



ESTUDO SOBRE A ELIMINAÇÃO DE ZINCO EM RESÍDUO DE PILHAS ZN-C DESCARREGADAS¹

*Victor Ueki Dotta²
Jorge Alberto Soares Tenório³
Denise Croce Romano Espinosa³*

Resumo

A rota de reciclagem de resíduo composto por pilhas Zn-C secas por via pirometalúrgica abordada neste artigo se baseia na eliminação do Zinco e separação do aço, chegando-se a um insumo com concentração alta de Manganês com aplicações industriais e agrônômicas. Os melhores parâmetros encontrados para o processo são: moagem do material em moinho de facas, separação magnética em separador de tambor rotativo, briquetagem com 50 MPa de pressão sem adição de aglutinantes e redução do material em forno com atmosfera de argônio à temperatura de 1.100°C durante 2 horas. O material resultante é composto por 60% de óxido de manganês (II) e carbono com menos de 0,1% de Zinco.

Palavras-chave: Tratamento de resíduo; Eliminação; Zinco.

STUDY OF THE ELIMINATION OF ZINC FROM RESIDUE OF ZN-C BATTERIES DISCHARGES

Abstract

The route for recycling waste batteries of dry Zn-C type by pyrometallurgical broach in this paper is based on elimination of zinc and steel separation, resulting in a supply with high concentration of manganese and agronomic and industrial applications. The best parameters found for the process are: grinding the material in a knife mill, magnetic separation in rotating drum separator, briquetting with pressure of 50 MPa without added binders and material reduction in furnace with argon atmosphere at a temperature of 1100 °C for 2 hours. The resulting material is composed of 60% manganese oxide (II) and carbon with less than 0.1% zinc.

Key words: Treatment of residue; Elimination; Zinc.

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

² *Graduando (Escola Politécnica da USP, Dep. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais).*

³ *Profº Dr. (Escola Politécnica da USP, Dep. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais).*



1 INTRODUÇÃO

1.1 Processo de Reciclagem

O descarte inapropriado de pilhas e baterias junto com resíduo urbano causa problemas ambientais. Uma forma de contornar o problema é aplicar outra rota para sua retirada. A reciclagem se mostra como opção, pois além de acabar com o problema das disposições finais também pode trazer lucro àqueles que fizerem sua aplicação. Nada mais é do que um processo convencional de beneficiamento, se caracterizando por etapas unitárias. No presente estudo foi desenvolvida uma rota de beneficiamento através de etapas de tratamento de minérios e de processos pirometalúrgicos, com possível extensão para processos hidrometalúrgicos.

As novas legislações que tangem o descarte de resíduos levaram a criação de diversos processos de tratamento e reciclagem dos mesmos. Em especial as baterias descarregadas ou incapazes de suportar mais ciclos de carregamento e descarregamento têm de ser monitoradas com mais atenção, pois não seguem normas que relacionam sua composição com forma ou coloração e muitas baterias ainda hoje possuem metais tóxicos.⁽¹⁾

Os processos de reciclagem se baseiam em etapas unitárias de tratamento de minérios, hidrometalurgia e pirometalurgia. Existem vários processos que podem ou não tratar vários tipos ao mesmo tempo, pode-se destacar os seguintes processos Sumitomo, Recytec, Sab Nife, Inmetco, TNO e Accurec.⁽¹⁾

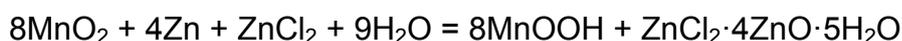
O presente trabalho desenvolve uma rota para o processo de pilhas domésticas secas de forma semelhante ao apresentado em Ferella, Michelis e Veglio,⁽²⁾ mas por via inteiramente pirometalúrgica até o material final obtido, que pode ser posteriormente tratado por via hidrometalúrgica. Como rota alternativa a este processo pode se citar Junmin Nan et al.⁽³⁾ chegando-se em material metálico (liga Fe-Mn) prontamente utilizável por via hidro e pirometalúrgica.

1.2 Baterias

Fontes de energia eletroquímica, convertem energia química em eletricidade. Diferentemente de fontes térmicas em que a energia é convertida primeiro em calor, esta conversão se dá diretamente para energia elétrica, o que garante maior eficiência para o processo. Dependendo do funcionamento as células são classificadas em primárias, aquelas que não são recarregáveis ou que possuem reação irreversível, células secundárias ou acumuladores são aquelas que podem ser recarregadas várias vezes. Ganham maior destaque recentemente as Células Combustíveis que operam continuamente injetando-se os reagentes, comumente hidrogênio e oxigênio.⁽⁴⁾

1.3 Pilhas Zinco-carbono

O termo zinco carbono genericamente aplicado para baterias primárias secas ou alcalinas que tem um anodo de zinco, um cátodo de dióxido de manganês com adições de carbono em pó e um eletrólito levemente ácido. Este tipo de pilha é uma das mais baratas disponíveis no mercado. A pilha gera energia através de reações eletroquímicas como:⁽⁵⁾



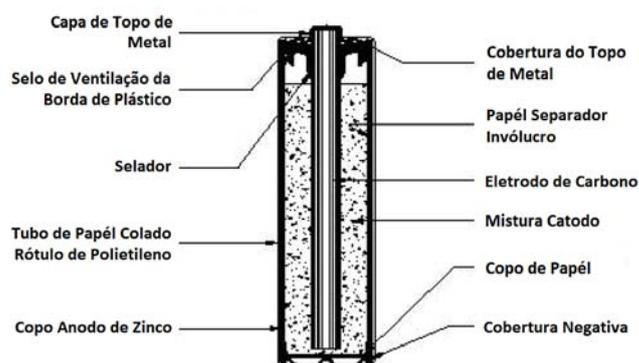


Figura 1: Diagrama esquemático de uma pilha.⁽⁵⁾

Na Tabela 1 estão representadas as composições médias de pilhas secas do sistema Zn-MnO₂ de uma grande marca do mercado mundial. As composições variam pouco de fabricante para fabricante e também de modelo e tamanho da pilha (dentro do sistema).^(6,7)

Tabela 1: Composição média das pilhas⁽⁸⁾

Componente	% Peso
Aço	8 – 14
Dióxido de Manganês	28 – 32
Zinco	16 – 20
Grafite	7 – 13
Cloreto de Zinco	6 – 10
Água, papel, plástico	Balanço

1.4 Separação Magnética e Moagem

Na reciclagem do resíduo a parte ferrosa da carga composta basicamente de aço pode ser separada através de separação magnética, um processo muito utilizado na área. Para tal deve-se ter como preocupações a não diminuição excessiva das partículas, pois como Svoboda e Fujita⁽⁹⁾ demonstram, pode haver arraste da parte não magnética pela magnética. A separação pode se dar sob várias maneiras como em meio úmido ou não, com separador de correias cruzadas ou rolos, com campos gerados por ímãs ou por bobinas elétricas. Todos estes parâmetros devem ser determinados em função do material e em função da qualidade a que se quer chegar.

O aço utilizado na fabricação de pilhas se constitui de uma fase ferromagnética, a única do material, não se deseja que ocorra arraste de outros componentes da pilha, aconselha-se, portanto utilizar separadores de baixo campo, não necessitando nem mesmo de ímãs de terras raras.

Como descrito anteriormente, as pilhas tem como principal elemento estrutural sua carcaça de aço, esta deve ser a única parte da pilha que deve ser considerada importante para a etapa de moagem do resíduo. A cominuição de materiais não frágeis ao contrário dos frágeis não é tão bem conhecida do ponto de vista microscópico, apesar de ser muito importante no processamento de alimentos e matéria orgânica e reciclagem de metais, para o caso de madeira e plástico a utilização de moinhos de facas, esquematizado na **Erro! Fonte de referência não**

encontrada., é amplamente empregada enquanto para metais utiliza-se comumente um triturador (*shredder*).^(10,11)

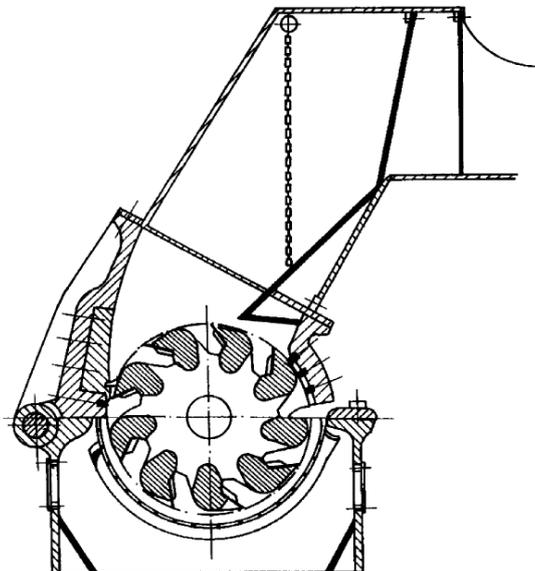


Figura 2: Representação esquemática de um moinho de facas.⁽¹⁰⁾

1.5 Zinco

Antes de 1500 d.C. chineses e indianos já conheciam o zinco à sua maneira. Moedas de zinco já eram cunhadas com 99% de zinco na dinastia Ming (1368-1644). O latão, liga zinco-cobre, já era usado pelos gregos 8000 a.C., sua metalurgia é mencionada em De re Metallica por Agrícola de 1556.⁽¹²⁾

É resistente ao ar devido a formação de uma camada protetora o que confere sua maior aplicação atualmente, a galvanização de chapas metálicas, também é utilizado como forte redutor em processos químicos na forma de pó.

O mais importante mineral de zinco é a esfarelita ZnS que pode-se apresentar também na forma de wustita. Outros minerais importantes estão representados na Tabela 2.

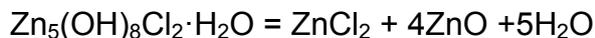
Tabela 2: Minerais de Zinco Importantes⁽¹³⁾

Esmitsonita	$ZnCO_3$
Hemimorfita	$Zn_2SO_4 \cdot H_2O$
Willemita	Zn_2SiO_4
Franklenita	$(Zn, Fe, Mn)O \cdot (Fe_2, Mn_2)O_3$
Hidrozincita	$ZnCO_3 \cdot nZn(OH)_2$
Zincita	ZnO
Troostita ou Baianita	$(Zn, Mn)_2SiO_4$

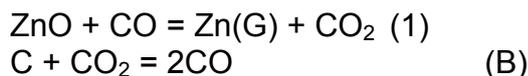
1.6 Termodinâmica da Eliminação de Zinco

O zinco contido inicialmente nas pilhas é oxidado ao longo de sua utilização e assim como o manganês não está presente em uma só forma após a perda de carga da pilha. O zinco metálico que ainda restou na pilha é facilmente retirado através de sua evaporação por se tratar de um metal volátil. As duas outras formas presentes de

zinco são o óxido do metal e uma fase de zinco cloro-hidroxo (silmonkoleita) encontrada também por Oliveira⁽¹⁴⁾ que se acredita ser um complexo 4mol Zn(OH)₂ e 1mol ZnCl₂. Esta fase se decompõe segundo a equação abaixo e se dá por completo incluindo a evaporação do cloreto de zinco abaixo de 260°C.⁽¹⁵⁾



No processo de eliminação do zinco, ocorrem as seguintes reações, nesta ordem, com o aquecimento: evaporação do metal em sua forma reduzida, a decomposição da fase cloro-hidroxo e por fim como etapa cinética mais importante a redução do óxido com a seguinte equação:



Construindo um modelo termodinâmico com as mesmas hipóteses tomadas para o modelo da redução dos óxidos de manganês com os dados retirados de Knache, Kubaschewski e Hesselmann⁽¹⁶⁾ chega-se de forma parecida com Rosenqvist⁽¹⁷⁾ ao sistema apresentado a seguir representado na Figura 3.

$$\begin{aligned} p_{\text{Zn}} &= p_{\text{CO}} + 2 \cdot p_{\text{CO}_2} \\ p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{Zn}} &= K_1 \cdot K_B \quad (1) + (B) \\ p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2} &= K_B \quad (B) \\ p_t &= p_{\text{Zn}} + p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} \end{aligned}$$

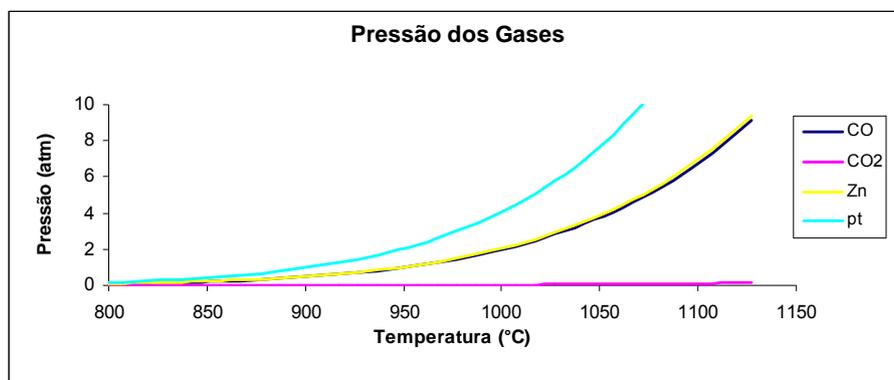


Figura 3: Representação das soluções numéricas do sistema em função da temperatura.

A reação entra em ocorrência significativa quando a pressão total ultrapassa a pressão atmosférica, o que ocorre pouco acima de 900°C. Pode-se perceber que em tais condições a reação gera pouca quantidade de CO.

O zinco que se evapora pode ser precipitado em equipamento próprio como um dedo frio ou qualquer tipo de precipitador refrigerado a água ou em um condensador de banho de zinco líquido similar ao mostrado em Masud⁽¹⁸⁾ com poucas contaminações, pois é o único metal volátil do resíduo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a execução do estudo foram coletados cerca de 7 kg de pilhas, que se encontravam em diversos estados de conservação e são de vários tamanhos e marcas. Nesta parte deve-se salientar que a coleta e armazenagem das pilhas é

uma etapa crítica para a viabilidade da reciclagem. Existem diversos tipos de pilhas no mercado e este estudo tem como alvo apenas pilhas secas Zn-MnO₂. A utilização de lotes com outros tipos pode trazer riscos e resultados inferiores.

O lote foi encaminhado à etapa de moagem em moinho de facas com grelha de 6 mm e potência de 1kVA., depois para um separador magnético Figura 4. Neste separador existe um campo magnético gerado dentro de um tambor por ímãs permanentes de terras raras.



Figura 4: Separador magnético de tambor.

Com o material não magnético foram feitos briquetes com dimensões de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura e massa de aproximadamente 50 g foram feitos em uma prensa hidráulica manual e sem adição de qualquer tipo de aglutinante, aproveitando-se a umidade residual, conseguindo-se com a aplicação de pressões próximas a 50 MPa, aglomerados com resistência mecânica suficiente para seu manuseio e alocação no próximo equipamento.

A seguir os briquetes foram postos em navículas de alumina próprias para serem postas no forno metalúrgico utilizado. Para cada ensaio foram colocados dois briquetes e a navícula era tampada com um punhado de lã de vidro para que o material não caísse dentro do forno, visto que eram dispostas horizontalmente.

A seguir foram feitos os ensaios de redução do material utilizando-se um forno elétrico Lindenberg/BlueM. O forno é composto por uma cuba de aço inoxidável cilíndrica horizontal envolta por material refratário e por uma resistência que durante o ensaio é aquecida. A cuba não é permeável e pode-se controlar a atmosfera interna com fluxos gasosos de oxigênio, nitrogênio ou argônio.

Os ensaios deste trabalho têm por objetivo estudar efeitos térmicos em função do tempo e por este motivo foi determinada uma seqüência de ensaios no forno. Os ensaios de redução executados foram de 800°C, 900°C, 1.000°C, 1.050°C e 1.100°C por tempos variando entre 1 hora, 2 horas, 4 horas, 6 horas e 8 horas totalizando 25 ensaios, com atmosfera de argônio controlada por um fluxo de cerca de 0,5 l / min.

Na Figura 5 está uma foto do material antes de ser briquetado, em que se pode observar a não homogeneidade, e uma foto após o ensaio. O material perde resistência mecânica e quando manipulado torna-se particulado novamente.



Figura 5: Aspecto antes e após o tratamento do resíduo.

As amostras foram analisadas através de balanços de massa ao longo do processo e através de análises químicas de ICP-OES e por DRX do pó. Para as análises de difração a única preocupação extra é a de moer o material em moinho de bolas para se obter um material mais fino a análise quantitativa é complexa.⁽¹⁹⁾ Já as análises químicas por ICP-OES necessitam da digestão do material em solução ácida.

Para a digestão utilizou-se uma solução 10% ácido sulfúrico em volume. As amostras eram expostas à solução em um erlenmeyer na proporção de 1g para 1 ml, durante um período de 24 horas. Esta solução então era encaminhada para o laboratório de análise, onde eram apenas diluídas até a faixa de trabalho do equipamento. A parte não solubilizada nesta digestão foi digerida em água régia com procedimento similar ao descrito anteriormente e também encaminhadas para o ICP-OES para determinação de compostos não solubilizados no ácido sulfúrico. Esta análise não foi feita para todas as amostras, pois os resultados para algumas foram conclusivos para todas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Separação Magnética e Moagem

Na separação magnética do material a parte magnética é de 20%. Na composição apresentada na Tabela 1 a parte ferrosa chega até 15% indicando que ocorre arraste de material não magnético nas separações.

3.2 Perda de Massa

Na Figura 6 estão representadas as curvas de perda de massa nos ensaios no forno. Pode-se perceber que existe um patamar superior para as perdas, o que representa o término das reações de redução do manganês, evaporação do zinco e pirólise do material orgânico. Podemos também observar que em temperaturas de 800 e 900°C não se chega ao término das reações e que acima destas temperaturas chega-se as mesmas perdas mais rapidamente aumentando-se a temperatura.

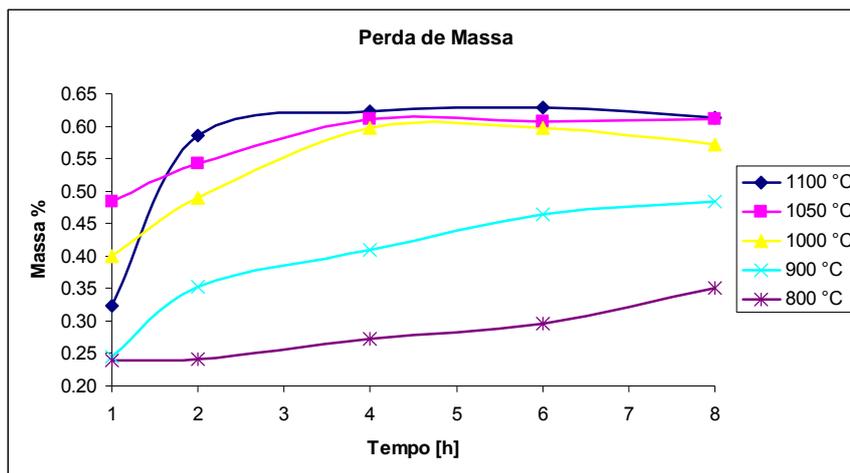


Figura 6: Representação da perda de massa (%) em função do tempo (h).

As reações que ocorrem à medida que o material se aquece são: perda de água por evaporação, redução dos óxidos de manganês, pirólise dos compostos orgânicos, decomposição do hidróxido cloreto de zinco, redução do óxido de zinco e sua evaporação. Fazendo-se o balanço de massa para estas reações chega-se a Tabela 3. A tabela é construída da seguinte maneira: durante a separação magnética perde-se todo o aço subtraindo-se esta massa, esta separação é desconsiderada, pois ocorre fora do forno, o dióxido de manganês é reduzido tendo como redutor o próprio carbono do material, o cloreto de zinco evapora, considerando-se que os compostos orgânicos são formados por polietileno podemos quantificar sua decomposição formando carbono que é mantido no material, o óxido de zinco é reduzido a zinco gasoso pelo carbono sendo eliminado da amostra.

Tabela 3: Balanço de massa entre as etapas

	Composição Média das pilhas	Depois das reações no forno	Padronizado		
Aço	12	0,0		12,2	O ²⁻
Dióxido Manganês	30	24,5	54,1	41,9	Mn ²⁺
Grafite	10	20,8	45,9	45,9	C
Zinco	18	0,0			
Cloreto de Zinco	8	0,0			
Água	7	0,0			
Comp. Orgânico	15	0,0			
				Perda no forno	48,6

As perdas totais calculadas desta maneira chegam a cerca de 50%, valor bem próximo ao representado na Figura 6. Os valores alcançados pelos ensaios de 900°C em 8h também estão próximos ao calculado sem se considerar a perda de zinco na amostra, visto que isto só ocorre acima desta temperatura.

3.3 Difrações de Raios-X

Nas Figura 7, Figura 8, Figura 9, e Figura 10 estão difratogramas do material exposto a certos ensaios. Antes do forno observam-se vários picos na difração causados pela presença dos diversos óxidos e do carbono. Os picos não estão muito evidentes devido à presença dos compostos orgânicos amorfos.

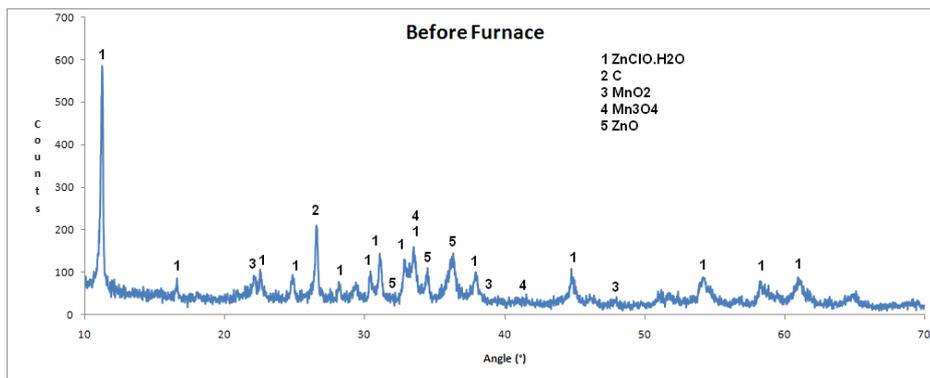


Figura 7: Difratograma do resíduo antes de ir para o forno.

Após ensaio a 800°C ocorre a eliminação de parte do clorato de zinco e redução dos óxidos de manganês ao monóxido. A difração deste material é bem mais simples e fácil de interpretar.

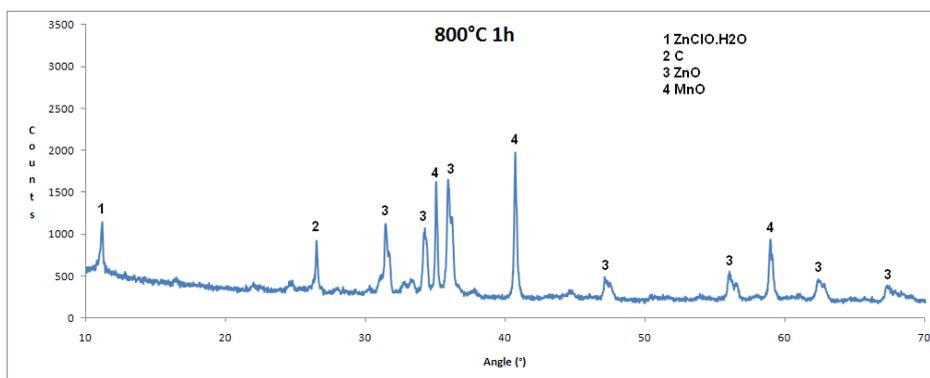


Figura 8: Difratograma do resíduo após ensaio a 800°C e 1 hora.

Após ensaio a 1.000°C o clorato de zinco não aparece mais no difratograma, o que implica numa concentração baixa ou completa eliminação do composto no material. Só restando três materiais na análise.

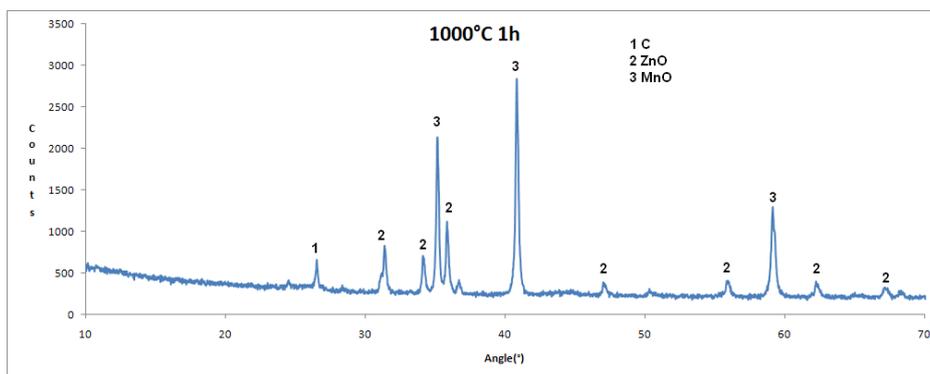


Figura 9: Difratograma do resíduo após ensaio a temperatura de 1.000°C e 1 hora.

Na difração do material tratado a 1.100°C observa-se, além dos mesmos eventos ocorridos nas análises anteriores, que o óxido de zinco está quase totalmente eliminado do material. Sendo agora formado quase que apenas por MnO e Carbono.

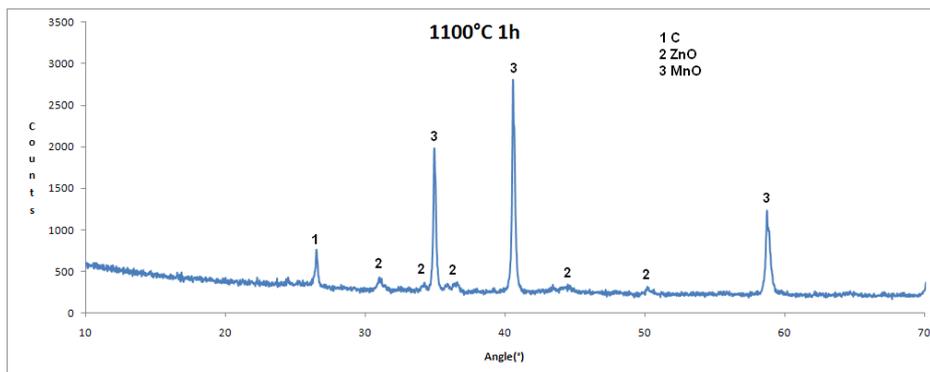


Figura 10: Difratoograma do resíduo após ensaio a temperatura de 1.100°C e 1 hora.

3.4 Espectroscopia

Podemos separar as análises por ICP em dois conjuntos a dos ensaios até 900°C e aqueles realizados acima desta temperatura. No primeiro conjunto ocorrem todas as reações mencionadas menos a eliminação de zinco que é visto pelo aumento da concentração deste. A única diferença entre as curvas é cinética, quanto maior a temperatura mais rápido se chega ao estado final. No segundo conjunto observam-se todas as reações mais a eliminação do zinco e de novo a diferença entre as duas curvas é cinética, a 1.100°C o sistema se estagna depois de 2 horas, a 1.000°C no mesmo período ainda existem resquícios de zinco no material.

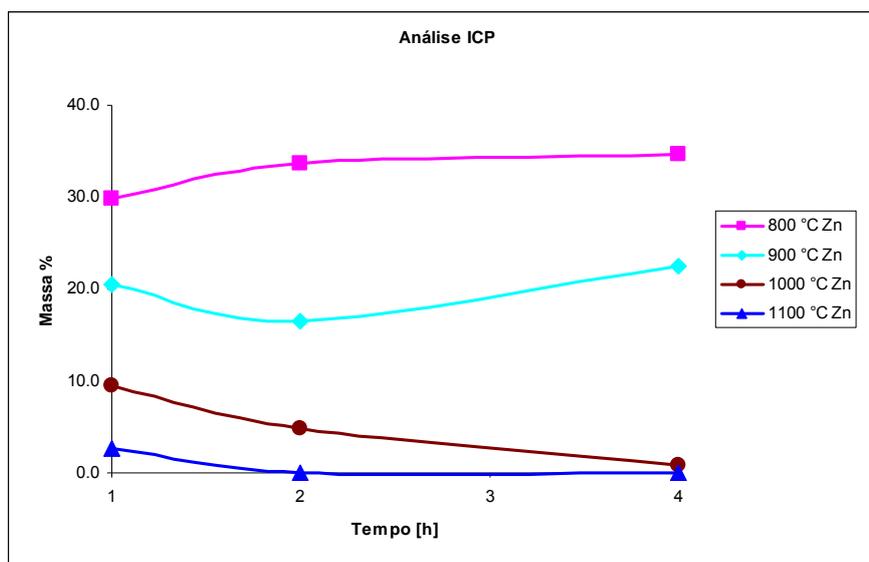


Figura 11: Análises por ICP-OES das amostras.

As concentrações de ferro se mantinham próximas a 1% em todas as amostras, outros metais como cobre e cobalto tinham concentrações da ordem de 0,01%. As concentrações dos metais nas dissoluções em água régia não variaram significativamente de amostra para amostra sendo que eram apenas residuais.

4 CONCLUSÕES

Como conclusões deste trabalho pode-se citar:

- O tratamento do resíduo é possível através da rota proposta.



- Não necessidade de adição de aglutinantes para a briquetagem do material.
- Eliminação quase completa do zinco com tratamento a 1000°C durante 4 horas ou 1100°C durante 2 horas.
- Teores residuais no resíduo de ferro menor que 1% e de zinco menor que 0,1% nestas condições.
- Teor de Manganês no resíduo tratado próximo a 60%, composto basicamente pelo monóxido deste e carbono.

REFERÊNCIAS

- 1 C. R. **Espinosa**, A. M. **Bernardes**, J. A. S. **Tenório**, An overview on the current processes for the recycling of batteries *Denise Journal of Power Sources* 137 (2004) 134–139
- 2 F. **Ferella**, I. **Michelis**, F. **Veglio**, Process for the recycling of alkaline and zinc–carbon spent batteries, *Journal of Power Sources* 183 (2008) 805–811
- 3 Junmin Nan, Dongmei Han, Ming Cui, Minjie Yang, Linmao Pan, Recycling spent zinc manganese dioxide batteries through synthesizing Zn–Mn ferrite magnetic materials, *Journal of Hazardous Materials B133* (2006) 257–261
- 4 Handbook of Battery Materials, Jürgen O. Bosenhard (Ed.) cap 1, G. Hambitzer, K. Pinkwart, C. Ripp, C. Schiller, Wiley-VCH 1999.
- 5 Battery application manual Eveready Carbon Zinc (An / MnO₂) 11/06/01
- 6 DELL, R.M. Batteries: fifty years of materials development. **Journal of Power Sources**, v.134, 2000. p. 139-158.
- 7 RAYOVAC. Alkaline Batteries – “No Mercury” Formula. **Material Safety Data Sheet**, 2007. Disponível (Janeiro 2010) em: <http://www.rayovac.com/technical/msds/007120.pdf>
- 8 RAYOVAC. Zinc Chloride Batteries (Heavy Duty & General Purpose) - "No Mercury, No Cadmium" Formula. **Material Safety Data Sheet**, 2007. Disponível (Janeiro 2010): <http://www.rayovac.com/technical/msds/007132.pdf>
- 9 J. **Svoboda**, T. **Fujita**, Recent developments in magnetic methods of material separation. *Minerals Engineering* 16 (2003) 785–792
- 10 G. **Schuberta**, S. **Bernotat**, Comminution of non-brittle materials, *Int. J. Miner. Process.* 74S (2004) S19–S30 Elsevier
- 11 Adão Benvindo da Luz, João Alves Sampaio, Salvador L. M. de Almeida; *Tratamentos de Minérios*. Cetem. 4^a Ed.
- 12 **Georgius Agricola**, *De Re Metallica*, 1912, Traduzido por Herbert Hoover e Lou Henry Hoover.
- 13 Ed. **F. Habashi**, *Handbook of Extractive Metallurgy* Wiley-VCH vol. II, 1997
- 14 D. C. **Oliveira**. *Reciclagem de Pilhas*. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - USP,. *Orientador*: J. A. S. Tenório.
- 15 O. **Garcia-Martinez**, E. **Vila**, J. L. M. **Vidales**, R. M. **Rojas**, K. **Petrov**, On the thermal decomposition of the zinc(II) hydroxide chlorides Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O and B-Zn(OH)Cl *Journal of Materials Science*, Volume 29, Number 20 / Springer Netherlands October, 1994
- 16 **Knacke**, O. (Ottmar), **Kubaschewski**, O. (Oswald), **Hesselmann**, K. (Klaus), *Thermochemical properties of inorganic substances* Berlin; New York : Springer-Verlag: Verlag Stahleisen, 1991
- 17 Rosenqvist, **Terkel**. *Principles of extractive metallurgy* New York : McGraw-Hill, [1974] McGraw-Hill series in materials science and engineering.
- 18 Masud A. Abdel-latif, Fundamentals of zinc recovery from metallurgical wastes in the Enviroplas process, *Minerals Engineering* 15 (2002) 945–952
- 19 B. D. **Cullity** and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction* (3rd Edition); Prentice Hall.