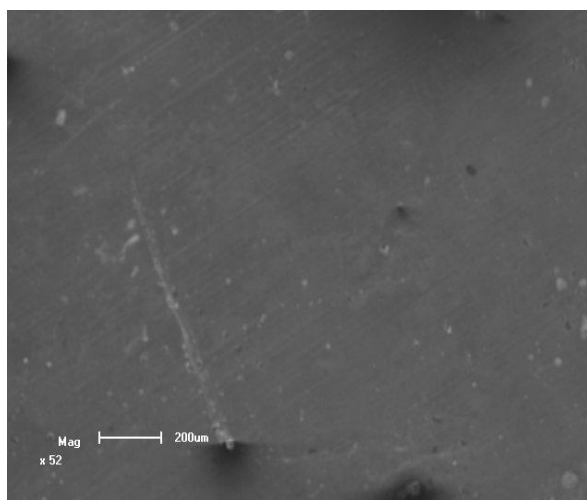


Figura 5.50 - Micrografia do substrato de Alumínio (branco). Aumento: 52x

Na figura 5.51 observa-se nas micrografias dos eletrodepósitos que existem rachaduras ou trincas.

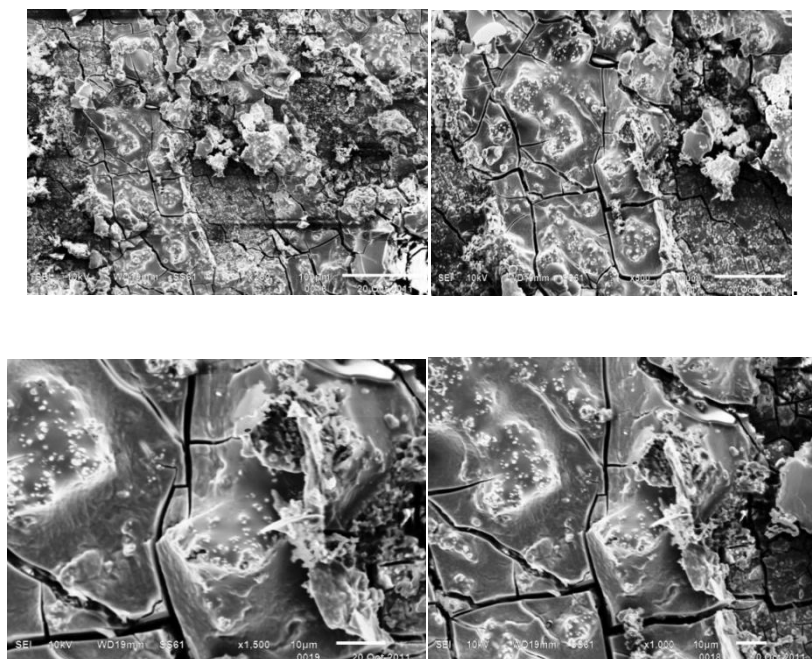


Figura 5.51 - Micrografias dos eletrodepósitos obtidos a densidade de corrente constante de -10 mAcm^{-2} e densidade de carga fixa -45 Ccm^{-2} . Aumento: 250x e 500x (Acima) e 1000x e 1500x (Abaixo)

O difratograma (figura 5.52 e tabela 4.29) dos materiais eletrodepositados apresenta picos que correspondem à estrutura de célula de empacotamento tetragonal para o Mn_3O_4 com parâmetros de rede: $a = 5.76 \text{ \AA}$ e $c = 9.44 \text{ \AA}$. A estrutura do Ni e do CoO é cúbica com parâmetros de rede respectivamente: $a = 3.54 \text{ \AA}$ e $a = 4.22 \text{ \AA}$. A estrutura do Co(OH)_2 e do Co é hexagonal com parâmetros de rede respectivamente: $a = 3.19 \text{ \AA}$ e $c = 4.66 \text{ \AA}$ e $a = 2.50 \text{ \AA}$ e $c = 4.06 \text{ \AA}$.

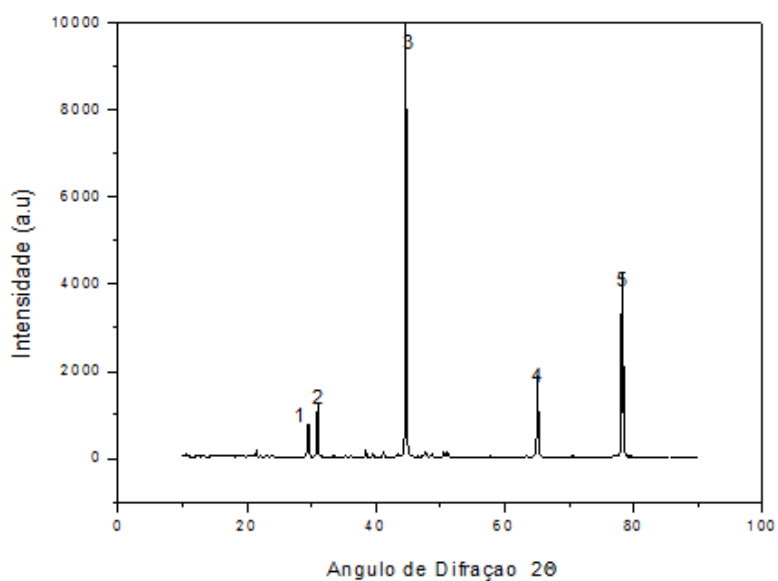


Figura 4.52 - Difratoograma de raios-X do material eletrodepositado obtido a densidade de corrente - 10 mAcm^{-2} e densidade de carga fixa de - 45 Ccm^{-2} .

Tabela 4.29 - Estruturas cristalinas encontradas no difratograma de raios - X do eletrodeposito obtido a densidade de corrente - 10 mAcm^{-2} e densidade de carga fixa de - 45 Ccm^{-2} .

Pico	Número do arquivo	Estruturas
1	[02-1094]	Co(OH)_2
2	[16-154]	Mn_3O_4
3	[01-1258]	Ni
3	[05-0727]	Co
4	[02-1217]	CoO
5	[05-0727]	Co

5. CONCLUSÕES.

5.1 - Eletrodo Negativo

As micrografias do separador da bateria de Ni-MH mostram que o material possui uma aspecto fibroso. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) do coletor de corrente indica que esta grade é constituída de macroporos com diâmetros maiores que 500 μm . A caracterização por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) confirmou que a composição do coletor de corrente é uma liga de Ni-Fe. O difratograma de raios-X (DRX) do eletrodo negativo apresenta picos da estrutura de célula de empacotamento hexagonal de composição LaNi_5 . Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do eletrodo negativo da bateria de Ni-MH observa-se nas micrografias rachaduras devido a fragilidade do material. O ânodo da bateria foi dissolvido e analisado por ICP-OES apresentando a seguinte composição: Ni (190 ppm), Co (302.6 ppm), Zn (1.1 ppm), Fe (84.6 ppm), La (22.1 ppm) e Ce (138.8 ppm).

5.2 - Eletrodo positivo

O material do cátodo da bateria de Ni-MH é composto por $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, Co(OH)_2 e CoOOH , ZnO e Mn_3O_4 . A microscopia eletrônica de varredura (MEV) do material do cátodo da bateria de Ni-MH detecta rachaduras devido as sucessivas ciclagens durante o tempo de vida útil do eletrodo. O resultado da espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) do material do eletrodo positivo detectou que a relação m/m dos elementos é Ni (342.1 ppm), Co (146.5 ppm), Fe (0 ppm), Mn (26.4 ppm), Zn (155.5 ppm), La (0.301 ppm), Ce (0.61 ppm).

5.3 - Material recuperado a partir do eletrodo negativo

Os materiais reciclados por precipitação em $\text{pH} = 1.5$ são constituídos por sais duplos de sulfatos de lantânio e de cério hidratados. As estruturas são hexagonais determinada por MEV. O espectro de absorção na região do infravermelho (FT-IR) dos materiais recuperados das terras raras indicam a presença de sulfato e a existência de águas de cristalização coordenada aos metais terras raras. O resultado da análise termogravimétrica (ATG) indica a perda de 5.093 % da massa para as águas de desidratações do sais duplos de sulfatos das terras raras hidratados. A curva (ATG)

mostram que, após a desidratação, os compostos anidros apresentam uma estabilidade térmica entre 400 °C - 800 °C. O resultado da espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) detectou La, Ce e apenas traços de Mn foi detectado como elemento contaminante.

Os materiais reciclado por precipitação em pH = 9.0 do ânodo da bateria de Ni-MH correspondem ao β -Ni(OH)₂, Co(OH)₂. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais reciclados β -Ni(OH)₂ e Co(OH)₂ mostra que o tamanho das partículas está entre 20 µm a 50 µm. A análise termogravimétrica (ATG) indica a perda de 10.11 % entre as temperaturas de 50 °C e 120 °C atribuído à águas de adsorção. A curva de análise termogravimétrica (ATG) mostrou que, após a desidratação, os compostos anidros passam por um processo de desidroxilação entre as temperaturas de 650 °C a 850 °C.

De acordo com difração de raios-X, os compostos do Fe são constituídos por Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, FeO, Fe₂O₃.H₂O. A análise termogravimétrica (ATG) mostra que há perda simultânea de águas de absorção e cristalização ocorre até a temperatura de 340 °C. O processo de desidroxilação ocorre entre as temperatura de 370 °C a 750 °C. Entre as temperaturas de 800 °C e 1200 não ocorre perda de massa.

Os compostos de Mn são constituídos pelas seguintes estruturas Mn₃O₄ e MnO(OH)₂. O resultado da espectroscopia de infravermelho (FT-IR) dos compostos de Mn demonstra que o estiramento do grupo hidroxila na estrutura do óxido hidróxido de manganês III ocorre na região de número de onda de 3443 cm⁻¹. As regiões de números de onda de 730.3 cm⁻¹, 621.9 cm⁻¹ e 561.9 cm⁻¹ são atribuições do estiramento vibracional da ligação metal - oxigênio Mn-O. O resultado da análise termogravimétrica (ATG) indica a perda de 20.05 % de massa entre as temperaturas de 50 °C e 150 °C para a desidratação dos óxidos hidróxidos de manganês com águas de absorção, seguido por uma perda de entre as temperatura de 220 °C a 310 °C devido a eliminação de impurezas. O processo de desidroxilação ocorreu na temperatura 900 °C.

O difratograma de raios-X (DRX) dos materiais sintetizados a partir dos hidróxidos de cobalto e de níquel reciclados é consoante com o as seguintes estruturas LiCoO₂, Li₂NiO₂ e CoO. A microscopia eletrônica de varredura dos compostos sintetizados demonstra que o tamanho das partículas varia entre 20 e 100 µm.

5.3 - Material recuperado a partir do eletrodo positivo

5.3.1 - Material recuperado por precipitação

A microscopia eletrônica varredura (MEV) dos materiais recuperados do cátodo indica que o tamanho das partículas variou até 50 μm . Por espectroscopia de infravermelho (FT-IR) dos materiais detectou a presença de nitrato e carbonato como impurezas. A análise termogravimétrica (ATG) mostra a perda de massa de cerca de 17.67 % entre as temperaturas de 50 °C e 150 °C para a desidratação dos hidróxidos de níquel II de cobalto II. A curva ATG mostram que, após a desidratação, os compostos anidros passam por um processo de desidroxilação entre as temperatura de 375 °C a 575 °C.

5.3.2 - Material recuperado por eletrodeposição

Nas voltametrias cíclicas com velocidades de 1 mV/s e 5 mV/s realizadas na solução de trabalho observa-se um pico nos voltamogramas nas regiões catódicas entre - 0.96 V e - 0.92 V vs Ag/AgCl. A intensidade da densidade de corrente diminui a partir da velocidade de 10 mVs⁻¹ devido à formação e crescimento de filmes de hidróxidos.

De uma maneira geral, os cronoamperogramas obtidos a potencial constante de - 0.9 V, - 1.1 V e - 1.2 V vs Ag/AgCl_(sat) KCl 3.0 molL⁻¹ apresentam três regiões bem definidas: Nucleação, crescimento e nos instantes finais do processo de eletrodeposição atingindo o controle por difusão. As concentrações dos metais Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺ e Mn²⁺ eletrodepositados aplicando potencial constante de - 0.9 V, - 1.1 V, e - 1.2 V e vs Ag/AgCl e densidade de carga fixa de - 90.0 Ccm⁻² foram determinadas com auxílio da técnica de ICP-OES. A deposição majoritária de íons níquel está relacionada à composição do banho de eletrodeposição que contém ácido bórico 0.4 molL⁻¹ e sulfamato de amônio 0.3 molL⁻¹. A maior eficiência de carga obtida é de 83.7 % para os depósitos formados com a aplicação de potencial constante de - 1.1 V vs Ag/AgCl e densidade de carga fixa de - 90 Ccm⁻². Os materiais eletrodepositados possuem a composição: Co, Ni, CoO, Co(OH)₂, e Mn₃O₄. Observa-se que no processo de eletrodissolução do eletrodepositado obtido a potencial constante de - 0.9 V apenas um potencial de pico anódico em 0.24 V atribuído a dissolução de níquel e cobalto. No processo de eletrodissolução dos materiais eletrodepositos a potencial constante de - 1.1 V e -1.2 V observa-se a existência de dois

picos anódicos. O pico anódico II ocorre em potencial de - 0.37 V atribuído a eliminação de hidrogênio adsorvidos no cobalto. O pico I em potencial de 0.33 V é atribuído a oxidação de níquel e cobalto.

O processo da formação do eletrodepósito foi realizado em condições galvaostáticas com densidade de corrente constante de - 10 mAcm⁻² e densidade de carga fixa de - 45 Ccm⁻². As micrografias do eletrodepósito contém rachaduras ou trincas devido a redução dos íons H⁺ com o desprendimento de hidrogênio na superfície do substrato. O difratograma de raios-X detecta Mn₃O₄, Ni, CoO, Co(OH)₂ e Co. O resultado do ICP-OES do material eletrodepositado por condições galvonostática contém níquel em maior proporção. A concentração de cobalto é em média quinze vezes menor que a de níquel, manganês possui a menor concentração e zinco não foi detectado.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. AFONSO, J.C.; VALVERDE, M.I.; BARANDAS, B.G.M. Recuperação de cádmio de baterias níquel - cádmio via extração seletiva com tributilfosfato (TBP), *Quim Nova*, v. 30, p. 712 - 717, 2007.
2. ALFANTAZI, A.M.; HUANG, J.H.; KARGL, C. Electrical conductivity and density of $\text{CoSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ solutions in the range of modern cobalt electrowinning electrolytes, *Minerals Engineering*, v.16, p. 529 - 535, 2003.
3. BARBOSA, J.F.; ARAUJO, G.N.F.; GOMES, A. **Estudo sobre o impacto de materiais de telefone celular no meio ambiente.** Monografia. Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1999, 35 p.
4. BERTUOL, D.A.; BERNARDES, A.M.; TENÓRIO, J.A. Spent Ni-MH batteries -The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals, *J. Power Sources*, v.193, p. 914 - 923, 2009.
5. BING, L.; HUATANG, Y.; YUNSHI, Z.; ZUOXIANG, Z.; DEYING, S. Cyclic voltammetric studies of stabilized α -Nickel hydroxide electrode, *J. of Power Sources*, v. 79, p.277 - 280, 1999.
6. BERNARDES, A.M.; ESPINOSA, D.C.; TENÓRIO, J.A. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies, *J. Power Sources*, v. 130, p. 291 - 298, 2004.
7. BERTUOL, D.A.; BERNARDES, A.M.; TENÓRIO, J.A.S. Spent Ni-MH batteries: Characterization and metal recovery through mechanical processing, *J. Power Sources*, v.160, p.1465 -1470, 2006.
8. BRAGAGNOLO, G. M. **Estudo eletroquímico e estrutural do eletrodo de hidróxido de níquel modificado com cério para estabilização da fase α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$.** Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. 2 p.
9. BACCAN, N.; GODINHO, O.E.S.; ALEIXO, L.M.; STEIN, E. Introdução à semi-microanálise qualitativa. 6ª ed. Campinas: editora da Unicamp, 1995. 35 p.

10. CHEN, J.; BRADHURST, D.H.; DOU, S.X.; LIU, H.K. Nickel hydroxide as an Active material for the positive electrode in rechargeable alkaline batteries, *J. Electrochem. Society*, v.146, p. 3606-3612, 1999.
11. COLTHUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLEY, S.E. Infrared and Raman Spectroscopy 3rd ed. Boston: Academic Press, 1990. 376 p.
12. DELL, R.M. Batteries fifty years of materials development, *Solid State Ionics*, v. 134, p.139 -158, 2000.
13. FETCENKO, M.A.; OVSHINSKY, S.R.; REICHMAN, B.; YOUNG, K.; FIERRO, C.; KOCH, J.; ZALLEN, A.; MAYS, W.; OUCHI, T. Recent advances in Ni-MH battery technology, *J. Power Sources*, v. 165, p.544 - 551, 2007.
14. FREITAS, M.B.J.G. Nickel hydroxide powder for NiOOH/Ni(OH)₂ electrodes of the alkaline batteries, *J. Power Sources*, v. 93, p.163 -173, 2001.
15. FREITAS, M.B.J.G. ; GARCIA, E.M. Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, v.171, p. 953 - 959 2007.
16. FREITAS, M.B.J.G.; PEGORETTI, V.C.; PIETRE, M.K. Recycling manganese from spent Zn-MnO₂ primary batteries, *J. Power Sources*, v.164, p. 947 - 952, 2007.
17. FREITAS, M.B.J.G.; ROZÁRIO, A.; SILVA E SILVA, R.K. Recycling of nickel from NiOOH/(NiOH)₂ electrodes of spent Ni-Cd batteries, *J. Power Sources*, v.158, p. 754-759, 2006.
18. GARCIA, E.M.; SANTOS, J.S.; PEREIRA, E.C.; FREITAS M.B.J.G. Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique, *J. of Power Sources*, v.185 p.549 - 553, 2008.
19. GOLODNITSKY, D.; ROSENBERG YU.; ULUS, A. The role of anion additives in the electrodeposition of nickel-cobalt alloys from sulfamate electrolyte, *Electrochim Acta*, v. 47, p. 2707 - 2714, 2002.

20. HENN,F.; DEABATE,S.; FOURGEOT,F. Electrochemical Behaviour of the β (II) - $\text{Ni(OH)}_2/\beta$ (III)- NiOOH redox couple upon potentiodynamic cycling conditions, *Electrochim Acta*, v.5, p. 5430-5437, 2006.
- 21.JUTANG, S.; WANG,C.; XIAOLING, MA.; CHENG, J.;YUNHONG, Z.; Synthesis of $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary battery by a novel route, *Materials Letters*, v. 61, p. 556-560, 2007.
- 22.JOVIĆ, V.D.; JOVIĆ,B.M; PAVLOVIĆ,M.G; MAKSIMOVIC,V. Morphology and composition of Ni-Co alloy powders electrodeposited from ammoniacal electrolyte, *Solid state electrochem*, v.10, p. 959 - 966, 2005.
23. LI. R.; JIAN-MIN. W.; XIN-LIN, W. Effects of AB -type hydrogen storage alloy prepared by different techniques on the properties of MH/Ni batteries, *J. Alloys and Compounds*, v.311, p.40 - 45, 2000.
- 24.LI,L.; XU,S.; JU,Z.; WU,F. Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni–metal hydride batteries and preparation of spherical Ni(OH)_2 ,*Hydrometallurgy*, v. 100, p. 41 - 46, 2009.
- 25.LU, D.; LI, W.; HU,S.; XIAO,F.; TANG,R. Uniform nanocrystalline AB_5 -type hydrogen storage alloy: Preparation and properties as negative materials of Ni/MH battery,*International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, p.678 – 682, 2006.
- 26.LUPI, C.; PILONE, D. Ni-MH. Spent batteries: a raw material to produce Ni-Co alloys, *Waste Managem*, v. 22, p. 871- 874, 2002.
27. MACHADO, S.A.S.; CORREIA, A.N. Electrodeposition and characterisation of thin layers of Ni-Co alloys obtained from dilute chloride baths, *Electrochim. Acta*, v. 45, p.1733 - 1740, 2000.
- 28.MARTHA DE SOUZA, C.C.B.; OLIVEIRA,D.C.; TENÓRIO,J.A.S. Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching, *J. Power Sources*, v.103, p.120 -126, 2001.

29. MCEWEN, R.S. Crystallographic studies on nickel hydroxide and the higher nickel oxides, *J. Phys. Chem*, v. 12, p. 1782 - 1789, 1971.
30. NORTHWOOD, O.D.; GENG G. The characteristics of the negative electrode of a nickel metal hydride battery, *J. Hydrogen*, v. 21, p. 887 - 890, 1996.
31. OLIVA, P.; LEONARDI, J.; LAURENT, J.F.; DELMAS, C.; BRACONNIER, J.J.; FIGLARZ, M.; FIEVET, F.; DE GUIBERT, A. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides, *J. Power Sources*, v. 8, p. 229 - 255, 1982.
32. PIETRELLI, L.; BELLOMO, B.; FONTANA, D.; MONTEREALI, M. Characterization and leaching of Ni-Cd and Ni-MH spent batteries for the recovery of metals, *Waste Managem*, v. 25, p. 221-226, 2005.
33. PROVAZ, K.; CAMPOS, B.A.; ESPINOSA, D.C.R.; TENÓRIO 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.
34. RAJAMATHI, M.; KAMATH, P.V.; SESHADRI, R. Polymorphism in nickel hydroxide: role of interstratifications, *J. Mater. Chem*, v. 10, p. 503-506, 1999.
35. RASMUSSEN A.A.; MØLLER, P.; SOMERS, M.A.J. Microstructure and thermal stability of nickel layers electrodeposited from an additive-free sulphamate-based electrolyte, *Surface & Coatings Technology*, v. 200, p. 6037- 6046, 2006.
36. RODRIGUES, L. E. O. C.; M. B. MANSUR. Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel-metal-hydride batteries, *J. Power Sources*, v. 195, p. 3735 - 3741, 2010.
37. RUETSCHI, P.; MELI, F.; DESILVESTRO, J. nickel-metal hydride batteries. The preferred batteries of the future?, *J. Power Sources*, v. 57, p. 85 - 91, 1995.
38. SAITOU, M.; OSHIRO, S.; HOSSAIN, S. M. A. Effect of temperature on nickel electrodeposition from a nickel sulfamate electrolyte, *J Appl. Electrochem*, v. 38 p. 309-313, 2008.

- 39.SHUKLA, A.K.; VENUGOPALAN, S.; HARIPRAKASH. B. nickel-based rechargeable batteries, *J.Power Sources*, v.100, p.125-148,2001.
40. SORIA, M.L.; CHACÓN,J.; HERNÁNDEZ.; J.C. Metal hydride electrodes and Ni/MH batteries for automotive high power applications, *J. Power Sources*, v. 102, p. 97 - 104, 2001.
- 41.SOUZA, E. C.; TICIANELLI, E. A. Estudo do efeito do tratamento superficial por moagem sobre as propriedades das partículas de uma liga de hidreto metálico, *Quím. Nova*, v. 26, p. 216-222, 2006.
- 42.SULLIVAN, J.L.; GAINES, L. Status of life cycle inventories for batteries, *Energy conversion and Management*, v. 58, p. 134-148, 2012.
- 43.TENÓRIO,J.A.S.; DENISE ESPINOSA,D.C.R.Recovery of Ni-based alloys from spent NiMH batteries, *J. of Power Sources*, v.108, p.70 - 73, 2002.
- 44.TICIANELLI,E.A.; AMBROSIO, R.C. Baterias de níquel-hidreto metálico, uma alternativa para as baterias de Níquel-Cádmio,*Quím nova*, v. 24 p.243-246, 2001.
- 45.TICIANELLI,E.A.; GONZALEZ, E.R., Eletroquímica: princípios e aplicações, 2ª.ed. São Paulo: Editora da universidade de São paulo, 2005.p 179.
- 46.TORRESI, R.; SUSANA, I.C.T. Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: Um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias, *Quim. Nova*, v. 33, p. 2176 - 2186, 2010.
- 47.TSURU,Y.;NOMURA,M.; FOULKES,F.R. Effects of boric acid on hydrogen evolution and internal stress in films deposited from a nickel sulfamate bath, *J. applied electrochem*, v. 32 p. 629 - 634, 2002.
- 48.TUOMI,D. The Forming Process in nickel positive electrodes,*J. Electrochem. Soc*, v.112, p.1 -12, 1965.
- 49.VALERA,H.; HUNGUENIN, F.; MALTA, M.TORESSI R.M. Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio, *Quím. Nova*, v. 25, p. 287-299, 2001.

50. VASSURA, I.; MORSELLI, L.; BERNARDI, E.; PASSARINI, F. Chemical characterisation of spent rechargeable batteries, *Waste Management*, v.29, p.2332 - 2335, 2009.
51. VIDOTTI, M.; CHAGUE C.M.; TORRESI, C.S.I. Estudos eletroquímicos e estruturais relacionados à utilização de Cério (Ce^{3+}) como aditivo do eletrodo de hidróxido de níquel, ***Semina: Exact and Technological Sciences***, v.28, p. 173 -180, 2007.
52. WANG, L.; GAO, Y.; XUE, LIU Q.; XU, H.T. Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposits, *Applied surfaces science*, v. 242, p. 326-332. 2005.
53. WANG, R.; YAN, J.; ZHOU, Z.; GAO, X.; SONG, D.; ZHOU, Z. Regeneration of hydrogen storage alloy in spent nickel - metal hydride batteries, *J. of Alloys and Compounds* v. 336, p.237-241, 2002
54. WEN, M.; CHEN, L.; TONG, M.; CHEN, D. Microstructure and electrochemical characteristics of advanced composite Zr-based hydrogen storage alloy, *J. Mater. Sci. Technol*, v. 17, Suppl.1, 2001
55. XU, J.; THOMAS, H.R.; FRANCIS, R. W.; LUM, K. R.; WANG, J.; LIANG, B. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries, *J. Power Sources*, v. 177, p. 512 - 527, 2008.
56. YANG, K.; CHEN, S.; WU, F. Study on the surface modification of metal hydride electrodes with cobalt, *J. Power Sources*, v. 184, p.617- 621, 2008.
57. YIN, K.M.; LIN B.T.; Effects of Boric Acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel, *Surface and Coatings Technology*, v.78, p. 205-210, 1996.
58. ZHANG, P.; YOKOYAMA, T.; ITABASHI, O.; SUZUKI, M.T.; INOUE, K. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary, *Hydrometallurgy*, v. 50, p. 61-75, 1998.
59. ZHANG, P.; YOKOYAMA T.; ITABASHI, O.; WAKUI, Y., SUZUKI, T.M.; INOUE K. Recovery of metal values from spent nickel-metal hydride rechargeable batteries, *J. Power Sources*, v. 77, p. 116 -122, 1999.

60.ZHAO,H.;LIU,L.; ZHU,J; TANG,Y.; HU,W.Microstructure and corrosion behavior of electrodeposited nickel prepared from a sulphamate bath, *Materials Letters*, v. 61, p. 1605-1608,2007.