



ESTUDO DA RECICLAGEM DO CARBONO OBTIDO DO DESMONTE DA PILHA DE ZINCO-CARBONO ATRAVÉS DA METALURGIA DO PÓ¹

Vinícius Martins²
 Valquíria Victória Burmann Schilling³
 Lírio Schaeffer⁴

Resumo

Este trabalho tem o objetivo de reciclar o carbono constituinte nas pilhas zinco-carbono a partir do processo da metalurgia do pó aplicado na fabricação de peças. Caracterização dos constituintes após o desmonte destes tipos de pilhas por MEV. Aplicação dos constituintes recuperados e aplicados por meio da metalurgia do pó para fabricação de ligas metálicas ferrosas. Caracterização de densidade aparente, curva de compressibilidade, densidade a verde, densidade dos sinterizados, metalografia e micrografia. Este trabalho tem o intuito de contribuir para o desenvolvimento de um processo de reciclagem das pilhas, eliminando a possibilidade das mesmas irem parar em aterros sanitários ou lixões, sendo possível a criação de empresas utilizando este processo para obterem recursos, criarem empregos, fechando o ciclo produtivo para as pilhas de zinco-carbono.

Palavras-chave: Reciclagem; Pilha de zinco-carbono; Metalurgia do pó.

STUDY ON THE RECYCLING OF CARBON OBTAINED FROM THE REMOVAL OF CARBON-ZINC BATTERY BY POWDER METALLURGY

Abstract

This work aims to recycle the carbon constituent in the zinc-carbon batteries from the processes of powder metallurgy parts used in manufacturing. Characterization of the constituents after the dismantling of these types of cells by SEM. Application of the constituents retrieved and applied by powder metallurgy for the production of ferrous alloys. Characterization of bulk density, compressibility curve, the green density, sintered density, and metallographic. This paper aims to contribute to the development of a recycling process of batteries, eliminating the possibility of them ending up in landfills or dumps, with the possible creation of companies using this process to obtain resources, create jobs, closing the loop productive for the zinc-carbon batteries.

Key words: Recycling; Carbon zinc battery; Powder metallurgy.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Professor do Instituto Federal Sul-rio-grandense – IFSul – Campus Sapucaia do Sul Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM). Laboratório de Transformação Mecânica. (LdTM), Depto. de Metalurgia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. viniciushiper@yahoo.com.br

³ Graduanda em Engenharia de Energia - UFRGS. Bolsista no Laboratório de Transformação Mecânica. (LdTM), Depto. de Metalurgia, UFRGS. Av: Bento Gonçalves, 9500. CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil val_vbs@hotmail.com

⁴ Prof. Dr. -Ing. Coordenador do Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM), Depto. de Metalurgia, PPGEM, UFRGS. Av: Bento Gonçalves, 9500. CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil. schaeffer@ufrgs.br



1 INTRODUÇÃO

Embora as pilhas secas de zinco/dióxido de manganês tenham uma história de mais de 130 anos, ela é ainda a maior fonte portátil produtora de eletricidade sendo usadas em lanternas elétricas, rádios e brinquedos.⁽¹⁾ Tamanhos diferentes e modelos estão disponíveis. O consumo médio de baterias por ano no Brasil é de aproximadamente 759,5 milhões de unidades.⁽²⁾ O mercado de pilhas movimenta mais de R\$ 900 milhões anualmente e a Rayovac é líder tanto em pilhas Alcalinas quanto em Zinco Carvão.⁽³⁾ As baterias de zinco-carbono são baterias não-recarregáveis que são projetadas para serem descarregadas inteiramente e então descartadas. O sistema eletroquímico das pilhas de Leclanché /zinco-carbono, usa o zinco e o grafite como ânodo e cátodo, respectivamente. O ânodo contém zinco em pó ou de chapa extrudada como o inibidor de corrosão e parte da reação e o cátodo compacto de dióxido de manganês é misturado com carbono/grafite e acetileno preto. A célula é incluída totalmente numa lata de aço de alta-densidade com ambas as bordas cobertas com aço. Um separador de nylon (ou papel) é usado para separar o ânodo e o cátodo da solução de eletrólito. Um isolador de asfalto é adicionado para prevenir qualquer vazamento de baterias e um adesivo de plástico revestido é também adicionado para acabamento.⁽⁴⁾

Em algumas baterias, zinco é utilizado na forma de ligas com cádmio, mercúrio, chumbo, etc. Estas ligas de cádmio e mercúrio são altamente indesejáveis do ponto de vista de poluição. Em particular, a presença de mercúrio nas pilhas alcalinas secas de Zn-MnO₂ era considerada uma fonte em potencial de poluição, uma vez que a produção de células alcalinas MnO₂ está aumentando continuamente, mas devido as leis ambientais o cádmio e o mercúrio foram extintos da composição das pilhas.⁽⁵⁾

Diversos estudos tem sido desenvolvidos com as pilhas seca de zinco/dióxido de manganês que podem ser divididos em cloreto de amônio e cloreto de zinco. As células de ZnCl₂ são referidas como baterias de alto-potencial, pois possuem melhor capacidade em correntes alta e descarga contínua. O desempenho superior de pilhas de ZnCl₂ é compensado, no entanto, pela fabricação mais complexa devido ao requisito de obter selos de confiança.⁽⁶⁾ Portanto, a pilha de NH₄Cl ainda ocupa um grande espaço no mercado de pilhas secas de zinco/ dióxido de manganês. Durante o descarregamento, a reação química das baterias segue o mecanismo da reação do ânodo e do cátodo, que pode ser expresso como:



Esta é a reação mais provável, mas às vezes os produtos podem mudar dependendo das condições de descarregamento da bateria.⁽⁷⁾ O metal de zinco é um dos componentes mais importantes em baterias, sendo usado como ânodo devido a suas características eletroquímicas e custos baixos. O zinco é usado em forma de pó ou de chapa extrudada e deve ser de alta pureza (99,85%–99,00%). Contrariamente, zinco tem limitadas fontes naturais na terra. Os dados mundiais do departamento de minas dos EUA informam que as fontes minerais do zinco estarão esgotadas em aproximadamente 20-40 anos. A quantidade de zinco usado na produção de baterias é pequena comparado com outros usos como em ligas e proteção.⁽²⁾

Para que o meio ambiente não seja afetado por componentes tóxicos é importante que as pilhas sejam depositadas em um lixo especial que inibam a sua presença na

natureza, ou seja, reciclados. As pilhas não podem ser depositadas em lixos domésticos, por isso o Ministério do Meio Ambiente promove coletas em todo o Brasil e também obrigou as empresas fabricantes a reduzir a quantidade de poluentes nas pilhas. Vale lembrar que quando esse produto é depositado nos rios, é capaz de matar diversas espécies de peixes. Existem aterros destinados apenas ao armazenamento das pilhas, todo o material recolhido nas coletas é enviado para esses ambientes específicos. A Figura 1 apresenta pilhas usadas em um ponto de coleta.



Figura 1. Pilhas usadas.⁽⁸⁾

O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA publicou no Diário Oficial da União de 22 de julho de 1999 a Resolução n° 257,⁽⁹⁾ disciplinando o descarte e o gerenciamento ambientalmente adequado de pilhas e baterias usadas, no que tange à coleta, reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final. Pela Resolução n° 257 do CONAMA, a partir de janeiro de 2001 essas pilhas deverão ser fabricadas, importadas e comercializadas com no máximo 0,010% de mercúrio, 0,015% de cádmio e 0,200% de chumbo, informações estas que deverão estar presentes nas suas embalagens. As pilhas usadas que atenderem a esses limites poderão ser dispostas, juntamente com os resíduos domiciliares, em aterros sanitários licenciados. Enquanto os fabricantes dessas pilhas não reduzirem os teores das substâncias tóxicas contidas nelas até os limites estabelecidos pela Resolução n° 257 do CONAMA, os estabelecimentos que comercializam essas pilhas ficam obrigados a aceitar dos usuários a devolução das unidades usadas. A Figura 2 apresenta a estrutura de uma pilha de zinco-carbono.

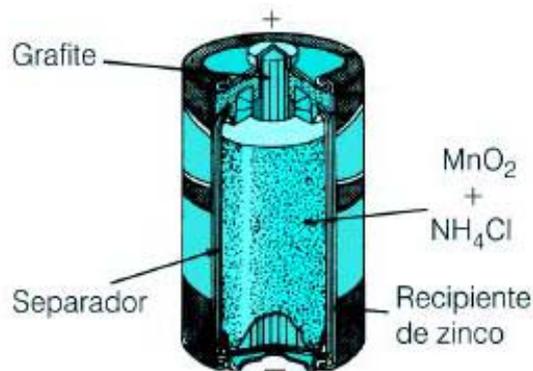


Figura 2. Estrutura da pilha zinco-carbono.⁽¹⁰⁾

O processo de metalurgia do pó consiste em conformar pós de metais, ligas metálicas e substâncias não-metálicas ou cerâmicas em peças resistentes, comprimindo estes pós no interior de uma ferramenta com formato desejado obtendo um "compactado à verde" por pressão mecânica que será sinterizado. Peças fabricadas por metalurgia do pó possuem certa porosidade, que pode ser controlada através de fatores como pressão de compactação, temperatura e tempo de sinterização, tamanho e forma das partículas do pó, etc. A peça pronta apresenta bom acabamento superficial e adequadas tolerâncias dimensionais.⁽¹¹⁾

A metalurgia do pó objetiva transformar sem fusão efetiva, pós metálicos ou não metálicos usando pressão e calor, através de um tratamento térmico de sinterização, que se realiza a temperatura inferior ao ponto de fusão do material base do componente ou peça, permitindo obtê-los na sua forma final ou próximo dela (*near-net or net-shape*).⁽¹²⁾ As etapas fundamentais que compõem o processo de metalurgia do pó são: obtenção dos pós, misturas dos pós, compactação e sinterização. O principal problema a ser abordado é a reciclagem das pilhas de zinco-carbono para a eliminação de estes materiais irem para o meio ambiente e poluir águas fluviais, rios e terra. O objetivo deste trabalho é apresentar um processo viável para desmonte e reciclagem dos constituintes das pilhas por metalurgia do pó como, por exemplo, o carbono utilizado como eletrodo nas pilhas zinco-carbono sendo moído e reciclado por metalurgia do pó. Foi separado o carbono das pilhas zinco/carbono por um dispositivo mecânico realizado micrografia do bastão de carbono, moído, compactado e sinterizado juntamente com o pó elementar de ferro visando obter a liga SAE 1045.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Primeiramente ocorreu o desenvolvimento de uma metodologia mais eficiente para o desmonte das pilhas zinco-carvão. Foram mensuradas as dimensões das pilhas zinco-carbono modelo D, pois seu tamanho facilita o projeto do dispositivo, que foi projetado em software de CAD 3D Solid Works 2008. Foram realizados dois testes para desmonte das pilhas para melhorar o rendimento do dispositivo. As pilhas foram prensadas com o auxílio de uma prensa hidráulica de 40 ton modelo EKA e o dispositivo de desmonte foi fabricado com aço SAE 1020. A Figura 3 apresenta o protótipo do dispositivo projetado em CAD com uma vista isométrica e outra isométrica em corte.

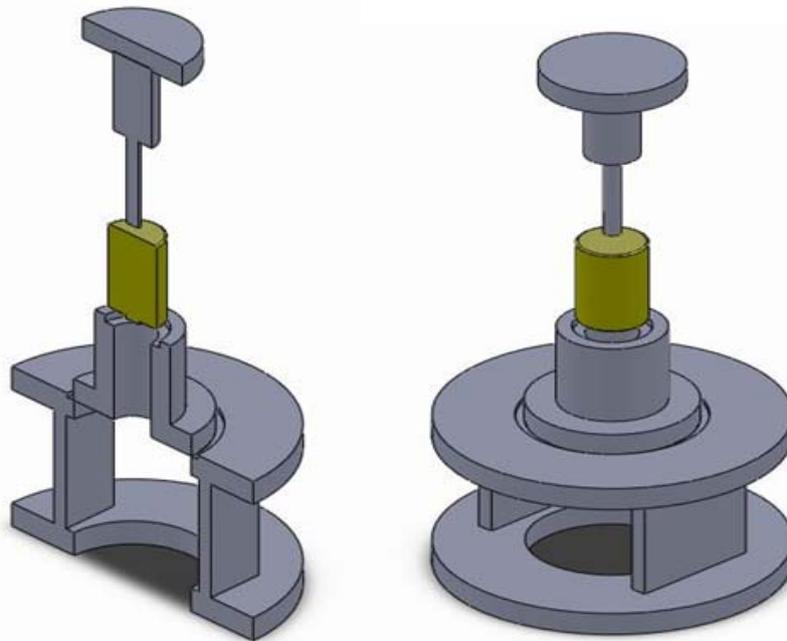


Figura 3. Dispositivo para desmonte de pilhas.

A densidade do carbono da pilha zinco-carbono desmontadas foi medida e realizado Micrografia dos eletrodos de carbono. Em seguida ocorreu a moagem e mistura do carbono da pilha zinco-carbono com pó metálico de ferro para a fabricação de liga SAE 1045. Posteriormente a realização das etapas da compactação onde se traçou a curva de compressibilidade das amostras experimentais de Aço 1045 realizadas com o carbono reciclado das pilhas Foi mensurada os valores das densidades a verde. Após a sinterização foi realizada os ensaios para determinação das propriedades como densidade e metalografia. Durante a sinterização foi utilizada atmosfera composta de 25% de hidrogênio e 75% de nitrogênio. A Figura 4 apresenta a curva de sinterização com a taxa de aquecimento 9,68 °C/min, num patamar térmico de 1090°C durante 50 minutos e resfriada em forno com um taxa média de 3,7 °C/min.

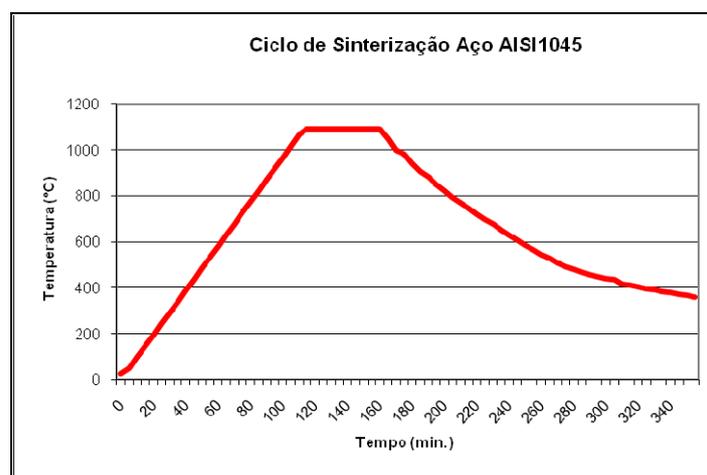


Figura 4. Ciclo de sinterização do Aço 1045.

Após a sinterização foi realizado medições de densidade do sinterizado e metalografia para a avaliação da microestrutura.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da desmontagem das pilhas mediu-se a densidade que foi de $1,8 \text{ g/cm}^3$ e realizou-se a micrografia com magnificação do eletrodo, que apresenta tamanho de partícula variando entre $3 \mu\text{m}$ e $10 \mu\text{m}$ como mostra a Figura 5.

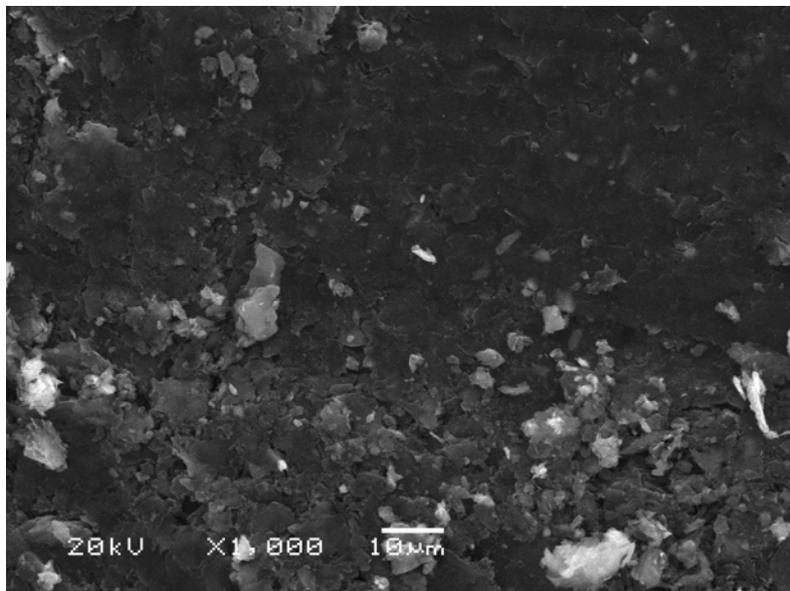


Figura 5. Micrografia do eletrodo de pilha de carbono.

Foi realizada a moagem nos eletrodos de carbono visando à obtenção de pó para a fabricação de peça por metalurgia do pó. A Figura 6 apresenta a micrografia deste pó que foi processado junto com o pó elementar de ferro na obtenção da liga SAE 1045.

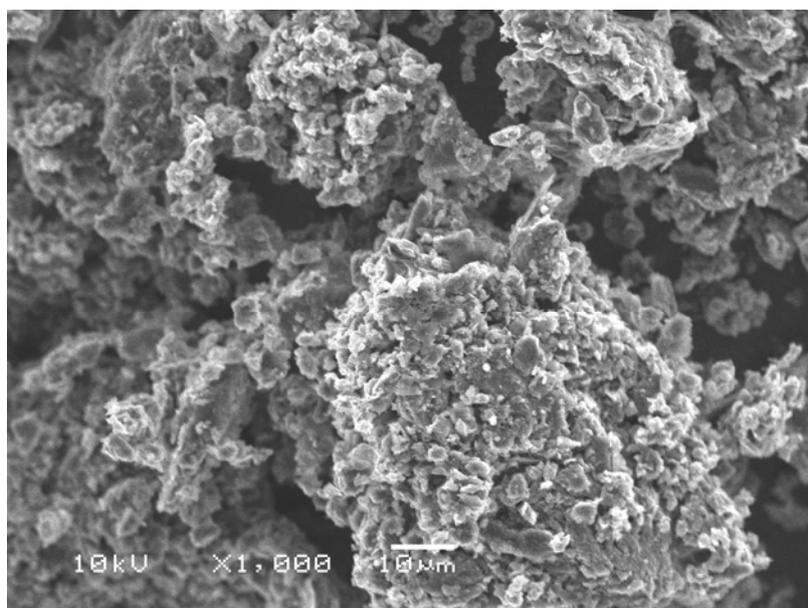


Figura 6. Micrografia do pó de carbono do eletrodo de pilha.

A Figura 6 mostra que o pó obtido possui tamanho irregular sem dissolver totalmente os aglomerados com tamanho médio de $50 \mu\text{m}$, pois um grande percentual de pó não passou pela peneira de 400 mesh ficando com a granulometria

entre 100 e 325 mesh. Existe a possibilidade de o pó de carbono estar contaminado com cloreto de amônia, mas o foco foi apenas moer o carbono e testar experimentalmente. O pó de ferro foi adquirido da empresa Alfa Aesar com granulometria menor que 400 mesh e 99,8 % de pureza Este possui partículas menores que 5 μ m. Traçou-se uma curva de compressibilidade para determinar a pressão ideal para a compressão dos corpos de prova como pode ser visto na Figura 7.

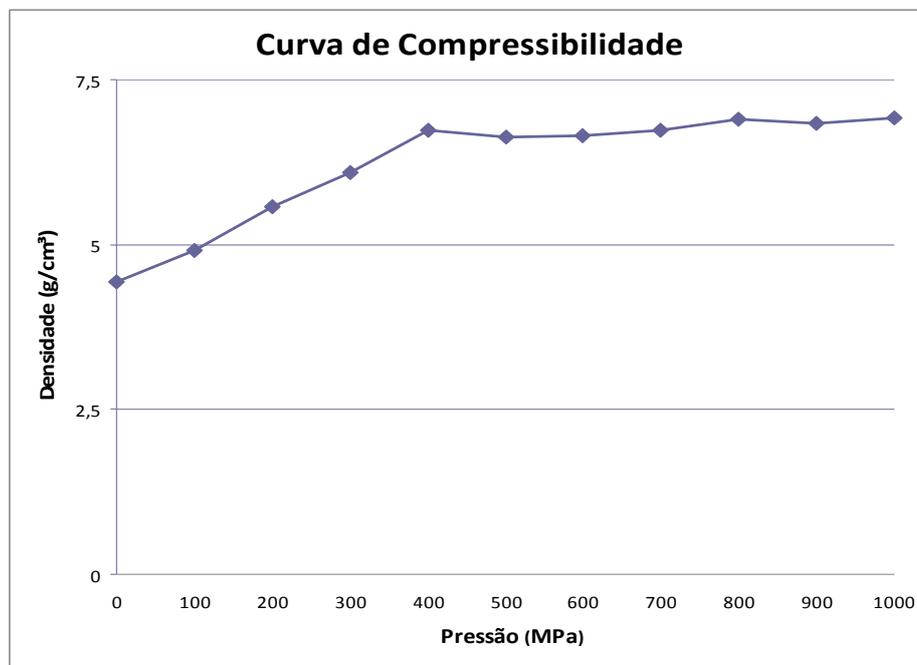


Figura 7. Curva de compressibilidade do Fe+0,45%C.

A curva de compressibilidade demonstrou que a pressão de 400MPa é satisfatório, mas após a sinterização observou-se que a pressão de compactação ideal para esta liga com estes constituintes é de 700MPa, pois, a densidade do sinterizado não alterou em comparação com resultados de valores de pressões mais altos, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros obtidos após sinterização

Amostras	MASSA(g)	ALTURA (mm)	DIAMETRO (mm)	VOLUME (cm³)	DENSIDADE (g/cm³)	PRESSÃO (MPa)
1	6,95	9,75	12,75	1,25	5,57	100
2	9,94	13,50	12,90	1,72	5,77	200
3	9,91	13,10	12,85	1,64	5,85	300
4	9,22	11,90	12,90	1,41	6,52	400
5	9,98	11,45	12,90	1,50	6,67	500
6	9,94	11,40	12,90	1,47	6,77	600
7	9,83	11,00	12,95	1,42	6,93	700
8	9,88	11,00	12,90	1,42	6,95	800
9	10,28	11,25	12,90	1,48	6,94	900
10	10,27	11,05	12,90	1,48	6,94	1000

A Figura 8 apresenta a densidade das amostras de Aço 1045 sinterizadas traçadas a partir da Tabela 1, onde é possível observar o comportamento da densidade do do Aço SAE 1045 sinterizado em função da pressão de compactação.

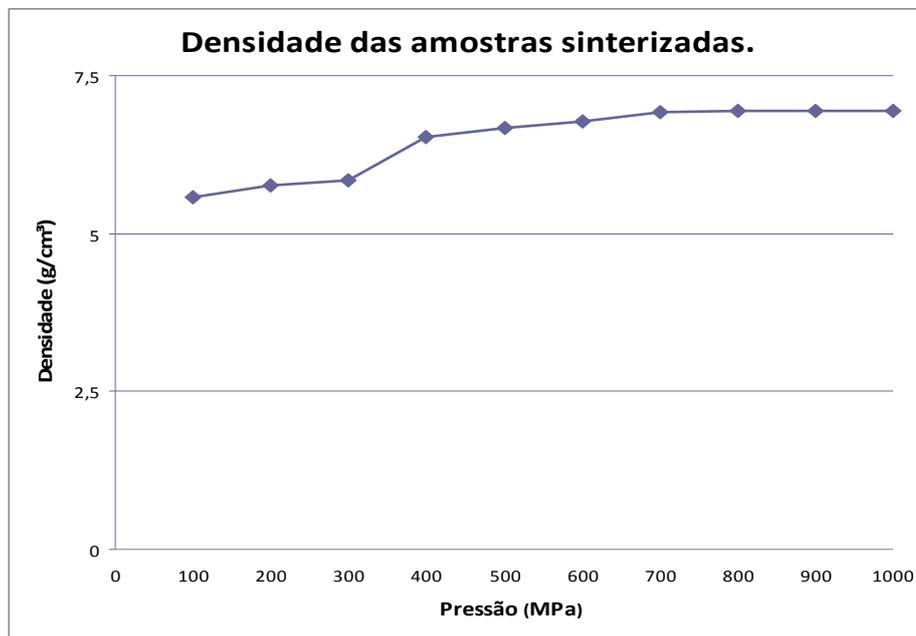


Figura 8. Curva da densidade das amostras de aço 1045 sinterizado.

A Figura 9 exibe as amostras de Aço 1045 sinterizadas, que ficaram com coloração cobreada, mesmo não havendo nenhum percentual deste metal. A qualidade superficial das amostras ficou homogênea com rugosidade de $0,90\mu\text{m}$ na secção transversal copiando o acabamento da face da ferramenta de compactação.



Figura 9. Amostras de aço 1045 sinterizado.

Após a obtenção dos corpos de prova realizou-se a operação de lixamento com as lixas de 200 mesh até 1.500 mesh. Usou-se alumina metalográfica para realizar o polimento das amostras. A Figura 10 exibe a metalografia da amostra com densidade de $5,57\text{ g/cm}^2$.

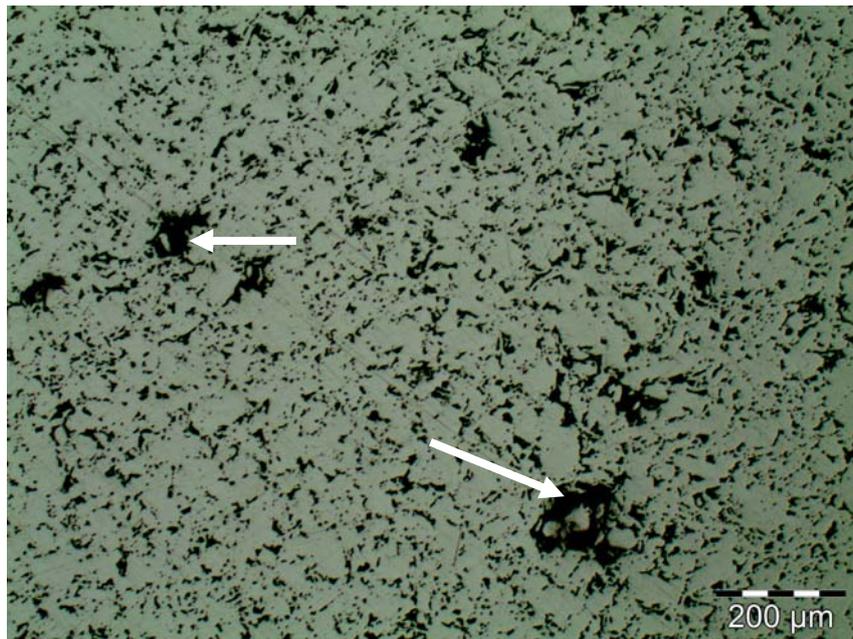


Figura 10. Amostras de aço SAE1045 sinterizado com magnificação de 100X.

A Figura 10 demonstra a metalografia sem ataque para a visualização da porosidade da amostra compactada como 100 MPa, sendo possível distinguir a enorme quantidade de poros que são indicados pelas setas, devido a sua baixa densidade, mas também é possível observar a difusão homogênea sobre uma matriz de ferro. A Figura 11 exibe poucos poros devidos a sua alta densidade, pois a pressão de compactação foi de 700MPa obtendo a densidade de 7 g/cm³. A homogeneidade da superfície indica boa difusão durante o processo de sinterização, devendo-se trabalhar no tempo de sinterização a fim de diminuir ou eliminar os poros grandes em torno de 50μm fracionando em poros menores.

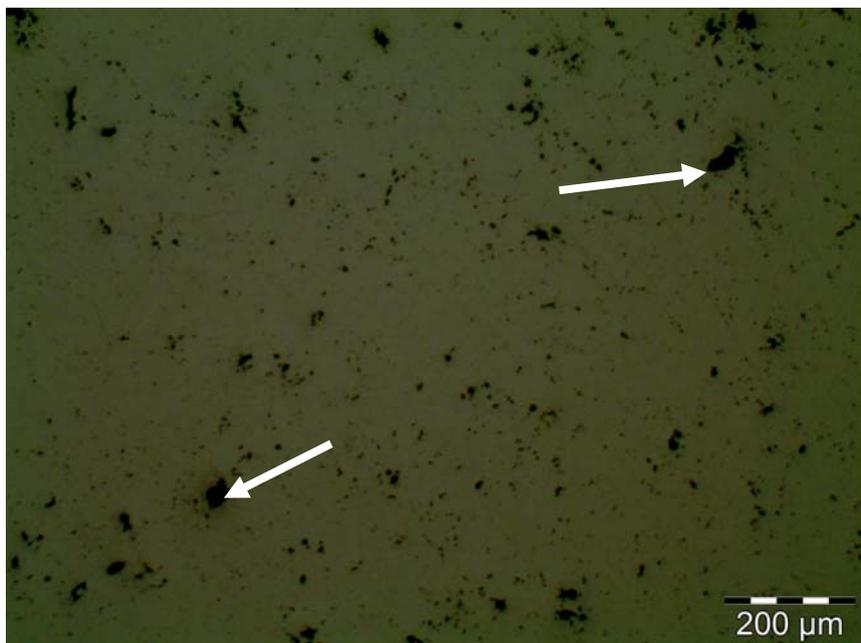


Figura 11. Amostras de aço SAE1045 sinterizado com magnificação de 100X.

A Figura 12 apresenta a amostra compactada com 100 MPa e atacada com Nital 2% para revelar a microestrutura.

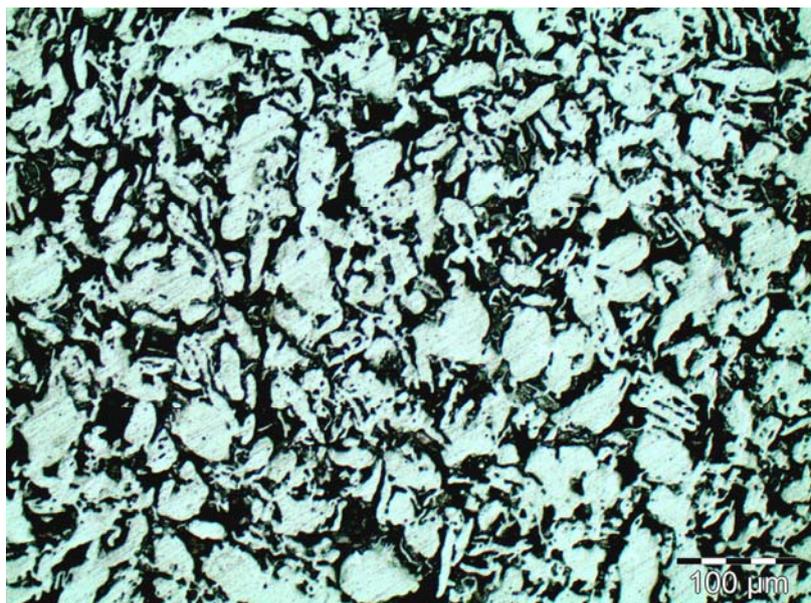


Figura 12. Amostras de aço 1045 sinterizado atacado com magnificação de 200X.

Na Figura 12 é possível identificar a baixa pressão de compactação devido ao espaçamento físico entre os grãos do sinterizado. Houve boa difusão do carbono sobre a matriz de ferro, pois não se identifica fases. Deve-se analisar com difração de raios-X para identificação da mesma, porém, devido a sua baixa densidade, sem aplicabilidade industrial esta avaliação não necessita ser realizada. Este ensaio para melhor caracterizar a fase do sinterizado será avaliado em estudos posteriores em peças compactadas com 700 MPa. A Figura 13 exhibe a metalografia do aço 1045 sinterizado, que foi compactado com 700MPa e atacado com nital 2%.

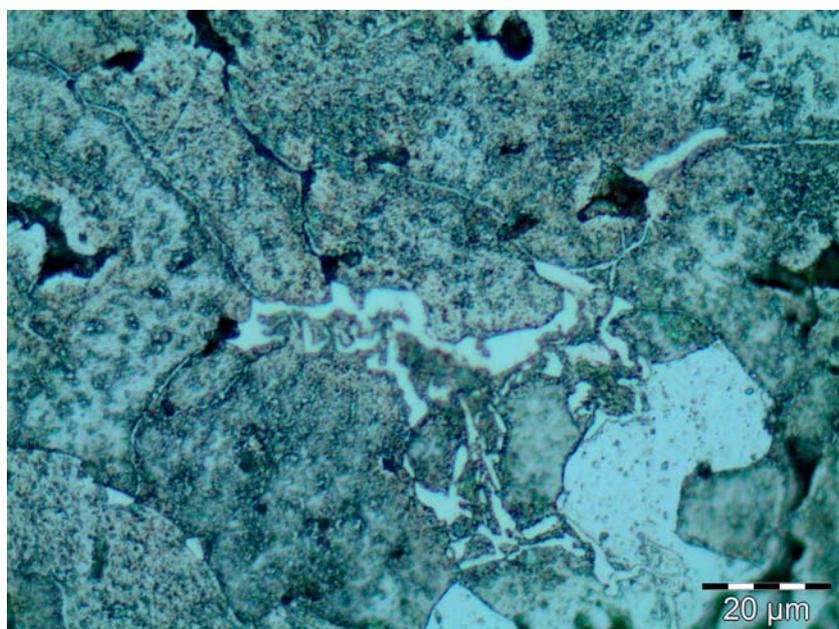


Figura 13. Amostras de aço 1045 sinterizado atacado com magnificação de 1.000X.

A Figura 13 mostra claramente os contornos de grão bem definidos da amostra sinterizada, sendo na parte escura a Perlita e na parte clara a Ferrita. Mostra também que a porosidade esta distribuída com homogeneidade com tamanho de poros menores a 20 µm.



4 CONCLUSÃO

O protótipo de dispositivo de desmonte das pilhas de zinco/carbono funcionou plenamente para seu propósito, desmontando uma pilha em cinco segundos. A moagem dos eletrodos de carbono deverá ser estudada mais para a otimização do processo visando a melhor eficiência aumentando a qualidade de granulometria do pó e um estudo sobre contaminantes do carbono deverá ser realizado. A pressão de compactação ideal para esta liga com estes constituintes é de 700 MPa, pois, a densidade do sinterizado chegou a 7 g/cm³ sendo uma densidade indicada na literatura para as ligas ferrosas. Houve a homogeneidade da superfície indica boa difusão durante o processo de sinterização, mostrando claramente os contornos de grão bem definidos da amostra sinterizada. Este estudo preliminar mostrou-se de maneira geral promissor e deve ser continuado.

Agradecimentos

Os autores agradecem o Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM), a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e as instituições de apoio financeiro como CNPq e CAPES.

REFERÊNCIAS

- 1 Zhao, S.; An, H.; Chen, S. **A study of a high-power, ammonium chloride zinc/manganese dioxide dry battery** *J. Power Sources* **1998**, *76*, 218.
- 2 Atlas de energia elétrica no Brasil. ANEEL Disponível em: http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/livro_atlas.pdf Acesso em 20/02/2011 2002
- 3 Rayovac. **Página da empresa Rayovac**, fabricante de pilhas e baterias. Disponível em: <http://www.rayovac.com.br/empresa.htm> Acesso em 05/07/2010
- 4 Desai, B. D.; Lobo, F. S.; Dalal, V. N. K. **Performance and discharge characteristics of doped (beta) MnO₂ in H₂SO₄ electrolyte** *J. Power Sources* **1994**, *351*, 365.
- 5 Striebel, K. A.; McLarnon, F. R.; Cairns, E. J. Laboratory-scale evaluation of secondary alkaline zinc batteries for electric vehicles *J. Power Sources*, **1994**, *47*, 1.
- 6 Barbic, P.A.; Binder, L., S. Voss; Hofer, F.; Grogger, W. **Thin-film zincmanganese dioxide electrodes based on microporous polymer foils** *J. Power Sources* **1998**, *76*, 218.
- 7 Kiehne, H.A. **Modern Batteries**, Hannover, Germany, 1988, pg. 12.
- 8 Problemas das pilhas e baterias Disponível em: <http://www.blogativo.net/2009/07/problemas-das-pilhas-junto-ao-meio> Acesso em: 05-07-2010
- 9 CONAMA Resolução n° 257 Descarte de Pilhas e baterias Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res99/res25799.html> Acesso em 20/07/2011.
- 10 Pilhas e baterias: Funcionamento e impacto ambiental. Bocchi, N. Ferracin, L. C. e Biaggio, S. R. Pilha e baterias: Funcionamento e impacto Ambiental. Revista Química Nova na Escola. N° 11, MAIO 2000. Brasil.
- 11 SANDEROW, H.; Management & Engineering Technologies. Powder Metallurgy Methods and Design. ASM Metals Handbook v7 - Powder Metal Technologies and Applications. ASM International, 9^a Edition. 1998. p.23-24.
- 12 YVES TRUDEL Introduction to Metal Powder. Production and Characterization ASM Metals Handbook v7 - Powder Metal Technologies and Applications. ASM International, 9^a Edition. 1998. p. 83-88.