



# RECICLAGEM DE PILHAS: RECUPERAÇÃO DO MANGANÊS NA FORMA DE DIÓXIDO DE MANGANÊS ELETROLÍTICO<sup>1</sup>

Elizabeth Rodrigues Rangel Roriz<sup>2</sup>

Paulo Von Krüger<sup>3</sup>

Denise Crocce Romano Espinosa<sup>4</sup>

Jorge Alberto Soares Tenório<sup>5</sup>

## Resumo

Neste trabalho, buscou-se verificar a possibilidade de, com a utilização do processo eletrolítico, se obter dióxido de manganês a partir da reciclagem de pilhas e baterias exauridas, visto a grande demanda por produtos que utilizam esse mineral. Utilizou-se, para tanto, uma solução eletrolítica que continha os íons metálicos: Ca(270mg/L), Ni(3000 mg/L), Co (630 mg/L), Mn (115.300 mg/L), Ti (400 mg/L) e Pb (20 mg/L) em meio de ácido sulfúrico. A produção do dióxido de manganês eletrolítico (DME) foi realizada galvanostaticamente, com a utilização de uma fonte estabilizada que monitorava o potencial do eletrodo de trabalho. Utilizou-se um eletrodo de trabalho de chumbo e dois contra - eletrodos de grafite, à temperatura de 98°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) e densidade de corrente de 1,69 A.dm<sup>-2</sup>. O material obtido foi analisado através dos processos de espectrometria de fluorescência de raios-X e difração de raios-X. Os resultados obtidos indicaram que é possível obter dióxido de manganês eletrolítico com pureza de aproximadamente 94% e que a principal variedade alotrópica obtida nas condições do experimento foi a  $\epsilon\text{-MnO}_2$ .

**Palavras -chave:** Reciclagem de resíduos urbanos; Manganês; Eletrodeposição.

## BATTERY RECYCLING: RECOVERY OF MANGANESE IN THE FORM OF ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE

### Abstract

This work seeks to verify the possibility of using depleted batteries as a source of manganese applying the electrolytic process, considering the growing demand for products containing manganese in their composition. It was used an electrolyte solution containing the metal ions: Ca (270mg / L), Ni (3000 mg / L), Co (630 mg / L), Mn (115.300 mg / L) , Ti (400 mg / L) and Pb (20 mg / L) in concentrated sulfuric acid. The production of electrolytic manganese dioxide (EMD) was performed through galvanization using a stabilized source that monitored the potential of the working electrode. It was used an electrode of lead and two counter electrodes of graphite at a temperature of 98°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) and current density of 1.69A.dm<sup>-2</sup>. The material obtained was analyzed through the process of X-ray fluorescence spectrometry and X-ray diffraction. The results indicated that it is possible to obtain electrolytic manganese dioxide with a purity of about 94% and that the main allotropic variety obtained under the conditions of the experiment was the  $\epsilon\text{-MnO}_2$ .

**Keywords:** Urban waste recycling; Manganese; Electroplating.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> MSc. Instituto Federal do Espírito Santo

<sup>3</sup> Engenheiro Metalúrgico Escola de Minas, Ouro Preto

<sup>4</sup> Universidade de São Paulo

<sup>5</sup> Doutor. Universidade de São Paulo



## 1 INTRODUÇÃO

O dióxido de manganês eletrolítico (DME) é o principal componente ativo presente nos catodos em vários sistemas de pilhas. O sistema mais comum dentre os que utilizam dióxido de manganês é o sistema de pilhas primárias alcalinas Zn/MnO<sub>2</sub>. Esse componente também é encontrado no sistema aquoso de pilhas Zn-carbono e em algumas pilhas de lítio. Atualmente, tem sido investigado seu uso como precursor na produção do espinélio (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), um dos principais candidatos a serem utilizados como material para catodo de baterias recarregáveis de lítio.<sup>(1,2)</sup>

A utilização do dióxido de manganês eletrolítico na indústria de pilhas alcalinas excedeu 23.000 t/ano em 2002.<sup>(3)</sup> O elevado consumo dessa substância decorre da crescente demanda por pilhas no mercado, gerada pela grande produção e consumo de dispositivos eletrônicos portáteis como câmeras digitais, MP3, celulares, computadores e brinquedos de alta tecnologia, cujas fontes de alimentação são, quase exclusivamente, pilhas que apresentam o sistema Zn/MnO<sub>2</sub>. Essas pilhas representam uma porcentagem significativa do total de baterias disponíveis no mercado, devido, principalmente, às características de desempenho do dióxido de manganês catódico.<sup>(4)</sup> e a seu baixo custo.

Para ser utilizado na fabricação de pilhas, o Dióxido de manganês tem que, necessariamente, apresentar propriedades especiais como alto grau de pureza, grande atividade eletroquímica e não deve conter impurezas tais como cobre, níquel, arsênio e cobalto, nem teor de óxido de ferro acima de 4%. Assim, embora depósitos sedimentares sejam encontrados em todo o mundo, a dificuldade para se obter na natureza o dióxido de manganês propício para a produção de pilhas advém do fato de que em um número limitado desses depósitos existem minérios com teores de manganês em quantidade suficiente para seu aproveitamento econômico em escala industrial.<sup>(5)</sup>

Os minerais de manganês extraídos da natureza podem, portanto, seguir duas diferentes rotas na produção de pilhas. Caso os minerais atendam às exigências para esse uso, podem ser utilizados diretamente (in natura) e, caso não atendam a essas exigências, são utilizados como matéria prima na síntese do dióxido de manganês, por meio de procedimentos químicos ou métodos eletroquímicos.<sup>(5)</sup>

Com a crescente demanda por produtos que contém manganês em sua composição, torna-se cada vez mais necessário o uso de fontes secundárias desse metal. Para isso, vem-se estudando a utilização de minérios de baixo grau de manganês (inferior a 40%), de nódulos oceânicos de manganês e de materiais que contém manganês tais como, sucatas de aço, eletrodos gastos, catalisadores usados, escórias e resíduos de pilhas.<sup>(Erro! Indicador não definido.)</sup>

Dentre essas propostas de fontes secundárias, fixamo-nos, neste trabalho, na utilização de baterias exauridas, que é viável devido ao alto teor de dióxido de manganês (28 a 38%) presente na composição das pilhas produzidas com esse material.<sup>(6)</sup>

O objetivo deste trabalho reside na proposta de utilização do processo eletrolítico para a recuperação do manganês presente na lixívia de pilhas e baterias exauridas.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

A proposta deste trabalho é obter o dióxido de manganês eletrolítico a partir de solução sintética preparada com base nos resultados obtidos por Espinosa,<sup>(7)</sup> em pesquisa que teve como objetivo caracterizar uma amostra de pilhas e baterias usadas e estudar os principais parâmetros para uma rota pirometalúrgica e hidrometalúrgica de obtenção dos metais nelas contidos.

A análise química realizada nas amostras após redução e separação magnética revelou que o manganês é o principal constituinte (62,9%) da fração não magnética. Foi também verificado na etapa hidrometalúrgica que 88% dessa fração se solubiliza em ácido sulfúrico, o que resulta numa solução com um teor em íons manganosos de 115.300 mg/L.

Esse achado despertou o interesse por se pesquisar a viabilidade da recuperação do manganês contido nessa solução, através do processo eletrolítico, para a obtenção do dióxido de manganês eletrolítico.

A parte experimental desta pesquisa partiu, portanto, da preparação da solução sintética, que seguiu o ensaio de eletrólise, para a obtenção do dióxido de manganês.

### 2.1 Preparação da Solução Eletrolítica

Os reagentes utilizados na preparação da solução foram sulfato de cobalto heptaidratado (Merck P.A), sulfato manganoso monoidratado (Proquimios P.A), sulfato de cálcio diidratado (Carlo Erba P.A), sulfato de níquel hexaidratado (Vetec P.A), sulfato de chumbo (Aldrich P.A), óxido de titânio IV (Vetec) e ácido sulfúrico.

A solução foi preparada adicionando-se os seguintes reagentes:  $MnSO_4 \cdot H_2O$ ,  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , de  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $PbSO_4$ ,  $H_2SO_4$  concentrado, solução de titânio e água destilada suficiente para completar um litro da solução. A quantidade adicionada de cada reagente foi calculada para fornecer a concentração de íons e o valor de pH correspondente à solução encontrada no trabalho de Espinosa.<sup>(7)</sup>

A Tabela 1 fornece os valores das concentrações em mg/L dos íons metálicos e o pH final da solução eletrolítica.

**Tabela 1.** Composição da solução eletrolítica

Reagente	Íon metálico	Conc.(mg/L)	pH
$MnSO_4 \cdot H_2O$	$Mn^{2+}$	115300	0,30
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	$Co^{2+}$	630	
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$Ca^{2+}$	270	
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	$Ni^{2+}$	3000	
$PbSO_4$	$Pb^{2+}$	20	
$TiO_2$	Solução ácida de $TiO^{2+}$	400	

### 2.2 Ensaio de Eletrólise

A célula utilizada durante o processo eletrolítico foi constituída por um béquer de 250 mL de capacidade, para o qual se confeccionou uma tampa com aberturas para: dois contra eletrodos, um eletrodo de trabalho, um termômetro e um condensador, conforme mostrado nas Figuras 1 e 2.

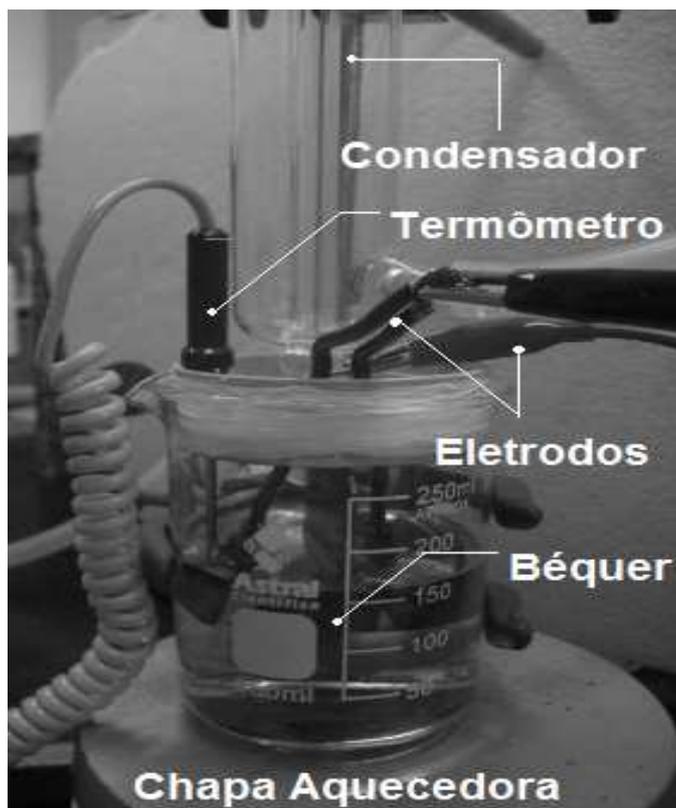


Figura 1. Foto da célula eletroquímica desenvolvida para produção do DME.

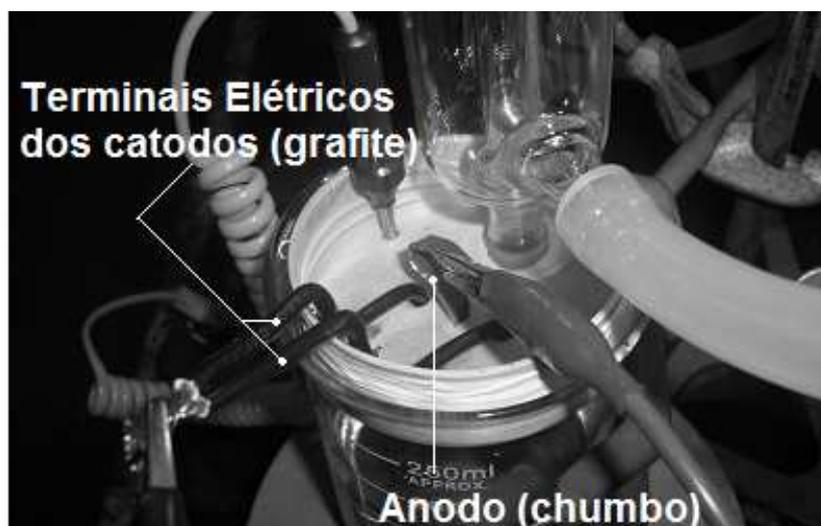
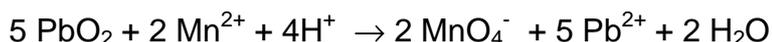


Figura 2. Detalhamento da tampa da célula eletrolítica.

Utilizou-se uma chapa de chumbo de 5,0 cm de altura, 2,0 cm de largura e 0,1 cm de espessura como eletrodo de trabalho (anodo) e dois grafites com 2,5 cm de altura, 1,0 cm de largura e 0,5 de espessura como contra eletrodo (catodo). Um volume de 150 mL de solução eletrolítica foi previamente aquecido com o auxílio de uma placa aquecedora, com agitação magnética, antes de a célula ser fechada. Esse tratamento foi necessário para evitar a formação do íon permanganato na solução, que ocorria quando a mesma ficava em contato com o anodo de chumbo até que fosse atingida a temperatura necessária para se iniciar a eletrólise. É provável que a formação do íon permanganato se dê através da reação que pode ser representada pela equação:<sup>(8)</sup>



O anodo foi previamente pesado numa balança analítica e parcialmente imerso (3 cm) no eletrólito já aquecido. Após o fechamento da célula, a síntese do DME foi realizada galvanostaticamente. Utilizou-se uma fonte de alimentação DC Regulada Power Supply modelo 3003 para monitorar a tensão e a corrente. A solução foi eletrolisada por 1 hora e 10 minutos à temperatura de 98°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) e à densidade de corrente de 1,69 A.dm<sup>-2</sup>.

Após ser retirado do banho eletrolítico e lavado com água destilada até pH entre 6 e 7, o DME produzido foi seco em estufa à temperatura de 100°C até atingir peso constante. O material depositado foi removido mecanicamente e enviado para caracterização.

A caracterização estrutural do depósito de DME foi realizada por difratometria de raios-X 9. O equipamento utilizado foi um difratômetro marca PHILIPS, modelo MPD 1880, com radiação incidente Cu-K $\alpha$ . Antes da análise, a amostra de DME foi triturada em um almofariz até se obter um pó suficientemente fino para os ensaios de difração. O difratograma obtido foi comparado com difratogramas padrões das fichas cristalográficas do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). A técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X foi utilizada para a determinação qualitativa e quantitativa da presença de elementos nas amostras de DME. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de fluorescência de raios-X seqüencial Axios Advanced (PANalytical). Antes das análises as amostras foram trituradas e seus pós prensados para preparação de pastilhas.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Ensaio de Eletrólise

No ensaio de eletrólise para obtenção do DME, verificou-se evolução de gás no contra eletrodo (catodo) e formação de um sólido de coloração preta no eletrodo de trabalho (anodo).

O depósito de dióxido de manganês formado sobre o eletrodo se desprende na forma de placas finas e irregulares. A Figura 3 apresenta imagem das partículas do DME.



**Figura 3** - Foto do DME produzido nas condições  $j = 1,69\text{A.dm}^{-2}$  e  $T = 98^\circ\text{C}$  após removido da superfície do eletrodo.

A eficiência de corrente (E.C) da oxidação eletrolítica foi de 116%. Esse valor foi calculado usando-se a seguinte equação, deduzida a partir da lei de Faraday:

$$E.C(\%) = \frac{MnF}{WIt} \times 100 \quad , \text{ onde}$$

M = massa real depositada sobre o eletrodo  
n = número de elétrons envolvidos na reação  
F = Constante de Faraday (96500 C)  
I = Corrente em Amperes  
t = tempo em segundos  
W = massa molar do  $MnO_2$

### 3.2 Difração de Raios – x

A Figura 4 mostra o difratograma para amostra de DME obtida a  $98^\circ C (\pm 2^\circ C)$  e densidade de corrente  $1,69 A.dm^{-2}$ .

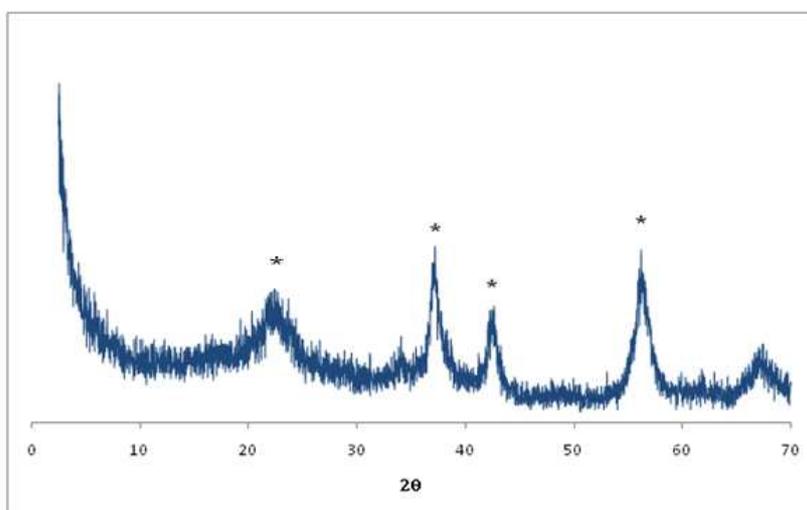


Figura 4. Difratograma de raios-X da amostra do DME (\* Picos característicos do  $MnO_2 - \epsilon$ ).

### 3.3 Análise Química

A Tabela 2 apresenta a composição química do material depositado sobre o eletrodo de chumbo e a composição do DME comercial.<sup>(9,10)</sup>

**Tabela 2.** Resultado da análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X do DME obtido para 1,69 A.dm<sup>-2</sup> e 98°C (±2°C) e a composição do DME comercial (dados em porcentagem em massa)

Amostra DME		Amostra DME comercial	
Composição	Concentração(%)	Composição(%)	Concentração
Ca	0,04	Ca	-
Ti	1,39	Ti	0,025
MnO <sub>2</sub>	93,89	MnO <sub>2</sub>	91 (mínima)
Co	0,19	Co	0,0005 – 0,003
Ni	0,21	Ni	0,0005 – 0,003
Pb	1,34	Pb	0,2 (no máximo)
Na	0,37	Na	0,23
P	0,02	P	-
S	1,50	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,30
Cl	0,25	HCl	0,10
K	0,47	K	0,03
Fe	0,21	Fe	<1
Al	0,03	Al	-
Si	0,09	Si	-
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,02
		Cu	0,0005

## 4 DISCUSSÃO

### 4.1 Ensaio de Eletrólise

Os fenômenos observados nos eletrodos durante o processo de eletrólise são coerentes com a reação de obtenção do dióxido de manganês eletrolítico citado na literatura.<sup>(11)</sup> A reação geral do processo é representada pela seguinte equação:  $Mn^{2+}_{(aq.)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow MnO_{2(s)}\downarrow + 2H^+_{(aq.)} + H_{2(g)}\uparrow$ . Nesse processo ocorre a evolução de gás hidrogênio no catodo e deposição de dióxido de manganês no anodo.

Conforme verificado na Figura 3 as partículas de DME se despreendem da superfície do eletrodo de forma irregular. Isso ocorre porque o DME tem uma tendência a formar finas fissuras quando é extraído de um banho eletrolítico quente e arrefecido a temperatura ambiente. Consequentemente, o produto final apresenta-se muitas vezes quebrado em pedaços irregulares.<sup>(12.13)</sup>

Valores acima de 100% para a eficiência de corrente no processo de obtenção do DME já foram registrados na literatura.<sup>(14-16)</sup> No entanto, deve-se considerar que a presença de água estrutural, presença de contaminantes ou a deposição de eletrólitos nos poros do material, que é tipicamente poroso, podem mascarar o resultado por gerar aumento de massa total do depósito.<sup>(17)</sup>

### 4.2 Difração de Raios – x

Na Figura 4 observam-se reflexões concordantes com a ficha cristalográfica JCPDS 30-0820, referente à forma alotrópica ε-MnO<sub>2</sub>. Desse resultado, conclui-se que os parâmetros de eletrólise usados no experimento são favoráveis à formação de DME com predominância da forma ε-MnO<sub>2</sub>, desejável para a fabricação de pilhas. Por outro lado, o aspecto do difratograma obtido indica que a cristalinidade da amostra é baixa. A natureza pobremente cristalina é descrita na literatura.<sup>(18-20)</sup>

### 4.3 Análise Química

Analisando os resultados da Tabela 2, nota-se que o teor de pureza do dióxido de manganês obtido nas condições do experimento foi de 93,89%. Comparando os resultados das análises com as especificações do dióxido de manganês eletrolítico comercial percebe-se que, quanto à concentração de  $\text{MnO}_2$ , o resultado está de acordo com a especificação requerida para o uso na produção de pilhas -  $\text{MnO}_2$  (seco) porcentagem mínima de 91%.

Analisando as impurezas presentes no resultado da análise, percebe-se que houve contaminação tanto por materiais adicionados ao banho eletrolítico (o que é perfeitamente explicável) quanto por outros materiais. Essa contaminação pode ser proveniente de impurezas das substâncias químicas utilizadas para o banho, de contaminação externa de impurezas do material do eletrodo ou da manipulação da amostra. Além disso, o material foi analisado por fluorescência de raios-X e, portanto pode ser um erro causado pela técnica de análise.

Dentre as impurezas encontradas, comumente descritas na literatura: o teor de chumbo (1,34%) está acima do valor permitido que é de, no máximo, 0,2%. A concentração do Pb sugere a contaminação do DME durante a etapa de remoção do material depositado sobre o eletrodo de chumbo. Devido ao tamanho do eletrodo, área superficial de  $0,3 \text{ dm}^2$ , foi necessário a remoção quase que total do material depositado para se obter massa suficiente para efetuar a caracterização do DME. Possivelmente este tipo de contaminação seria minimizado se o processo fosse efetuado em uma escala maior. Ni, Co e Ti, também encontram-se acima dos valores exigidos para um DME grau bateria, uma vez que os valores especificados para o DME comercial para tais elementos são: 0,0005% a 0,003% para Ni e Co e 0,025% para Ti.

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados apontam para a viabilidade desse processo de reciclagem como alternativa diante da escassez de fontes naturais de  $\text{MnO}_2$  com características compatíveis com a aplicação em questão e como forma de diminuição da poluição ambiental causada pelo descarte de pilhas e baterias. Utilizando-se anodo de chumbo e nas condições experimentais: densidade de corrente de  $1,69 \text{ A.dm}^{-2}$  e temperatura da solução eletrolítica de  $98^\circ\text{C} (\pm 2^\circ\text{C})$  é possível obter dióxido de manganês eletrolítico com 93,98% de pureza e com a forma estrutural  $\epsilon\text{-MnO}_2$  a partir do reaproveitamento de pilhas e baterias.

### Agradecimentos

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Materiais do Departamento de Metalurgia da USP, onde esse trabalho foi desenvolvido na forma de uma dissertação de Mestrado e a CAPES pela concessão de bolsa de MSc. ao primeiro autor.

### REFERÊNCIAS

- 1 STROBEL, P.; IBARRA-PALOS, A.; ANNE, M.; POINSIGNON, C.; CRISCI, A.. **Cation ordering in  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$  spinels: structural and vibration spectroscopy studies.** Solid State Sciences 5, 1009–1018, 2003.

- 2 KOMABA, S.; SASAKI, T.; KUMAGAI, N. **Preparation and electrochemical performance of composite oxide of alpha manganese dioxide and Li-Mn-O spinel.** *Electrochimica Acta* 50, p. 2297 – 2305, 2005.
- 3 ZHANG, W.; CHENG, Y. C.. **Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/ secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide.** *Hydrometallurgy* 89, p. 137-159, 2007.
- 4 BROWNING, J. G.; DONNE W. S.. **Electrochemical kinetic behaviour of the aqueous manganese dioxide electrode.** *Journal of Applied Electrochemistry* 35:437–443, 2005.
- 5 SAMPAIO, A. J.; ANDRADE, M. C.; DUTRA, A. J. B. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações.** CETEM, Rio de Janeiro, Pág. 515 a 530, 2005. Disponível em <http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-137-00.pdf>. Acesso em Janeiro 2009.
- 6 RAYOVAC Material Safety Data Sheet, 2007. Disponível em <<http://www.rayovac.com>>. Acesso em Ago. 2008.
- 7 ESPINOSA, D. C. R. **Reciclagem de pilhas e baterias.** 2008. 144p. Tese – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- 8 VOGEL, A. I., **Química Analítica Qualitativa.** 5 Ed.. São Paulo. Editora Mestre Jou, 1981. 665p.
- 9 CHEMETAL. Disponível em <<http://www.chemetal.cn/electrolytic-manganese-dioxide.htm>> Acesso em Ago. 2008.
- 10 TOSOH. Disponível em <http://www.tosoh.com/Products/tcgmag.htm>. Acesso em Julho 2009.
- 11 RODRIGUES, S.; MUNICHANDRAIAH, N; SHUKLA, A. K. **A cyclic voltammetric study of the kinetics and mechanism of electrodeposition of manganese dioxide.** *Journal of applied electrochemistry* 28, 1235-1241, 1998.
- 12 PREISLER, E. **Electrodeposited manganese dioxide with preferred crystal growth.** *Journal of applied electrochemistry* 6, 301-310, 1976.
- 13 PREISLER, E. **Growth of electrodeposited gamma-manganese dioxide from a suspension bath.** *Journal of Applied Electrochemistry* 19 (1989) 540-546.
- 14 DUTRA, A. J. B.; ALMEIDA, I. C. F. **Efeito da densidade de corrente e temperatura na área superficial do dióxido de manganês eletrolítico.** *Revista Matéria*, v. 11, n. 1, pp. 60 – 69, 2006.
- 15 GHAEM, M.; BINDER, L **Effects of direct and pulse current on electrodeposition of manganese dioxide.** *Journal of Power Sources* 111, 248–254, 2002.
- 16 MATSUKI, K. ; ENDO, T.; KAMADA, H. **SEM studies of electrolytic manganese dioxide.** *Electrochimica Acta*, 29, 983 – 993, 1994.
- 17 OWEN, M. P.; LAWRENCE, A.; DONNE S. W. **An electrochemical quartz crystal microbalance study into the deposition of manganese dioxide.** *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4630–4639.
- 18 LAURINDO, E. A, FÁBIO, A.; SANTOS, M. L.; FERRACIN, L. C.; CARUBELLI, A.; BOCCHI, N. FILHO, R. C. R. **Produção de dióxido de manganês eletrolítico para uso em baterias de lítio.** *Quimica Nova*, 22, 600, 1999.
- 19 RODRIGUES, S.; MUNICHANDRAIAH, N; SHUKLA, A. K. **A cyclic voltammetric study of the kinetics and mechanism of electrodeposition of manganese dioxide.** *Journal of applied electrochemistry* 28, 1235-1241, 1998.
- 20 MATSUKI, K. ; ENDO, T.; KAMADA, H. **SEM studies of electrolytic manganese dioxide.** *Electrochimica Acta*, 29, 983 – 993, 1994.