



**ESCOLA POLITÉCNICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

*Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais*

***Trabalho de Formatura
(01/12/2000)***

RECICLAGEM DE PILHAS

Aluna: Denise Corrêa de Oliveira.....NUSP. 2255291

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

ÍNDICE

RESUMO	5
1 INTRODUÇÃO	7
1.1 Tipos de pilhas.....	9
1.1.1 Pilhas secas	9
1.1.2 Pilhas alcalinas.....	12
1.1.3 Baterias de mercúrio-óxido.....	16
1.1.4 Baterias de zinco-ar.....	17
1.1.5 Baterias de prata-óxido.....	17
1.1.6 Baterias de níquel-cádmio	17
1.1.7 Baterias de lítio.....	18
1.2 Produção de pilhas no brasil e no mundo	19
1.3 Impacto das Pilhas no Meio Ambiente	22
1.3.1 Cádmio e seus efeitos	22
1.3.2 Mercúrio e seus efeitos.....	23
1.3.3 Destinação das pilhas: compostagem, aterros e incineração.....	27
1.3.3.1 Compostagem.....	28
1.3.3.2 Aterros sanitários	30
1.3.3.3 Incineração.....	31
1.3.4 A necessidade da reciclagem	32
1.4 A reciclagem de pilhas	36
1.4.1 Processo SUMITOMO	43

1.4.2 Processo RECYTEC.....	45
1.4.3 Processo ATECH.....	48
2 OBJETIVOS	51
3 METODOLOGIA.....	52
3.1 PRIMEIRA ETAPA: caracterização da sucata por desmontagem manual	54
3.2 SEGUNDA ETAPA: Rota de tratamento para pilhas que não contenham Hg.....	56
3.2.1 Pilhas secas	57
3.2.1.1 Moagem	57
3.2.1.2 Secagem	57
3.2.1.3 Separação magnética	60
3.2.1.4 Separação granulométrica da fração não-magnética.....	62
3.2.1.5 Separação densitária em água	62
3.2.1.6 Separação densitária em bromofórmio	63
3.2.2 Pilhas alcalinas	64
3.2.2.1 Moagem	64
3.2.2.2 Separação magnética	64
3.2.2.3 Tratamento da fração não magnética	67
3.2.3 Mistura de pilhas secas e alcalinas	68
3.2.3.1 Moagem e secagem.....	68
3.2.3.2 Separação magnética	69

3.2.3.3 Separação granulométrica	69
3.2.3.4 Separação densitária	69
3.3 TERCEIRA ETAPA: Rota de tratamento para pilhas que contém Hg	70
3.3.1 Comportamento das pilhas secas a alta temperatura: análises térmogravimétricas:	71
3.3.2 Tratamento pirometalúrgico.....	71
3.3.3 Análises	75
3.3.4 Difração de raios-X.....	75
 4 RESULTADOS	76
4.1 PRIMEIRA ETAPA: caracterização da sucata por desmontagem manual	76
4.1.1 Pilhas secas	76
4.1.2 Pilhas alcalinas.....	79
4.2 SEGUNDA ETAPA: Rota de tratamento para pilhas que não contenham Hg.....	84
4.2.1 Pilhas secas	84
4.2.1.1 Moagem	84
4.2.1.2 Secagem	86
4.2.1.3 Separação magnética	92
4.2.1.4 Separação granulométrica da fração não-magnética.	94
4.2.1.5 Separação densitária em água	95
4.2.1.6 Separação densitária em bromofórmio	97

4.2.2 Pilhas alcalinas	100
4.2.2.1 Moagem	100
4.2.2.2 Separação magnética	101
4.2.2.3 Tratamento da fração não magnética	109
4.2.3 Mistura de pilhas secas e alcalinas	110
4.2.3.1 Moagem	110
4.2.3.2 Secagem	111
4.2.3.3 Separação magnética	111
4.2.3.4 Separação granulométrica	112
4.2.3.5 Separação densitária	112
4.3 TERCEIRA ETAPA: Rota de tratamento para pilhas que contém Hg	116
4.3.1 Comportamento das pilhas secas a alta temperatura: análises térmogravimétricas	116
4.3.2 Ensaios a altas temperaturas	122
4.3.3 Difração de raios-X	124
 5 CONCLUSÕES	 129
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 131

RESUMO

As pilhas à base de zinco, secas e alcalinas, aplicadas para utilização doméstica apresentam em sua constituição alguns metais pesados sendo os mais importantes o zinco, o manganês e o mercúrio. Existe um grande esforço dos fabricantes no sentido de eliminar este último. Apesar de ser um resíduo urbano, nos países europeus é crescente a preocupação com a destinação final deste material. Apesar dos trabalhos realizados nos últimos anos, a reciclagem destas pilhas ainda não é economicamente competitiva, comparada à destinação em aterros por exemplo. Os tratamentos de pilhas de menor custo baseiam-se em operações unitárias de tratamentos de minérios, como moagem, classificação granulométrica, separação magnética, separação granulométrica e separação em meio denso. No entanto, um dos requisitos indispensáveis para seu sucesso e um dos objetivos do presente trabalho foi a eliminação do mercúrio presente nas pilhas, que deve ser feita nos primeiros estágios de tratamento. Assim, o presente estudo teve por objetivos caracterizar as sucatas de pilhas (secas e alcalinas) e definir os parâmetros e rendimentos das etapas de tratamentos destas sucatas baseados em operações unitárias de tratamentos de minérios, de baixo custo, visando a remoção desse tipo de resíduo do lixo urbano e recuperação de materiais como zinco e grafite. Foram empregadas as técnicas de moagem em moinho de martelos, classificação granulométrica, separação magnética e separação densitária. Esta rota pode levar à recuperação de 14,5 kg de zinco a partir de uma amostra inicial de 100kg

de pilhas secas. No entanto, para pilhas alcalinas e misturas dos dois tipos o processamento só forneceu bons resultados até a etapa de separação magnética: moagem, secagem, separação magnética. As caracterizações foram feitas por análises químicas, análises térmicas e difração de raios-X. Em pilhas secas identificou-se zinco, papel, papelão e plástico, aço, grafite, piche e de uma pasta preta, contendo negro de fumo, dióxido de manganês, negro de acetileno, cloretos de zinco e de mercúrio, em composição bastante semelhante à indicada por fabricantes. A caracterização de pilhas alcalinas permitiu a identificação de aço, plástico, papel de filtro, e de uma pasta branca contendo principalmente zinco e KOH, em composição bastante semelhante à indicada por fabricantes. Considerando-se a presença de mercúrio nas pilhas secas, o presente trabalho também objetivou o tratamento destas segundo uma rota pirometalúrgica, com tratamentos em temperaturas até 600°C, para retirada do Hg. Obteve-se eliminação de até 95% do mercúrio presente nas pilhas secas com tratamento a 600°C durante duas horas. O tratamento pirometalúrgico também viabilizou a recuperação do zinco presente nessas pilhas por destilação em temperaturas maiores, 900°C e 1000°C. O tratamento a 1000°C sob vácuo reduziu significativamente o teor de zinco das pilhas zinco-carbono, e possibilitou a redução do Mn^{4+} para Mn^{2+} .

1 INTRODUÇÃO

Pilhas funcionam com base no princípio da célula eletrolítica, ou seja, através de reações químicas em que há transferência de elétrons de um radical químico a outro. Radicais (átomos ou moléculas) dotados de carga elétrica recebem o nome de íons. Os que possuem carga negativa chamam-se ânions; os de carga positiva são os cátions. Nas células eletrolíticas os ânions e os cátions são fornecidos por uma solução – em forma líquida ou pastosa – chamada eletrólito. Em contato com este há duas peças de substâncias condutoras, diferentes entre si, que são os eletrodos. Os ânions acumulam-se num dos eletrodos e os cátions no outro ⁽¹⁾.

Os componentes de pilhas potencialmente agressivos à saúde incluem o mercúrio, o chumbo, cobre, zinco, cádmio, manganês, níquel e lítio. Estes componentes têm as mais variadas funções nos diferentes tipos de pilhas. O mercúrio, por exemplo, é utilizado para revestir o eletrodo de zinco para reduzir sua corrosão e aumentar a performance da pilha. Nas pilhas secas, o MnO_2 age como despolarizador, evitando a formação de hidrogênio no eletrodo de carbono. O grafite, por sua vez, aumenta a condutividade ^{(2), (3)}.

Para promover a reciclagem de pilhas, é necessário inicialmente o conhecimento de sua composição. No entanto, não há uma correlação entre o tamanho ou formato das pilhas e a sua composição. A classificação poderia ser

obtida por observação visual, de acordo com uma convenção determinada pelos fabricantes, para a diferenciação dos diferentes tipos de baterias (zinco-carbono, alcalinas-manganês, mercúrio, óxido de prata, zinco-ar, lítio, níquel-cádmio, níquel-metal-hidreto) ⁽⁴⁾.

Quanto à denominação, alguns autores classificam as pilhas em recarregáveis e primárias. Estas últimas são também chamadas de células secas e não são recarregáveis, o que inclui, portanto, nesta classe, as pilhas alcalinas e não alcalinas. Mas há também autores que classificam as pilhas pelo tipo de eletrólito. Nesse caso, as pilhas alcalinas são as que possuem eletrólito de KOH e as pilhas secas são as "não alcalinas". Estas podem ser subdivididas em dois tipos de células: Leclanché (Zinco-Carbono) e Zinco cloreto. A primeira utiliza eletrólito de NH_4Cl e a segunda ZnCl_2 . Contudo, na prática, existe uma combinação dos dois eletrólitos para estas duas células e na realidade um eletrólito da célula Leclanché contém em torno 15% de ZnCl_2 e 27% cloreto de amônio em água, enquanto a célula zinco-cloreto é aquela que possui pouco cloreto de amônio e mais zinco cloreto. Mas os elementos essenciais de todas as células é o mesmo (eletrodo negativo de Zn, eletrodo positivo de MnO_2 com grafita, incluindo a pilha alcalina), e o que muda é o eletrólito.

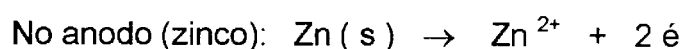
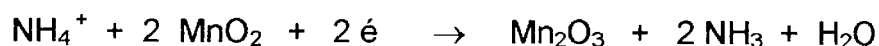
No presente trabalho será utilizada a segunda classificação, denominando-se *pilhas secas* as pilhas com eletrólitos de cloreto de amônio e de zinco e *pilhas alcalinas* as que possuem como eletrólito o KOH.

1.1 TIPOS DE PILHAS

1.1.1 PILHAS SECAS

As pilhas secas são as de uso mais comum, por exemplo em lanternas, rádios e relógios, nos tamanhos AAA (conhecida como "palito"), AA (pequena, o tamanho mais usado), C (média), D (grande). São formadas por uma haste de carbono (situada no centro da pilha), envolta em pó de MnO_2 (eletrodo positivo). Um revestimento externo de zinco cumpre o duplo papel de funcionar como eletrodo negativo e como recipiente para o conjunto. Entre a haste de carbono e o revestimento de zinco dispõe-se o eletrólito, uma pasta úmida composta de cloreto de amônio, cloreto de zinco, dióxido de manganês (que evita a formação de hidrogênio no eletrodo de carbono e conseqüentemente o aumento da pressão interna) e partículas de carbono (para aumento de condutividade). Há ainda uma extremidade de aço que recobre a haste de carbono e emerge no centro do dispositivo. O eletrodo negativo de zinco é normalmente revestido com uma capa em aço, um separador de plástico ou papelão, um isolante (camada asfáltica ou nylon) e aditivos para evitar a corrosão do zinco (Hg, Pb, Cd, In) ^{(1), (5), (6)}.

Nas pilhas secas o par que produz os 1,5 volts é o seguinte:



As figuras 1 e 2 mostram esquemas dos componentes da pilha seca descrita.

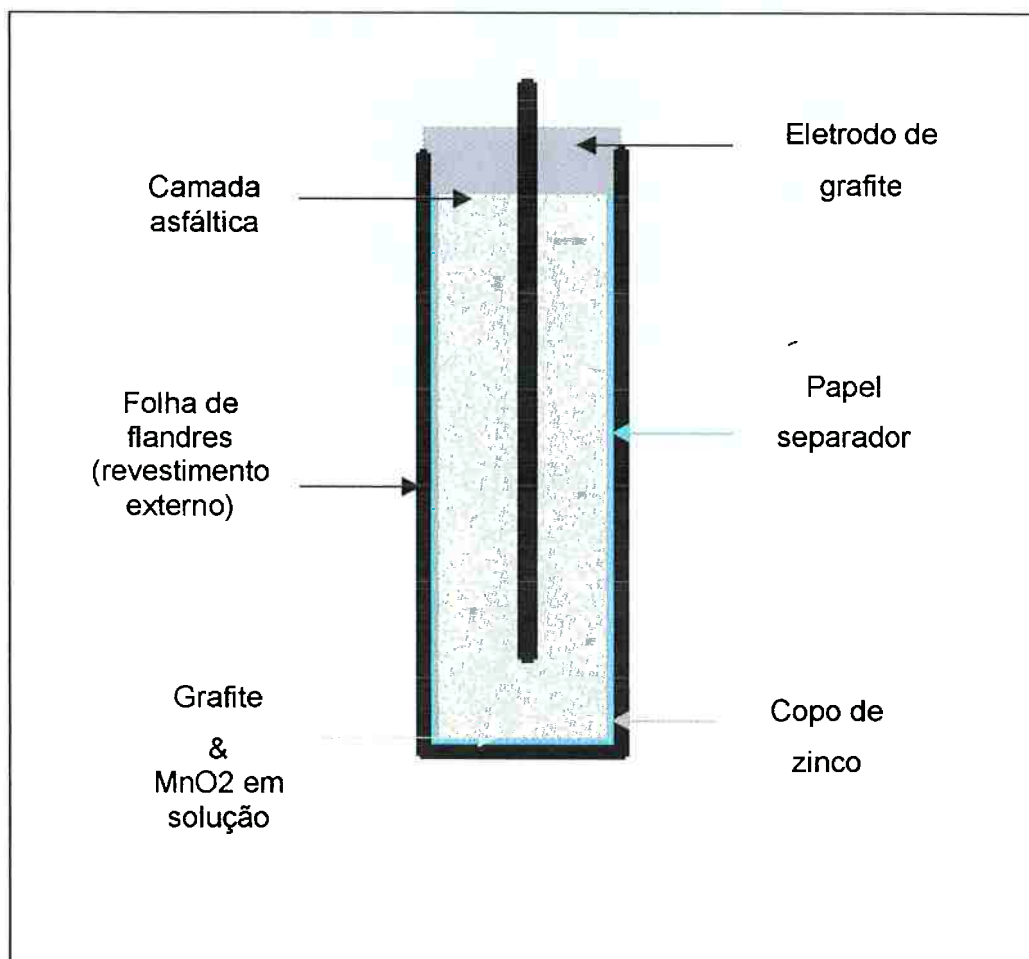


Figura 1. Esquema de uma pilha seca

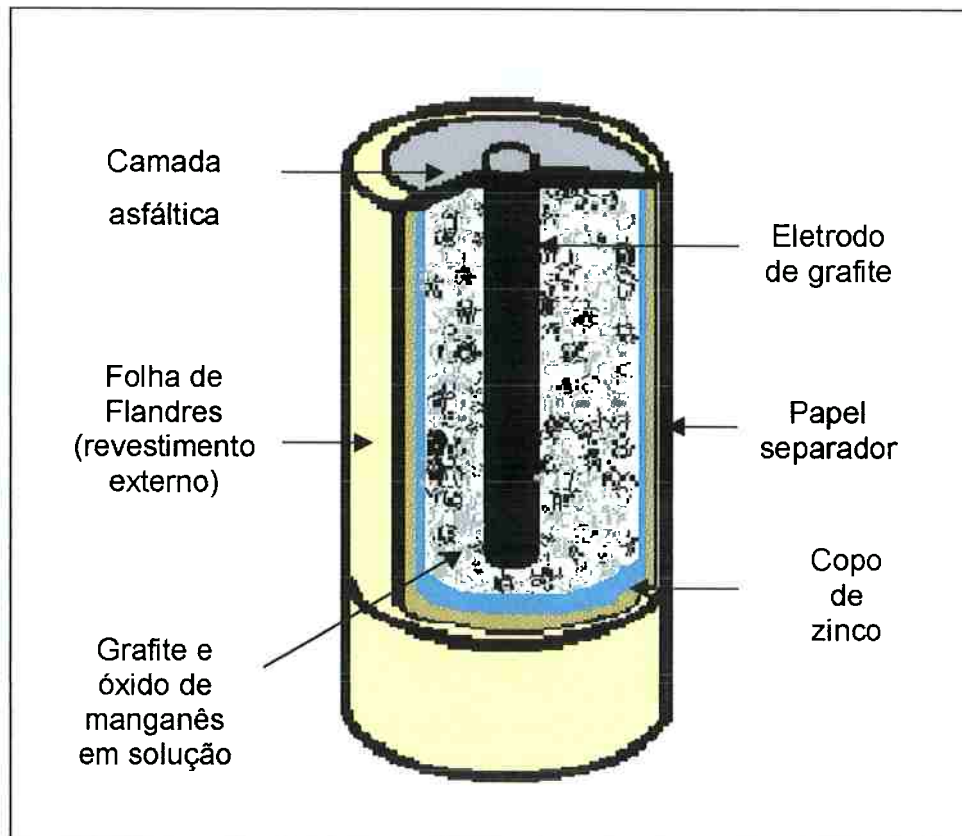


Figura 2. Esquema de uma pilha seca (em 3 dimensões)

A principal vantagem das pilhas de zinco-carbono é o custo baixo. Seu desempenho, porém, tem limitações. Para obter melhores resultados usam-se dispositivos mais caros como as pilhas alcalinas.

1.1.2 PILHAS ALCALINAS

As pilhas alcalinas são mais caras que as secas, mas tem maior duração, pois o anodo de zinco é corroído mais vagarosamente em meio básico do que em ácido. Assim, elas têm maior durabilidade, trabalham melhor a temperaturas mais reduzidas e fornecem energia com maior estabilidade. Alguns exemplos são: Long-Life, Duracell, BATA, Eveready Gold Seal, Panasonic, Ray-o-vac...

As pilhas alcalinas são compostas de um “prego” de aço (anodo) envolto por zinco em uma solução de KOH alcalina (pH~14), e de um catodo de anéis de MnO_2 compactado envoltos por uma capa de aço niquelado, um separador de papel e um isolante de nylon ⁽⁴⁾.

Na pilha alcalina os mecanismos de corrosão e de formação do hidrogênio são acentuados pelo fato de o zinco estar na forma de pó. Com uma área superficial maior, a possibilidade de reação aumenta.

A figura 3 apresenta esquema de uma pilha alcalina.

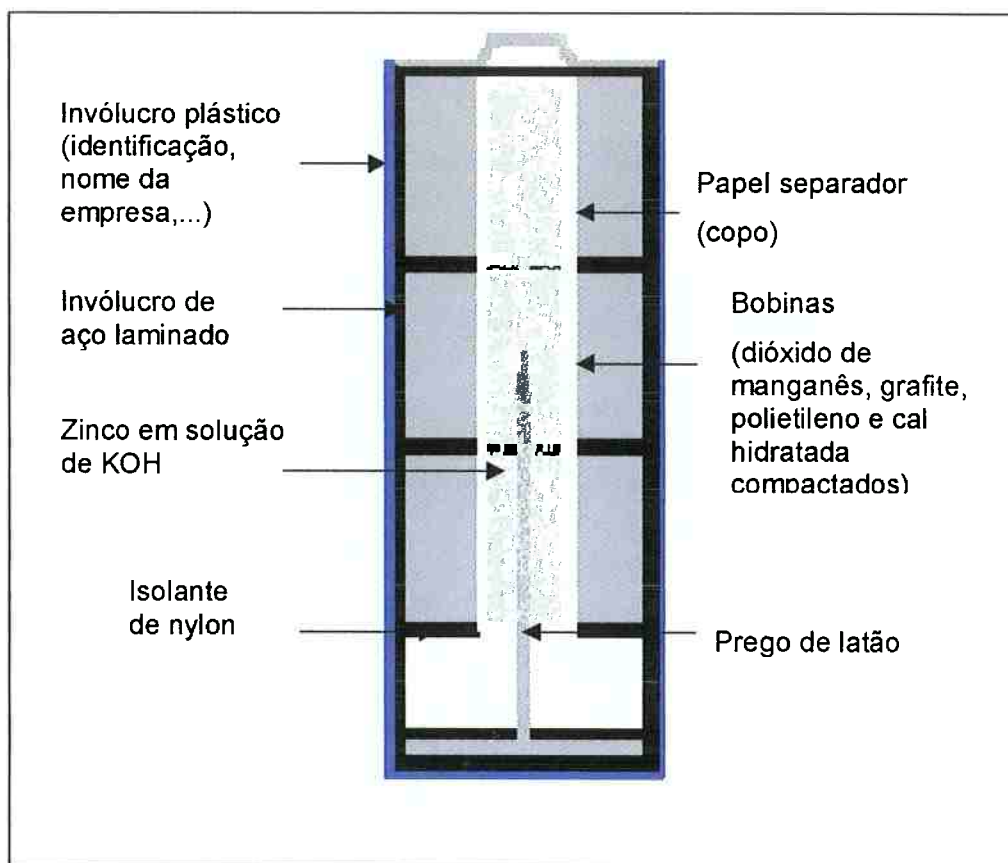


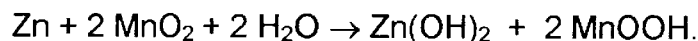
Figura 3. Pilha Alcalina

Tipicamente, estas baterias vêm em tamanhos AAA, AA, C, D e 9-V. A tensão fornecida por esse tipo de pilha limita-se a 1,5 Volt, independentemente de seu tamanho. Dimensões maiores resultam apenas no aumento da corrente que a pilha é capaz de suportar. Para obter tensões mais elevadas é preciso associar diversas células eletrolíticas em série: as pilhas de 6 Volts possuem 4 células, as de 9 Volts, seis, e assim por diante.^{(1), (2)}

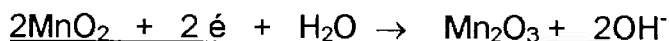
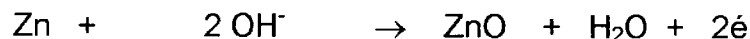
Para conhecer os componentes que se espera encontrar em uma pilha já usada, é importante saber quais as reações que ocorrem durante a sua utilização, e conseqüentemente quais são os compostos formados. Segundo a

Duracell ⁽⁷⁾, em uma pilha alcalina, simplificada, ocorrem as seguintes reações: o zinco se oxida, perdendo 2 elétrons ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2\text{e}^-$). Os elétrons entram de novo na pilha pelo catodo, combinando-se com o dióxido de manganês. Assim, depois que cada elétron entra no catodo, ocorre a formação do MnOO^- ($\text{MnO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{MnOO}^-$). A água do eletrólito se dissocia, formando os íons H^+ e OH^- ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$). O MnOO^- reage com os íons H^+ da água dissociada do eletrólito, formando o MnOOH ($\text{MnOO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{MnOOH}$). Os OH^- vão pro anodo e lá combinam-se com os Zn^{++} , formando óxido de zinco e água ($\text{Zn}^{++} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$).

Assim, o circuito está completo e a reação global de descarga da pilha alcalina pode ser descrita como :



No entanto, ela também pode ser encontrada na literatura ⁽⁸⁾ como:

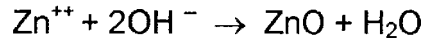


As reações que podem ocorrer em pilhas domésticas (tanto secas quanto alcalinas) e que resultam na formação de compostos de manganês podem ser diversas, dependendo da condição de descarga. Essas considerações já foram mencionadas na literatura ⁽⁹⁾, confirmando a possibilidade de obtenção de um ampla gama de resultados. Ainda há,

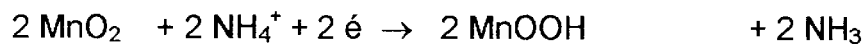
portanto, controvérsias quanto aos elementos formados após uso da pilha.

Além das reações citadas, também podem ocorrer na descarga as reações:

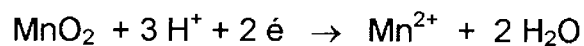
- No anodo:



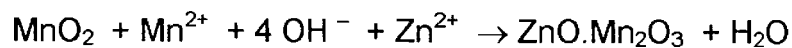
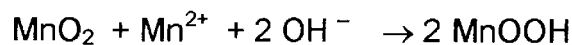
- No catodo:



Segundo a literatura ⁽⁹⁾, a reação parcial de redução do MnO_2 também pode ser descrita como:



Duas outras reações secundárias ainda podem vir a ocorrer no catodo:



Outras reações podem ocorrer durante a descarga da pilha, já tendo sido relatada a formação de diversos compostos: $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\gamma \text{Mn}_2\text{O}_2$, Mn_2O_4 , ZnMn_2O_4 , $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 4ZnOH_2 . O MnO_2 demonstrou ser um óxido não

estequiométrico. Na literatura, são citados pelo menos sete diferentes tipos e formas cristalográficas de MnO_2 .

Assim, o zinco é convertido para hidróxido de zinco hidratado (as concentrações de KOH nas células alcalinas estão na faixa de 30-45% KOH, o que favorece a precipitação de ZnO no anodo). O dióxido de manganês é convertido a oxihidróxido de manganês e hidróxido de manganês, sendo que a concentração deste último aumenta quanto maior a descarga das células. A reação do zinco com o eletrólito alcalino, pode produzir, a temperaturas normais, hidrogênio que escapa para a atmosfera para a atmosfera. Ainda, ao contrário do que acontece no eletrólito ácido, uma reação do MnO_2 ocorre em duas etapas. Estas reações consomem água, portanto há a secagem do anodo durante a descarga. Por outro lado, o comportamento da célula pode tornar-se complicado ⁽⁸⁾.

1.1.3 BATERIAS DE MERCÚRIO-ÓXIDO

A bateria de mercúrio-óxido é vendida no formato botão e é usada em aparelhos de surdez, aparelhos médicos, calculadoras, relógios e câmeras. O óxido de mercúrio é o eletrodo positivo desta bateria, que contém entre 35% a 50% de mercúrio por peso ⁽²⁾.

1.1.4 BATERIAS DE ZINCO-AR

A bateria de zinco-ar foi desenvolvida para substituir a bateria de mercúrio-óxido usada em aparelhos de surdez, exatamente devido ao alto teor de Hg. O eletrodo positivo para estas baterias é o oxigênio do ar. O teor de mercúrio foi reduzido para aproximadamente 2% ⁽²⁾.

1.1.5 BATERIAS DE PRATA-ÓXIDO

A bateria de prata-óxido é também usada em calculadoras, relógios e câmeras. Seu eletrodo positivo é de óxido de prata. Este tipo de bateria contém menos de 1% de mercúrio por peso em cada bateria⁽²⁾.

1.1.6 BATERIAS DE NÍQUEL-CÁDMIO

A bateria de níquel-cádmio é a mais comum célula secundária (ou bateria recarregável), comumente encontrada em aparelhos recarregáveis. Representa um dos setores de maior crescimento no mercado atualmente, devido à telefonia celular. É usada também em telefones sem fio, notebooks, barbeadores, alguns brinquedos com motores. Tem vida útil aproximada de 4 a 5 anos.

Os eletrodos negativo e positivo são respectivamente de hidróxido de cádmio e hidróxido de níquel. Estas baterias contém cerca de 17% de cádmio por peso de cada bateria ⁽²⁾.

1.1.7 BATERIAS DE LÍTIO

As baterias de lítio são consideradas uma alternativa às de níquel cádmio, com maior duração e menor teor de Cd. Estão disponíveis em várias formas e tamanhos, mas as mais vendidas são as de formato botão (pequeno) e as cilíndricas. Elas são usadas em câmeras e material fotográfico em geral, relógios, sistemas de memória (*"back-up"*), e têm muitas aplicações industriais e militares.

São elas: Lítio-íon e Níquel-Metal-Hidreto (NMH). O eletrodo positivo é de lítio e o negativo pode ser de vários materiais, como dióxido de enxofre e dióxido de manganês (o mais utilizado). As baterias de lítio são conhecidas por sua longa vida na prateleira, que é de até 10 anos. Dois fatores limitam as vendas das baterias de lítio: o desenvolvimento de uma bateria com melhor custo que pudesse competir com as alcalinas e o fato de o lítio ser combustível em água, o que aumenta a preocupação com a segurança do consumidor ⁽²⁾.

1.2 PRODUÇÃO DE PILHAS NO BRASIL E NO MUNDO

Dados da produção de pilhas no mundo mostram que, em geral, pode-se dizer que as vendas de pilhas alcalinas superam as de pilhas secas em países considerados mais desenvolvidos (como por exemplo Estados Unidos, Inglaterra e Alemanha). Por outro lado, o baixo poder aquisitivo da grande maioria da população de alguns países faz com que haja preferência por pilhas de menor custo, ainda que durem menos. Dados de vendas no Brasil e no Egito, por exemplo, mostram que a produção de pilhas secas (de menor custo) supera a de pilhas alcalinas.

No Brasil o mercado nacional é de cerca de 800 milhões de unidades por ano. Não há dados muito recentes, mas segundo a Associação Brasileira da Indústria Eletroeletrônica (ABINEE) ⁽¹⁰⁾, em 1994 foram produzidas em 759.504 milhões de pilhas, sendo 287.591 milhões de pilhas grandes (D), 68.443 milhões de pilhas médias (C) e 403.470 milhões de pilhas pequenas (AA). Em 1995 a produção aumentou para 317.945 milhões de pilhas grandes (D), 72.858 milhões de pilhas médias (C) e 562.781 milhões de pilhas pequenas (AA), num total de 953.584 milhões. Estima-se que a partir de 1996 a produção tenha aumentado de 5% a 10%.

Existe uma co-liderança entre Duracell, e Rayovac no mercado brasileiro de alcalinas, com aproximadamente 37% cada. O restante fica

dividido entre a Panasonic, em terceiro lugar, e a Energizer, em quarto. A Rayovac concentra seu marketing nos pontos de venda, enquanto a Duracell é mais agressiva na mídia. As duas têm aproveitado um rápido crescimento do mercado: as vendas de alcalinas crescem em média 15% por ano e respondem por 25% a 30% do total de pilhas consumidas no Brasil.

No Egito, dados de 1999 indicam que mais de 90% das 200 milhões de pilhas secas vendidas anualmente são pilhas secas ⁽⁹⁾.

Nos EUA a indústria de pilhas domésticas é estimada em U\$2.5 bilhões com vendas anuais de aproximadamente 3 bilhões de baterias (dados de 1998). Estima-se que o mercado de pilhas crescerá 5,8% ao ano até 2002. Estas baterias são usadas em mais de 900 milhões de aparelhos operados à pilha. A família norte-americana tem em média aproximadamente 10 destes aparelhos e adquire 32 baterias por ano ^{(2), (11)}.

A Associação Nacional Norte-Americana dos Fabricantes Elétricos (NEMA) estima que 3,25 baterias secas per capita são vendidas ao ano nos Estados Unidos da América ^{(2), (5)}. A NEMA estima que 4,25 baterias alcalinas per capita são vendidas por ano nos EUA ⁽²⁾.

Na Inglaterra, em 1998 foram vendidas 634 milhões de pilhas. As pilhas zinco-carbono representam 50% do mercado inglês, e são as mais baratas lá também ⁽¹²⁾.

Na Alemanha, em 1996, foram vendidos 358 milhões de pilhas alcalinas, e 315 milhões de pilhas secas, totalizando 673 milhões (ou seja, 79% do total de pilhas de uso doméstico vendido) ⁽¹³⁾ .

1.3IMPACTO DAS PILHAS NO MEIO AMBIENTE

A maior parte dos metais e substâncias químicas contidas nas pilhas e baterias entram nas cadeias alimentares e podem ficar acumuladas nos organismos, produzindo vários tipos de contaminação. O cádmio e o chumbo, por exemplo, provocam disfunção renal e problemas pulmonares, mesmo em pequenas quantidades. O manganês e o mercúrio afetam o sistema neurológico e o cérebro, sendo que o mercúrio se acumula no organismo por toque ou inalação. O zinco e o cloreto de amônia atacam o pulmão ⁽¹⁴⁾. Seguem apresentados mais detalhadamente dois dos mais freqüentemente componentes tóxicos das pilhas e baterias: o cádmio e o mercúrio.

1.3.1CÁDMIO E SEUS EFEITOS

Em 1986, o consumo americano de cádmio foi de 4800 toneladas. Desse total, 26% (1268 toneladas) foram usados na produção de baterias. Estimou-se, também, que 73% (930 t) foram para os depósitos de lixo municipal. O descarte das baterias de níquel-cádmio nos lixos municipais representa cerca de 52% de todo o cádmio dos lixos municipais todo ano ⁽¹⁵⁾.

A intoxicação aguda pelo cádmio pode ocasionar problemas pulmonares muito graves. Na intoxicação crônica, além de pneumopatia, há alterações renais graves e anemia. Ocorre também descoloração do colo dos

dentes. Com o agravamento da doença, há perda de aminoácidos, glicose e minerais pela urina. É importante ressaltar que as alterações renais são irreversíveis e tendem a piorar, mesmo depois de terminada a exposição. A exposição ao cádmio, em certas circunstâncias aumenta o risco de câncer de próstata e do trato respiratório ⁽¹⁶⁾.

1.3.2 MERCÚRIO E SEUS EFEITOS

O mercúrio é um elemento que pode ser encontrado em baixas concentrações no ar, na água e no solo. Consequentemente ele pode estar presente, em algum grau, nas plantas, animais e tecidos humanos. Entretanto, quando as concentrações do mercúrio excedem os valores normalmente presentes na natureza, surge o risco de contaminação do meio ambiente e dos seres vivos, inclusive o homem.

O mercúrio é o único metal líquido à temperatura ambiente. Seu ponto de fusão é -40°C e o de ebulição 357°C . É muito denso ($13,5\text{g/cm}^3$), e possui alta tensão superficial. O mercúrio se combina com carbono em compostos orgânicos. É utilizado na produção de gás cloro e de soda cáustica, em termômetros e em amálgamas dentárias. Combina-se também com outros elementos como o cloro, o enxofre e o oxigênio, formando compostos inorgânicos de mercúrio, na forma de pó ou de cristais brancos. Um desses compostos é o cloreto de mercúrio, que aparece nas pilhas secas e será abordado no presente trabalho. Esse composto prejudica todo o processo de

reciclagem de pilhas se não for retirado nas primeiras etapas de tratamento. Embora muitos fabricantes afirmem o contrário, a maioria das pilhas secas possui mercúrio em sua composição. Apenas atualmente alguns desses fabricantes têm encontrado soluções para evitar o uso deste metal.

O mercúrio é facilmente absorvido pelas vias respiratórias quando está sob a forma de vapor ou de poeira em suspensão e também é absorvido pela pele. A ingestão ocasional do mercúrio metálico na forma líquida não é considerada grave, porém quando inalado sob a forma de vapores aquecidos é muito perigoso. A exposição ao mercúrio pode ocorrer ao se respirar ar contaminado, por ingestão de água e comida contaminada e durante tratamentos dentários.

Em altos teores, o mercúrio pode prejudicar o cérebro, o fígado e o desenvolvimento de fetos, além de causar vários distúrbios neuropsiquiátricos. O sistema nervoso humano é muito sensível a todas as formas de mercúrio. Respirar vapores desse metal ou ingeri-lo são muito prejudiciais porque atingem diretamente o cérebro, podendo causar irritabilidade, timidez, tremores, distorções da visão e da audição, e problemas de memória. Podem haver também problemas nos pulmões, náuseas, vômitos, diarreia, elevação da pressão arterial e irritação nos olhos, pneumonia, dores no peito, dispnéia e tosse, gengivite e salivação. A absorção pode se dar também lentamente pela pele.

No Brasil, os valores admissíveis de presença do mercúrio no ambiente e nos organismos vivos são estabelecidos por normas que estabelecem limites de tolerância Biológica. A legislação brasileira através das Normas Regulamentadoras (NRs) do Ministério do Trabalho ⁽¹⁷⁾ e a Organização Mundial de Saúde e através da Associação Brasileira de Normas Técnicas ⁽¹⁸⁾ (ABNT NBR10004) estabelece como limite de tolerância biológica para o ser humano, a taxa de 33 microgramas de mercúrio por grama de creatinina urinária e 0,04 miligramas por metro cúbico de ar no ambiente de trabalho. O mercúrio ocupa lugar de destaque entre as substâncias mais perigosas relacionadas nessas normas. Por sua vez a norma regulamentadora NR15, do Ministério do Trabalho ⁽¹⁹⁾, que trata das atividades e operações em locais insalubres, também lista o mercúrio como um dos principais agentes nocivos que afetam a saúde do trabalhador ⁽²⁰⁾.

Em 1988, o consumo americano de mercúrio foi de 1755 t. Deste total, 13% (225 t) foi usado na produção de baterias, dos quais 73% (173t) foram usados na produção de baterias de óxido de mercúrio, e aproximadamente 126 t na produção de baterias para aplicações médicas, militares ou industriais. Portanto, ao menos 56% do mercúrio usado na produção de baterias é usado em baterias “não-domésticas” ⁽²⁾.

Ao contrário do chumbo e do cádmio, espera-se que a quantidade de mercúrio consumido na produção de baterias continue a diminuir⁽²⁾.

Assim, considerando-se os impactos negativos causados ao meio ambiente pelo descarte, em locais impróprios, de pilhas e baterias usadas e considerando a necessidade de se disciplinar o gerenciamento ambientalmente correto de pilhas e baterias usadas, no que se refere à coleta, reutilização e reciclagem tratamento ou disposição final, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em 30 de junho de 1999, regulamentou a fabricação e o descarte de pilhas e baterias. Pela Resolução CONAMA nº 257, ficou decidido que as pilhas e baterias contendo chumbo, cádmio, mercúrio e seus compostos deverão ser entregues pelos usuários aos estabelecimentos que as comercializam ou à rede de assistência técnica autorizada pelas respectivas indústrias, para que repasse aos fabricantes ou importadores, para que estes adotem procedimentos de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final ambientalmente correta. Segundo esta resolução do CONAMA, a partir de 1º de Janeiro de 2000, a fabricação, importação e comercialização de pilhas e baterias deveriam atender aos limites estabelecidos:

- ♦ com até 0,025% em peso de mercúrio, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês;
- ♦ com até 0,025% em peso de cádmio, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês;
- ♦ com até 0,400% em peso de chumbo, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês;
- ♦ com até 25mg de mercúrio, quando forem do tipo pilhas miniaturas e botão.

A partir de Janeiro de 2001, esses teores limite devem ser reduzidos:

- ♦ com até 0,010% em peso de mercúrio, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês;
- ♦ com até 0,015% em peso de cádmio, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês;
- ♦ com até 0,200% em peso de chumbo, quando forem do tipo zinco-manganês e alcalina-manganês;

Os fabricantes e importadores ficaram obrigados, também, a implantar os sistemas de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final, no prazo de vinte e quatro meses contados a partir da vigência da resolução ⁽²¹⁾. O Brasil é o único país da América do Sul a ter legislação sobre o assunto.

1.3.3 DESTINAÇÃO DAS PILHAS: COMPOSTAGEM, ATERROS E INCINERAÇÃO

A maioria das pilhas dispostas nos lixos municipais é enviada para aterros sanitários ou incineradores. Uma pequena parte é compostada. O impacto dos metais na incineração, aterragem ou compostagem trará diferentes preocupações, dependendo do método de descarte ⁽²⁾.

Segundo dados da LIMPURB ⁽²²⁾, o custo dos serviços relacionados ao lixo em São Paulo no ano de 1997 foi de mais de R\$ 420 milhões para coleta, tratamento e destinação final de cerca de 5 milhões de toneladas de resíduos, o que corresponde a aproximadamente R\$ 84,13 por tonelada.

Os locais de destinação do lixo em São Paulo estão relacionados na tabela 1.

Tabela 1. Locais de destinação do lixo em São Paulo ⁽²²⁾

UNIDADE	FINALIDADE
Bandeirantes	Aterro Sanitário
Itatinga	Aterro de Inertes
Vila Leopoldina	Usina de Compostagem - Triagem de Materiais Recicláveis
São Matheus	Usina de Compostagem - Triagem de Materiais Recicláveis
Ponte Pequena	Usina de Incineração - Transbordo
Vergueiro	Usina de Incineração - Transbordo -
Santo Amaro	Unidade de Transbordo
São João	Aterro Sanitário

1.3.3.1 Compostagem

A compostagem é um processo de converter o lixo em adubo (i.e. solo). Dos três métodos de disposição citados, a compostagem é o menos importante, embora seu uso seja crescente. Os problemas ambientais

associados com a compostagem são a qualidade do adubo, a limitação do uso deste adubo e, secundariamente, os odores desagradáveis podem ser produzidos.

Nas usinas de compostagem os resíduos são separados em três parcelas: materiais orgânicos, que são transformados em composto orgânico, um revitalizador do solo, representado pelo resto de alimentos, folhas de árvores ou de jardins e cascas de frutas; materiais recicláveis, especialmente vidros, plásticos, latas e utensílios de metal; e a parte não aproveitável dos resíduos, denominada rejeito, composto por pedras, areia, couros e borrachas. A parte orgânica dos resíduos é triturada, aerada, peneirada e submetida ao processo de compostagem, onde sofre a ação das bactérias existentes no próprio lixo, transformando-a em composto orgânico para ser utilizado na agricultura. Os materiais recicláveis são comercializados e o rejeito é transportado para os aterros sanitários.

De acordo com o relatório da Agência de Controle da Poluição de Minnesota (MPCA), muitas usinas de compostagem separam previamente o lixo comum para minimizar a quantidade de metais no adubo. O MPCA notou que as baterias não parecem apresentar um problema de compostagem para usinas que separam manual ou automaticamente o lixo comum. Entretanto, para estas usinas que separam o lixo manualmente, existe uma maior probabilidade de as baterias botão pequenas não serem removidas do adubo, devido ao seu

tamanho. O MPCA estimou que duas baterias botão de mercúrio em um kg de adubo contém mercúrio suficiente para proibir o uso do adubo ⁽²⁾.

1.3.3.2 Aterros sanitários

O principal problema da disposição de pilhas em aterros é o potencial destes metais em contaminar a água, que é função da construção do aterro, as características de seu solo, e sua proximidade aos lençóis freáticos⁽²⁾. Quanto ao mercúrio, por exemplo, há evidências de que este elemento é mobilizado como sulfato sob as condições anaeróbicas reinantes no aterro. Em havendo frações argilosas presentes, o mercúrio poderá ser firmemente ligado por adsorção ou por troca iônica ⁽²²⁾.

Entender o destino dos metais das baterias em um aterro é função das condições dessas baterias quando aterradas e das condições do aterro. As várias condições que podem se desenvolver em um aterro afetam a taxa com que estas embalagens se degradam ou decompõem. Um estudo de 1978 na Inglaterra ⁽²³⁾ indicou que as condições que podem afetar a taxa de degradação das pilhas são: a natureza da embalagem (normalmente feitas de papel, plástico ou metal), o grau de carga elétrica residual na bateria, a extensão da exposição à lixiviação do aterro e o teor de oxigênio no aterro. A mobilidade dos metais no aterro e o potencial para contaminação de lençóis freáticos são também controladas por várias condições. Estas condições incluem projeto, construção, operação e manutenção do aterro, características

do solo, sistema de coleta e detecção de lixiviação, cobertura diária, cobertura final ⁽²⁾.

Os aterros são geralmente obras caras quanto a investimentos e custo operacional. Mas além das questões econômicas de construção de um aterro e de todos os problemas que elas trazem às prefeituras, é importante ressaltar algumas das piores consequências da ocupação de áreas impróprias a esses fins: a degradação imobiliária das áreas vizinhas e o incômodo que ela traz à população local. O mau cheiro exalado, o aparecimento de todo o tipo de insetos, de ratos e o risco constante de doenças tornam a residência nesses locais uma penosa realidade.

1.3.3.3 Incineração

Em relação aos demais processos de tratamento, a incineração de resíduos apresenta como principal vantagem a redução do volume dos resíduos, uma vez que as cinzas resultantes do processo de combustão representam cerca de 25% do total incinerado. Outras vantagens do processo são a recuperação da energia calorífica liberada durante a combustão e, através das altas temperaturas alcançadas no forno de um incinerador (aproximadamente 850°C), a neutralização da ação de vírus e bactérias que possam existir nos resíduos.

Por outro lado, no processo de incineração identificam-se algumas desvantagens, como custos operacionais altos quando comparados aos custos de operação dos aterros sanitários. Sem contar que a operação dos incineradores exige mão-de-obra qualificada e tratamento específico dos gases emitidos durante o processo para evitar danos ao meio ambiente. Além disso, existe o problema de concentração de metais na cinza que deve ser aterrada⁽²²⁾. O mercúrio é emitido no gás, mas o cádmio e o chumbo ficam concentrados na cinza. O destino dos metais liberados pelas baterias durante a incineração é função principalmente da temperatura de combustão, da temperatura de volatilização dos metais, e da presença de outros compostos não-metálicos. A cinza de muitos incineradores é disposta em monocélulas, também conhecidas como aterros que aceitam somente cinza de incineradores. De acordo com um estudo do EPA (Environment Protection Agency - um órgão norte-americano de proteção ambiental), aparentemente a lixiviação destes aterros e mesmo de aterros comuns não é perigosa e potencialmente menos danosa que a lixiviação de um aterro comum⁽²⁾.

1.3.4A NECESSIDADE DA RECICLAGEM

Um dos grandes problemas de qualquer aglomeração urbana é o a quantidade de lixo gerado diariamente, que geralmente é expresso em peso (toneladas), volume (m^3) ou taxa de geração por habitante

(kg/habitante/dia); Essa taxa indica a quantidade de lixo gerada em uma região por unidade de tempo, o que possibilita calcular o tamanho da frota de coleta. A quantidade de lixo gerada por dia depende basicamente da “evolução” da população e dos hábitos e poder de consumo.

Em geral, a geração de lixo varia de 0,7 a 1,5 kg por habitante por dia ⁽²²⁾. Nos países mais desenvolvidos este índice chega a 3 kg por habitante por dia, como é o caso dos EUA, que geram mais de 30% do lixo mundial com menos de 5% da população ⁽²⁴⁾. O município de São Paulo tem uma área de 1.509 km², uma população de 10 milhões de habitantes e gera 16.000t/dia, sendo 10.000t/dia de lixo domiciliar, o que corresponde a 1 kg/habitante/dia ⁽²²⁾.

Há 40 anos, em 1960, 88 milhões de toneladas de lixo por ano eram produzidos na América. Em 1988, este número aumentou para 180 milhões, e certamente aumentou nos dias atuais. Em consequência deste crescimento houve uma diminuição do espaço para descarte. De 1978 a 1991, o número de aterros caiu de 20000 para 6000 ⁽²⁴⁾.

A necessidade de tratamento do lixo surge mais intensamente nas grandes metrópoles, como uma possível resposta ao que fazer com o lixo nos próximos anos. Além disso, a discussão mundial sobre a saúde do planeta tem apontado a valorização dos componentes do lixo como uma das formas de promover a conservação de recursos. As administrações municipais têm se defrontado com problemas como ⁽²²⁾.

- escassez de áreas para a destinação final do lixo; com o crescimento metropolitano, estas áreas deixam de existir e se tornam muito remotas, aumentando o custo de transporte;
- disputa pelo uso das áreas remanescentes com as populações da periferia;
- necessidade de ampliar a vida útil dos aterros em operação;
- disposição inadequada de resíduos sépticos;

As melhores soluções seriam, portanto, reduzir o enorme volume de lixo gerado, reutilizá-lo e reciclá-lo. Esses são os chamados "3R's": Redução, Recuperação e Reciclagem.

A redução é uma medida direta. Ela implica em valorização de resíduos, e adquire uma importância que se reflete não só no ambiente, mas também em fatores econômicos e sociais. Ambientalmente as vantagens dizem respeito à conservação dos recursos naturais e à diminuição da poluição provocada pelo tratamento, deposição e destino final dos resíduos, particularmente aqueles que são considerados como contendo algum constituinte perigoso. Ao diminuir a poluição provocada pela deposição dos resíduos reduz-se também os riscos de saúde pública.

A recuperação visa obter, de um produto usado, um produto do mesmo estado e com propriedades iguais às originais, tornando-o apropriado à sua utilização inicial.

A reciclagem, por sua vez, consiste no reprocessamento dos resíduos segundo um processo de produção para o fim original ou para outros fins. Ela reduz a necessidade de matérias-primas virgens e a exploração desnecessária de recursos naturais e economiza espaço de descarte. Além disso, o processamento de materiais usados requer de 25% a 95% da energia necessária ao processamento de matérias-primas virgens ⁽²²⁾.

A valorização dos resíduos deve fazer parte integrante de qualquer sistema de gestão de resíduos (urbanos, industriais, especiais, perigosos ou não perigosos). O principal objetivo de qualquer sistema de valorização de resíduos é o de promover a sua correta eliminação final, recuperar o seu valor potencial sob a forma de matérias-primas secundárias e/ou energia e diminuir o volume de resíduos a enviar para os aterros sanitários. A viabilidade econômica da valorização de resíduos deve ter em conta não só as possíveis receitas da venda de matérias-primas secundárias e/ou energia, mas, também, os benefícios sociais resultantes dos menores custos necessários para o seu tratamento e eliminação final, as vantagens ambientais e as poupanças de recursos naturais.

1.4A RECICLAGEM DE PILHAS

O presente trabalho aborda o tema de reciclagem especificamente aplicado às pilhas, buscando soluções para o correto aproveitamento e disposição ambiental dos metais nelas contidos.

Um dos meios de se enfrentar os problemas gerados pela presença de elementos tóxicos nas pilhas e por sua incorreta disposição final é a mudança de tecnologia na produção. Isto significa substituir os componentes mais tóxicos (como o mercúrio) ou reduzir substancialmente sua presença na composição das pilhas e baterias. Outro meio é a reciclagem. Nas pilhas secas os componentes possivelmente recuperáveis seriam zinco, grafite, folha de flandres e talvez dióxido de manganês. Nas alcalinas, o potássio, sais de zinco e o dióxido de manganês ⁽²³⁾. Apesar dos trabalhos realizados nos últimos anos, a reciclagem de pilhas ainda não é, e nunca será, economicamente competitiva, se comparada à destinação em aterros, por exemplo.

Um estudo realizado na Alemanha, em 1998, cita os possíveis caminhos de reciclagem para diferentes tipos de pilhas, e alguns problemas associados (tabela 2).

Tabela 2. Possíveis caminhos de reciclagem para vários tipos de pilhas, e problemas associados ⁽¹³⁾.

Tipo de bateria	Possível método de reciclagem	Problemas / Observações
Secas e alcalinas, com ou sem mercúrio.	Refino por fusão do zinco com recuperação da escória, mas somente após a retirada do mercúrio.	Sua separação não é economicamente viável. O teor de Hg das pilhas coletadas na Alemanha era alto até 1998 (possuíam até 100ppm, o que significa que em uma tonelada de pilhas podia haver 100g de Hg). No entanto, para serem processadas em moinhos ou fornos a arco elétrico, precisavam conter menos de 5ppm. Com as novas leis que obrigam os fabricantes a reduzir o teor de metais tóxicos nas pilhas, este problema está diminuindo.
Baterias de chumbo	Refino por fusão do chumbo, em operação secundária	Recuperação relativamente simples, já bem desenvolvida. Quanto mais etapas, mais energia gasta.
Níquel-cádmio	Destilação a vácuo para recuperação de Ni, Cd e Fe	Bastante desenvolvida na Alemanha e na França
Níquel metal hidreto	Após pré-processamento, é possível a recuperação dos metais em operação secundária	Ainda em fase de testes
Lítio	Ainda não há processo de reciclagem, mas está em progresso.	O lítio é muito reativo.
Pilhas botão, contendo mercúrio	Destilação a vácuo para separação do mercúrio, e posterior recuperação dos metais.	A separação dos diferentes tipos de pilha botão
Pilhas prata-óxido	Extração da prata	Ainda não é possível.
Zinco-oxigênio	Refino por fusão do zinco com recuperação da escória	

Apesar das várias leis sobre a reciclagem de pilhas e baterias (especialmente na Suécia e na Suíça) e vários sistemas de coleta na

Alemanha, Holanda e em alguns estados dos EUA, ainda há poucos processos de reciclagem, a tecnologia envolvida no processo de extração/recuperação de seus componentes (como cádmio, zinco, mercúrio, manganês, grafite...) ainda é muito pouco desenvolvida. Um dos fatores que dificultam o estudo de métodos de reciclagem é o fato de as pilhas serem um material muito heterogêneo, contendo muitas partes diferentes de diferentes composições. Além disso existem diferentes tipos de pilhas e diferentes tamanhos e formas, mas não há uma correlação entre o tipo (composição química) e tamanho ou forma, portanto a separação simples é descartada. Ainda, a quantidade de baterias usadas para reciclagem é pequena, o que significa que plantas de pequena capacidade devem ser construídas e os lucros serão pequenos.

Células secundárias como acumuladores de chumbo já tem processos de reciclagem eficientes. Baterias de chumbo são recicladas em fornos de cuba ou em fornos rotativos de forma semelhante ao processo de produção de chumbo primário.

Alguns fabricantes, cada um a seu modo, têm tido iniciativas para incentivar a devolução de pilhas usadas pelos consumidores e assim aprimora. Como exemplos pode-se citar a DRAPER TOOLS, que oferece pela devolução de pilhas usadas um desconto de 10% na compra de novas. A BOSCH oferece um desconto de 20% na compra de novas. A VARTA está providenciando envelopes pré-pagos para que os consumidores enviem de volta as baterias usadas recarregáveis ⁽¹²⁾.

A Comunidade Européia elaborou diretrizes referentes à redução dos níveis de mercúrio, cádmio e chumbo das pilhas. A maioria dos fabricantes já diminuiu esses níveis e as diretrizes acabaram levando ao desenvolvimento das baterias recarregáveis de NiMH em substituição às de níquel cádmio (que contém os maiores teores de cádmio). De acordo com as diretrizes, as pilhas que podem ser recicladas devem trazer essa informação. Todos os membros da Comunidade Européia ficam obrigados a desenvolver programas de reciclagem e informá-la sobre seus progressos. Dos milhões de baterias vendidas todo ano na Inglaterra, contudo, apenas 10% serão regidos por tais diretrizes. De acordo com a maioria dos fabricantes, a coleta e reciclagem deveriam se restringir às pilhas de mercúrio-óxido, níquel-cádmio e as de chumbo, por serem as mais perigosas, que contém os maiores níveis de metais tóxicos. Estas diretrizes provavelmente serão substituídas por outras, ainda em estudo, que incluem as seguintes propostas ⁽¹²⁾ :

- Proibição de todas as pilhas contendo mercúrio.
- Eliminar o uso de cádmio até 2008.
- Pelo menos 55% das pilhas coletadas deve ser reciclada.

Em países como Japão, França, Alemanha, Suíça e Países Baixos, há incentivos para a reciclagem de pilhas e baterias. Elas são coletadas separadamente e tratadas como lixo perigoso ⁽¹²⁾. A reciclagem de baterias de Ni-Cd, que possui rotas diferentes das pilhas de zinco, é feita na França pela SNAM-SAVAM e na Suécia pela SAB-NIFE. Ambas recuperam o Cádmio puro

por destilação em fornos fechados a 850-900°C. Subseqüentemente, a recuperação do Níquel é obtida em fornos elétricos. Pode-se ainda mencionar o processo INMETCO da INCO ⁽²⁵⁾, que trata baterias Ni-Cd com outros tipos de sucata em forno rotativo seguida por fusão-redução em forno elétrico.

Na Alemanha, os fabricantes assumem total responsabilidade pelos seus produtos, sendo inclusive responsáveis pelo sistema de coleta, sem custo para o consumidor. Este fica obrigado a devolver todas as pilhas, independentemente do tipo ou marca. Se isto ocorrer, estima-se que 900 milhões de pilhas de uso doméstico ou cerca de 30.000 toneladas de pilhas sejam devolvidas. Mesmo os processos de separação automática precisam de uma separação manual anterior para a separação de corpos estranhos. São divididos por tamanho, por peneiramento, e então separados por sistema de descarga, utilizando-se campos eletromagnéticos, por reconhecimento visual ou por leitura ótica dos códigos de barras. Há apenas algumas empresas que reciclam pilhas domésticas, como a Accurec Deutschland em Mühlheim, subsidiada pelo Ministério Federal do Meio Ambiente (*Federal Ministry for the Environment*). Baterias recarregáveis de Ni-Cd são tratadas com aquecimento a vácuo, que não consome muita energia e resulta em baixas emissões. A Accurec está planejando modificar a tecnologia a vácuo existente para a reciclagem de baterias de Ni-Cd existentes, adaptando-o para a reciclagem de baterias NiMH e de lítio, que brevemente também virão a ser um problema ao meio ambiente ⁽¹³⁾.

Na Inglaterra não há reciclagem de pilhas, elas vão para aterros. Mas há sistemas eficientes de recolhimento de baterias de chumbo. Quanto às pilhas, o que se está fazendo é a coleta. As pilhas são enviadas para pesquisa, no *Warren Spring Laboratory*, um laboratório patrocinado pelo Departamento da Indústria e Comércio (*Department of Trade and Industry*).

A tabela 3 apresenta algumas informações sobre os principais processos já desenvolvidos.

Tabela 3. Principais processos de reciclagem de pilhas e suas características^{(12), (25), (26), (27)}

Processo	País	Tipo de processamento	Pilhas que podem ser tratadas	Observações
SUMITOMO	Japão	Pirometalúrgico	Todos, exceto as de Ni-Cd	Bastante eficiente, mas com um custo de investimento altíssimo
RECYTEC	Suíça	Mineralúrgico, pirometalúrgico e hidrometalúrgico	Todos, exceto as de Ni-Cd. Lâmpadas fluorescentes e tubos diversos que contenham Hg.	Tem custos de investimento inferiores ao SUMITOMO, mas com maiores custos de operação
ATECH		Mineralúrgico	todas	Tem custos inferiores aos do SUMITOMO e do RECYTEC
SNAM-SAVAM	França	Pirometalúrgico	Ni-Cd	Há 22 anos atua nesta área seguindo rigorosos critérios de proteção ambiental. Recebe pilhas usadas até dos EUA.
SAB-NIFE	Suécia	Pirometalúrgico	Ni-Cd	
INMETCO	E.U.A.	Pirometalúrgico	Ni-Cd	Processo da INCO (Pennsylvania, USA), desenvolvido inicialmente, com o objetivo de se recuperar poeiras metálicas provenientes de fornos elétricos. Entretanto, o processo pode ser utilizado para recuperar também resíduos metálicos provenientes de outros processos, como por exemplo as pilhas Ni-Cd
WAEZ		Pirometalúrgico	Todas	Basicamente o processo se dá através de fornos rotativos. É possível recuperar metais como Zn, Pb e Cd

Pela tabela 3 é possível observar que os processos de tratamento de pilhas domésticas como as secas e as alcalinas são basicamente o

SUMITOMO, o RECYTEC e o ATECH. Todos estes englobam uma fase de seleção, principalmente para eliminar as pilhas Ni-Cd. Os três processos são detalhados a seguir.

1.4.1 PROCESSO SUMITOMO

Nos anos 80, a empresa japonesa SUMITOMO desenvolveu um processo pirometalúrgico para reciclar baterias usadas que permite a reutilização de 95% dos componentes. Uma planta-piloto tem sido conduzida no Japão para provar sua viabilidade técnica. Na Suíça, a sociedade BATREC ⁽²⁷⁾ foi criada em maio de 1989 e escolheu o processo SUMITOMO em agosto de 1990. Foi a primeira iniciativa no mundo a reciclar pilhas comercialmente. Uma planta foi erigida em Wimmis próximo à Berne e a reciclagem de baterias iniciou-se em agosto de 1992. A capacidade desta planta é de 2000 t/ano.

Conforme pode ser observado no fluxograma indicado na figura 4, as baterias são alimentadas em um forno de cuba onde a matéria orgânica é pirolisada à 750°C. A maior parte do mercúrio é volatilizada. Em seguida o material sólido restante é levado para um forno elétrico, onde é fundido a 1500°C. Nesse forno é feita a redução dos óxidos pela grafita contida nas baterias e alguma adição de carbono. O zinco é volatilizado e o vapor condensado e placas de zinco são obtidas. Forma-se no forno uma liga de Fe-

Mn e uma escória, que são vazados. Os gases do forno de cuba são queimados à 1000°C e lavados. Ácido e mercúrio são retidos na água, que é tratada para recuperar o mercúrio. Os gases lavados são então filtrados e passam por uma coluna de adsorção de Hg antes do descarte na chaminé.

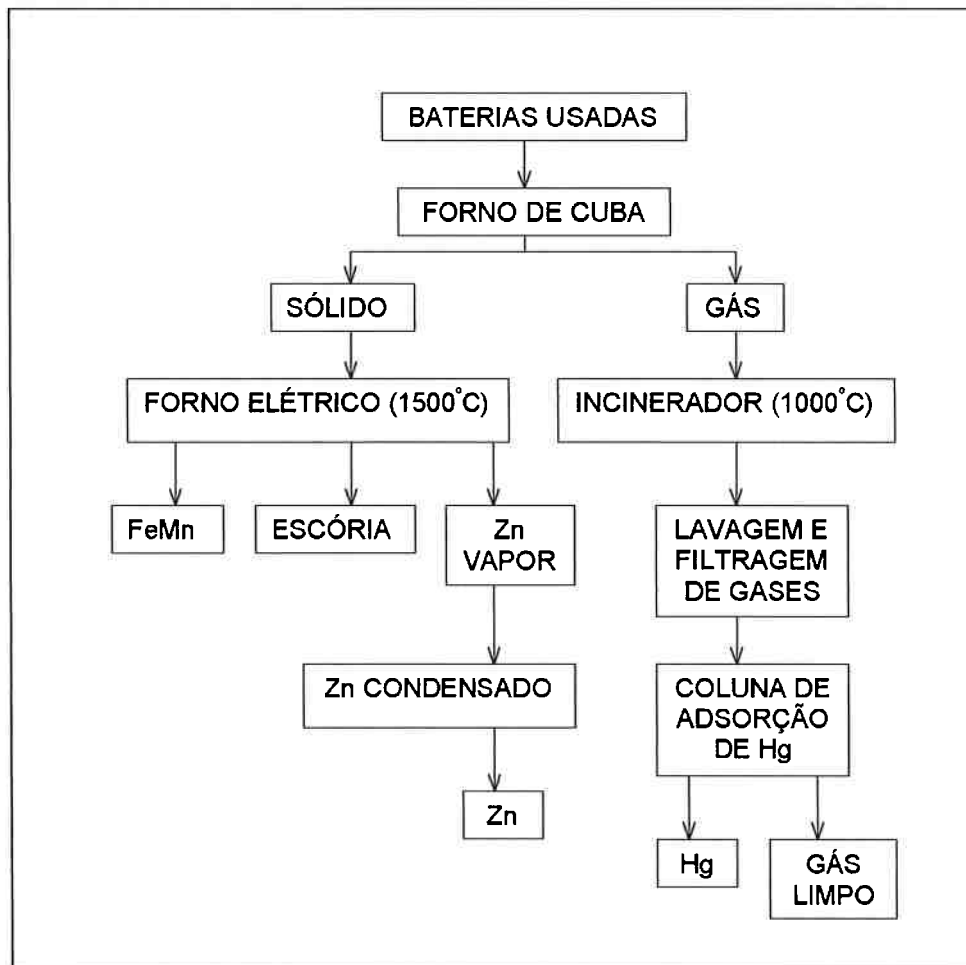


Figura 4. Fluxograma do processo SUMITOMO

O tratamento anual de 2000t de baterias usadas pode permitir a recuperação de 780t de FeMn, 400t de Zn e 3t de Hg e 40t de escória inerte são também produzidas e despejadas. Em termos percentuais, esses números

indicam que do peso inicial de carregamento obtém-se em média 39% de Fe-Mn, 20% de Zn, 0,15% de Hg e 2% de escória inerte. Papéis são tratados antes do descarte no rio. O consumo de energia é de 3500 kWh/t de baterias. Este processo parece ser bastante eficiente. Entretanto, os custos de investimento são altos, provavelmente devido ao tratamento de água que é necessário. É também bastante sensível à qualidade da matéria-prima. Por exemplo, se baterias de Ni-Cd estiverem presentes, o níquel vai para a ferroliga. Se o FeMn tiver altos teores de Ni, o FeMnNi produzido não terá valor comercial. Além disso, cádmio e chumbo eventualmente presentes na matéria-prima podem ser recuperados com o zinco que, mesmo contaminado, poderá ser vendido por um preço menor. O custo de investimento para a implantação de uma planta com capacidade de reciclagem de 2000 t/ano de baterias é de aproximadamente 24 milhões de dólares.

1.4.2 PROCESSO RECYTEC

Também na Suíça, a RECYTEC ⁽²⁷⁾ desenvolveu seu próprio processo combinando alguma pirometalurgia, hidrometalurgia e operações unitárias de tratamentos de minérios. Este processo é conduzido por uma sociedade subsidiária RECYMET em Aclens, Suíça.

Não somente baterias usadas são tratadas, mas também lâmpadas fluorescentes ou tubos e diferentes materiais contendo mercúrio. A capacidade anual para o tratamento de baterias usadas foi de 500t em 1992 e

atualmente é de 2000t. A implantação desse processo para a capacidade atual custou em torno de 13 milhões de dólares. A Recymet recebe ceca de 3.200 dólares por tonelada de baterias usadas recicladas.

Baterias Ni-Cd e botões são separadas por peneiramento ou classificação manual. Conforme pode ser observado no fluxograma indicado na figura 5, o restante das baterias é pirolisado a 650°C num forno de cuba, para eliminação de material orgânico e mercúrio. O material sólido é resfriado, triturado e peneirado, resultando em duas frações, uma grosseira e uma fina.

Sucatas de ferro são recuperadas da fração grosseira por separação magnética. Do material não magnético, recupera-se a grafita por separação indutiva. O resíduo, contendo principalmente zinco e cobre é eletrorefinado com uma solução de ácido fluobórico que permite a recuperação seletiva destes dois metais.

A fração fina contendo principalmente óxidos e hidróxidos de zinco e manganês é pirolizada para recuperar o mercúrio residual. O pó é então lavado e mandado à planta de Duisburg de Berzelius para ser tratada pelo processo Waelz onde, por redução em forno rotativo, o zinco é volatilizado e recuperado em um concentrado de ZnO.

Gases dos dois fornos de pirólise são alimentados em um condensador onde três fases condensadas são recuperadas: mercúrio, óleo e água. Elas são então separadas e lavadas. Após o condensador, o tratamento do gás inclui a adsorção do mercúrio residual em carbono ativado e uma câmara de combustão.

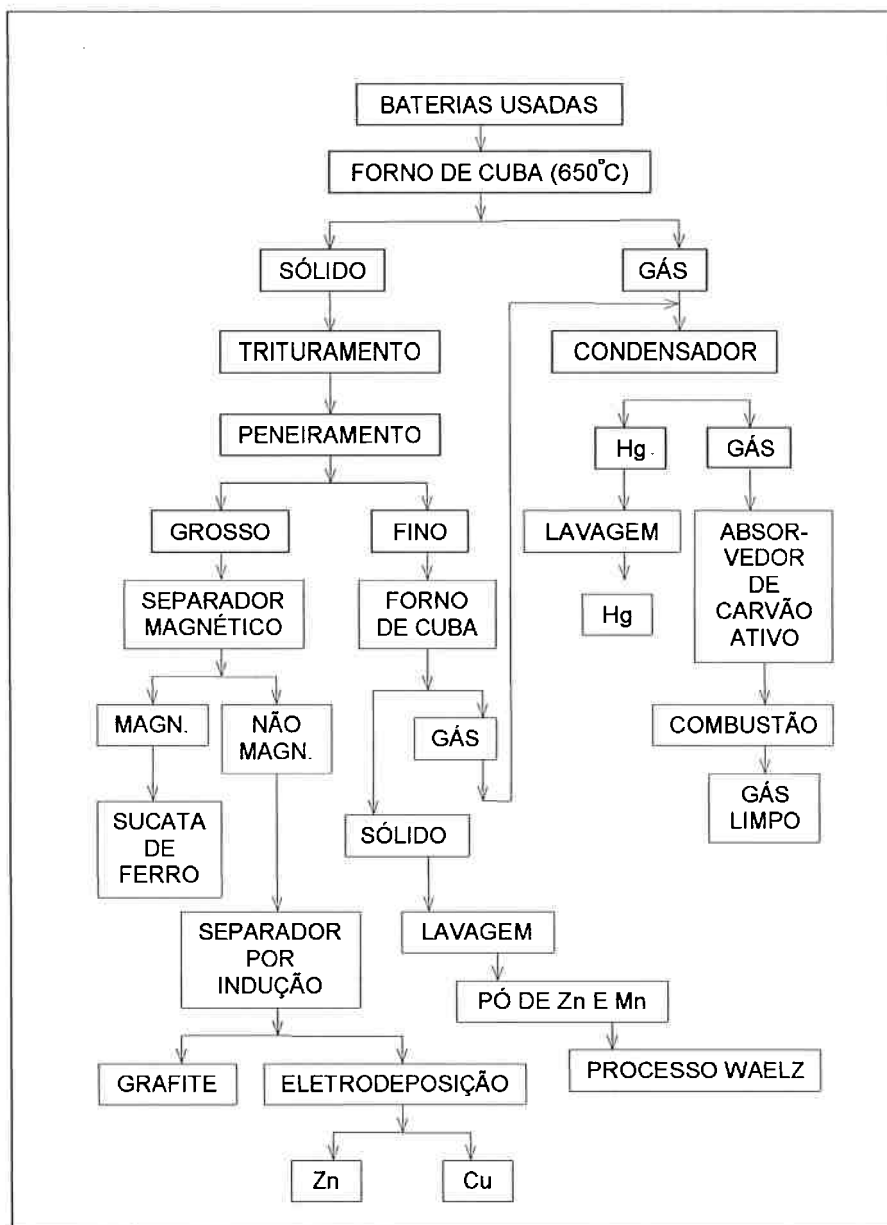


Figura 5. Fluxograma do processo RECYTEC

Neste processo, a pirometalurgia é usada para extrair o mercúrio na fase gasosa de onde é condensada, e para recuperar o composto de zinco da fina fração pelo processo Waelz que é largamente usado para tratar outros materiais de zinco como poeira de forno a arco elétrico para obtenção de

aço. A rota que utiliza operações unitárias de tratamento de minérios é utilizada para separar o material pirolisado em frações diferentes, uma delas sendo tratada por hidrometalurgia para recuperar zinco e cobre.

Este processo é mais barato que o SUMITOMO para os custos de investimento, mas os custos de operação podem ser maiores.

1.4.3 PROCESSO ATECH

A ATECH ^{(5), (25)} é uma sociedade belga localizada em Liège, envolvida no tratamento de lixo, principalmente de processamento de águas poluídas contendo componentes orgânicos e na inertização de lixo sólido por processo de solidificação. Recentemente, o tratamento de baterias usadas foi iniciado. O processo visado não é aplicado ainda totalmente e alguns produtos intermediários são descartados após inertizados.

Este processo é essencialmente baseado em tecnologia aplicada ao tratamento de minérios: moagem, peneiramento, separação gravimétrica, separação magnética. A escolha por estas tecnologias é principalmente econômica.

Principalmente pilhas ácidas e alcalinas de Zn são tratadas. Baterias de Ni-Cd ou botões são previamente eliminadas por peneiramento e controle visual. Num primeiro passo, as baterias são moídas em um moinho para liberar os diferentes constituintes das baterias. O material moído contém muitas partículas pouco misturadas; sua composição é a seguinte:

- pedaços de aço (niquelados) dos invólucros das baterias;
- pedaços de zinco metálico (material anódico);
- pedaços e barras de cobre e latão (condutores elétricos);
- pedaços mais ou menos cilíndricos de grafita (eletrodos);
- pedaços, folhas e misturas de plásticos e papéis (separadores, embalagem,...);
- pó preto contendo óxidos e hidróxidos de manganês e zinco.

Pela combinação de passos, os seguintes produtos são separados:

- aço para ser reciclado;
- plásticos e papel para recuperação térmica;
- uma mistura de zinco, cobre e latão que pode ser facilmente tratada por outra companhia perto de Liège para recuperar zinco e cobre;
- pó de óxido de zinco e manganês

Este produto pode ser tratado, como no processo RECYTEC, pelo processo Waelz para recuperar óxido de zinco. Entretanto, a ATECH visa desenvolver para este material a aplicação do processo de lixiviação por soda cáustica, também aplicado para recuperação de zinco da poeira de fornos a arco elétrico da indústria do aço. A vantagem deste processo comparado ao processo Waelz é recuperar diretamente o pó extremamente fino de zinco e manganês. Pode ser mais barato que o pirometalúrgico e seu uso com uma

mistura de pó de Mn-Zn das baterias juntamente com outros descartes de zinco podem ser economicamente favoráveis.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivos:

1. Caracterizar as sucatas de pilhas secas e alcalinas e definir os parâmetros e rendimentos das etapas de tratamentos destas sucatas baseados em operações unitárias de tratamentos de minérios;
2. Definir os parâmetros e rendimentos das etapas de tratamentos para reciclagem das sucatas de pilhas sem mercúrio, baseando-se em operações unitárias de tratamentos de minérios;
3. Estudar uma outra rota de tratamento para reciclagem de pilhas secas que contém mercúrio, incluindo-se etapas de eliminação desse metal e destilação do zinco presente em um forno a vácuo.

3 METODOLOGIA

Embora seja um processo complexo, um estudo importante a ser realizado é a comparação entre o tratamento de pilhas secas e alcalinas usadas, como elas seriam encontradas em um “lixão”. No entanto, para isto, as pesquisas preliminares são fundamentais. É necessário, primeiramente, conhecer os parâmetros de tratamento de cada uma, separadamente, para depois estudar qual a melhor alternativa para o tratamento de pilhas misturadas.

Antes de citar as etapas do tratamento desenvolvidas, é necessário esclarecer alguns pontos relativos à *caracterização* das sucatas de pilhas secas e alcalinas:

- A caracterização foi feita por desmontagem manual, análise granulométrica, análise química, análise termogravimétrica e difração de raios-X.
- Para algumas caracterizações (como análises químicas, difração de raios-X, ou mesmo classificação granulométrica) são necessárias amostras representativas do lote que está sendo analisado. Assim, a retirada dessas amostras não pode ser feita aleatoriamente, sendo necessário utilizar um critério de separação que forneça frações representativas. Para tanto, utilizou-se o “quartamento por pilha alongada”, que consistiu em:
 - Distribuir-se uniformemente o material sobre uma superfície ampla, de forma que ele ficasse como uma “pilha” longa;

- Redistribuir-se as extremidades (as partes mais heterogêneas da “pilha”);
 - Dividir-se a “pilha” em partes iguais, com o auxílio de uma trena e de um pincel usado como trincha; Separar-se preferencialmente partes internas da pilha para análise. Este último procedimento foi repetido sempre que necessárias quantidades menores de amostra.
- Conforme o tipo de análise, é melhor e mais viável retirar-se amostras no decorrer do processo, após a obtenção de determinadas frações. Por exemplo, como em certas análises não é viável se trabalhar com amostras de granulometrias grossas, a fração fina deverá ser utilizada nessa etapa. Outro exemplo é a análise térmica, feita em um aparelho muito sensível, que trabalha com amostras da ordem de miligramas. Assim, uma amostra tão pequena retirada de um lote de vários quilos de pilha não seria representativa e essa prática introduziria um erro muito grande nos resultados. Portanto, para não comprometê-los, foi necessário retirar uma amostra de granulometria fina das pilhas moídas. Assim, considerando-se que cada análise envolve amostras de pilhas em diferentes condições, as etapas de caracterização foram realizadas conforme a obtenção das amostras, e não serão descritas em um item específico. Serão, portanto, citadas oportunamente ao longo do texto.

Assim, o presente trabalho visou estudar o processamento de pilhas segundo as etapas descritas a seguir.

3.1 PRIMEIRA ETAPA: CARACTERIZAÇÃO DA SUCATA POR DESMONTAGEM MANUAL

As pilhas utilizadas no processamento iriam para um “lixão” e foram doadas pela empresa Microlite (da Ray-o-vac). Elas eram provenientes de testes de descarga realizados pela empresa para avaliação de desempenho, havendo pilhas secas e alcalinas de vários tamanhos e vários fabricantes. Assim, apesar de terem sido doadas pela Ray-o-vac, as amostras não eram apenas desse fabricante. Além disso, tinham diferentes graus de descarga. Em 14 de dezembro de 1998 realizou-se uma visita à MICROLITE (situada à rua Antônio Irvolino, 202, Vila Augusta, em Guarulhos, São Paulo), sendo possível o acompanhamento da linha de produção das pilhas alcalinas. A empresa estava, até o momento, sob gerência industrial do Engº. Carlos Trincado.

Separou-se lotes de pilhas secas e de pilhas alcalinas. De cada lote foram retiradas amostras para a caracterização dos componentes presentes. Assim, pequenas quantidades de pilhas foram desmontadas manualmente separando-se os constituintes. Por este método determinou-se as frações dos seguintes elementos:

Pilha secas: aço niquelado ou estanhado, plásticos, papel, grafite, zinco; “pasta ou pó preto” (termo usado para designar uma mistura de óxidos e hidróxidos e cloretos de zinco e manganês com características de material

pulverulento que fica no interior das pilhas). Determinou-se também o teor de água, por secagem a 100°C por 2 horas.

Pilha alcalina: aço niquelado ou estanhado; plásticos; papel; “pasta branca” (termo usado para designar um material viscoso, que possui em sua composição aproximadamente 70% em peso de zinco e 30% de outros componentes, como um agente gelificante, KOH e água desmineralizada).

Os primeiros ensaios foram feitos com pilhas secas. De acordo com os resultados, realizou-se ensaios com as pilhas alcalinas. Portanto, alguns itens da metodologia referem-se apenas a pilhas secas.

3.2 SEGUNDA ETAPA: ROTA DE TRATAMENTO PARA PILHAS QUE NÃO CONTENHAM Hg

O processo descrito a seguir é simples e de baixo custo por utilizar operações unitárias de tratamento de minérios. Por ser um tipo de processamento estritamente físico, *é válido apenas para pilhas sem mercúrio*. Supondo-se, então, as pilhas secas e alcalinas livres do Hg, propôs-se uma rota de tratamento para cada tipo de pilha e depois para uma mistura delas, na proporção consumida pelo mercado brasileiro.

Assim, procurou-se elaborar as rotas visando o baixo custo, baseando-se em operações unitárias de tratamento de minérios como moagem, secagem, separação magnética, separação granulométrica e separação densitária.

3.2.1 PILHAS SECAS

3.2.1.1 Moagem

Amostras de pilhas secas, de 5 a 30 kg foram submetidas a moagem em moinho de martelos para a liberação dos constituintes. Devido ao possível desprendimento de material de granulometria muito fina durante o processo (a pasta preta), e devido à presença de mercúrio, utilizou-se equipamentos como máscara, avental e luvas, além de protetores auriculares.

3.2.1.2 Secagem

O material proveniente da moagem (7 amostras) foi seco em uma estufa a 100°C durante 2 horas.

Caracterização granulométrica: após secagem, amostras de pilhas secas moídas foram classificadas com auxílio de peneiras, com abertura variando de 6,35mm a 0,037mm, segundo as faixas:

- + ¼" (+6,35mm)
- -¼" + 4# (-6,35mm + 4,7mm)

- -4# + 6# (-4,7mm + 3,36mm)
- -6# + 10# (-3,36mm + 1,70mm)
- -10# + 20# (-1,70mm + 0,83mm)
- -20# + 28# (-0,83mm + 0,589mm)
- -28# + 48# (-0,589mm + 0,295mm)
- -48# + 100# (-0,295mm + 0,147mm)
- -100# + 200# (-0,147mm + 0,074mm)
- -200# + 400# (-0,074mm + 0,037mm)
- -400# (- 0,037mm)

Esperava-se concentrar a pasta preta nas frações mais finas, ficando os componentes metálicos e a grafita nas mais grossas.

Caracterização por análises químicas (Hg, Zn e Mn): nesta etapa verificou-se os teores de zinco, manganês e mercúrio das pilhas secas, submetendo-se as faixas de diferentes granulometrias a análise química. As análises de zinco e manganês foram feitas fora do departamento. No caso específico do Hg foram feitas no laboratório Falcão Bauer.

Conforme o teor de zinco, o tratamento subsequente seria feito em todas as frações ou de apenas parte delas (nas que concentrassem este elemento).

Se verificada a presença de Hg, o processo de reciclagem inicialmente proposto deveria sofrer algumas alterações, para adaptar-se a esse problema, pois o mercúrio representa um obstáculo ao tratamento das pilhas por processos estritamente físicos (e portanto sem etapas de descontaminação).

Como o mercúrio das pilhas zinco-carbono provavelmente está na forma de cloretos e como na sua composição existe o cloreto de zinco, procurou-se realizar testes qualitativos, que identificassem a presença desses cloretos. Assim, utilizou-se uma solução saturada de nitrato de prata (AgNO_3)⁽²⁸⁾. Os íons Cl^- reagem com a prata, formando um precipitado branco de cloreto de prata: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$.

Assim, dissolveu-se uma amostra da fração -28# (a de granulometria inferior a -0,589 mm, que é fina e fácil de manusear nessa análise) em 2,2 litros de água quente (aproximadamente 100°C) e filtrou-se. Preparou-se uma solução de nitrato de prata (AgNO_3), para a identificação da presença de cloretos no filtrado. Realizou-se a mistura e, cessada a formação de precipitados, o filtrado foi seco.

3.2.1.3 Separação magnética

A presença do copo de aço, que é o invólucro externo das pilhas, dificulta bastante o tratamento físico e também algumas etapas de caracterização. Além disso, pode-se dizer que é um componente “já caracterizado”, por se tratar de aço estanhado. O invólucro externo pode, portanto, ser descartado.

Assim, para as etapas de tratamento e de caracterização seguintes foi necessário se trabalhar com as pilhas moídas, mas também livres dessa fração ferro-magnética. Assim, a exclusão destes componentes, permite se trabalhar posteriormente apenas com o material não magnético, incluindo zinco e grafite, sem que a parcela não desejada possa comprometer os resultados.

Sendo o zinco e o grafite elementos não magnéticos, a passagem por um separador magnético representa uma etapa de suma importância na sua recuperação.

Utilizou-se o separador magnético da figura 6, para testar 3 amostras (de 1,3kg, 4,5kg e 9kg). O separador é composto basicamente por um alimentador, uma esteira, um ímã permanente e um ímã gerado por corrente elétrica (ímã de correia cruzada). Nesse equipamento, a amostra passa por uma esteira, e primeiramente a parte magnética é atraída por um ímã de correia cruzada. Em seguida, um outro ímã, desta vez gerado pela passagem de corrente elétrica em uma bobina, atrai as partes ainda magnéticas que

eventualmente possam ter passado pelo primeiro ímã. Finalmente a fração não magnética é recolhida. No entanto, o separador tem uma limitação física, que é a altura da esteira. Embora esta possa ser regulada, há um limite máximo a ser atingido.

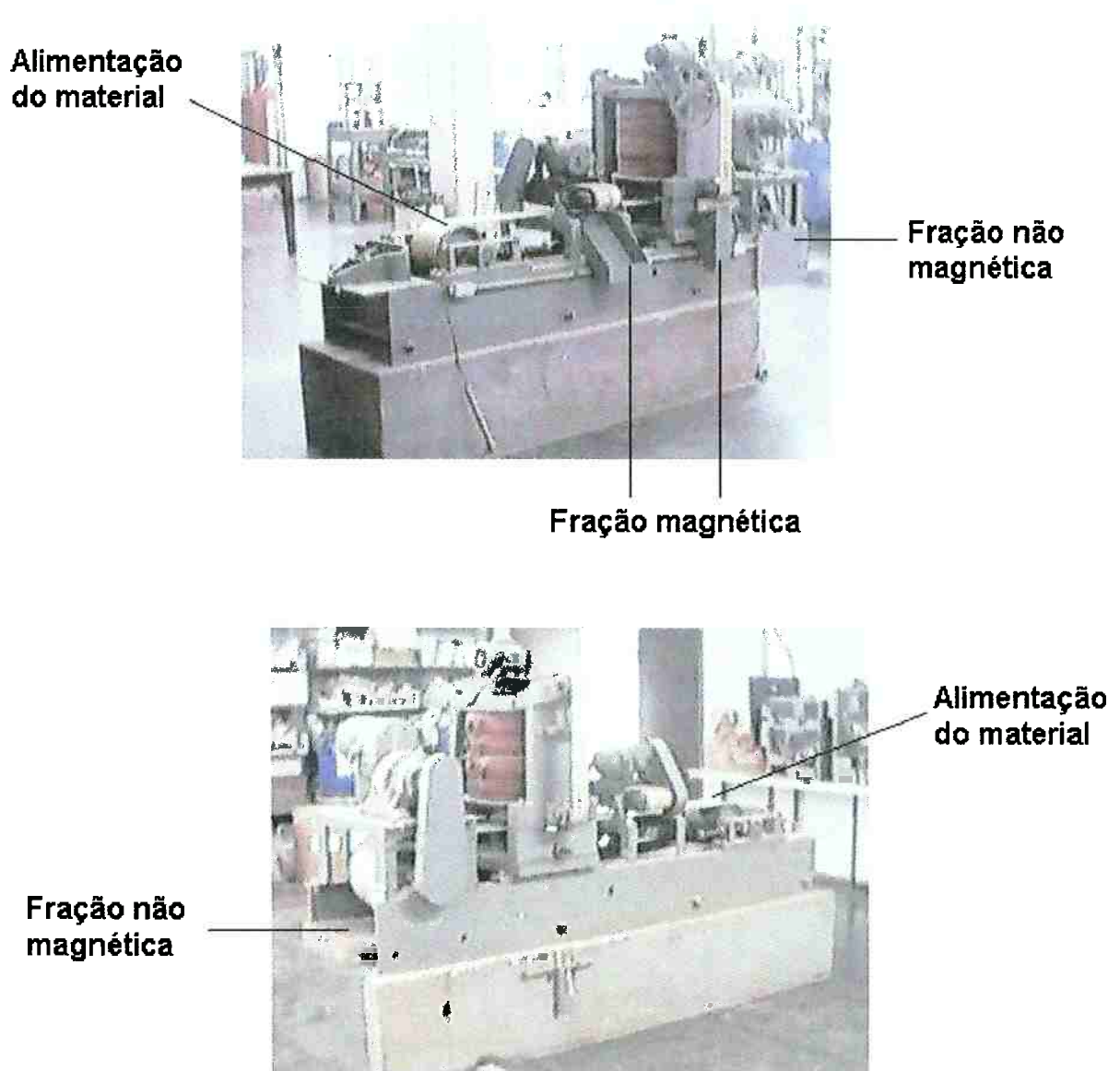


Figura 6. Fotos do separador magnético utilizado

3.2.1.4 Separação granulométrica da fração não-magnética

Pela forma como é encontrado nas pilhas secas (um “copo”), era esperado que o zinco ficasse concentrado na fração de pilhas moídas com granulometria grossa. Assim, uma separação granulométrica para se trabalhar com esta fração mais grossa facilitaria o tratamento físico. Portanto, esta etapa não é de caracterização, não é uma classificação granulométrica, mas, sim, uma separação, que visou otimizar e facilitar os resultados subseqüentes.

Assim, realizou-se uma separação granulométrica da fração não-magnética de pilhas secas moídas numa peneira de 1,70mm (escolhida com base nos resultados), destinando-se a fração mais grossa ao tratamento físico. Tomou-se amostras de 1kg, 3kg e 6,5kg de fração não magnética e classificou-se em 2 frações: uma de granulometria superior e outra inferior a 10# (ou 1,70 mm). A fração de granulometria superior a 1,70mm seguiu com o tratamento.

3.2.1.5 Separação densitária em água

Após a separação granulométrica, a fração de granulometria superior a 1,70mm foi colocada em água. Esta etapa de separação visou excluir os papéis, plásticos e o restante do material fino. Assim, despejou-se amostras

de 1,1kg e 2,5kg da fração grossa em recipientes com aproximadamente 2 litros de água.

Como o zinco e os eletrodos de grafite são mais densos que a água, esperava-se concentrá-los na fração afundada após a separação, retirando-se os papéis, o papelão e a fração fina remanescente indesejáveis.

3.2.1.6 Separação densitária em bromofórmio

Para realizar a separação zinco/grafite na fração restante, foi necessário determinar a densidade aparente do zinco e do grafite. Pesou-se parte do zinco recuperado e mergulhou-se em um béquer com volume conhecido de água. A densidade aparente (d_{aparente}) foi obtida dividindo-se a massa mergulhada (m) pelo deslocamento de volume (ΔV) no béquer. Repetiu-se o procedimento para o grafite.

Assim, escolheu-se o bromofórmio, (CHBr_3 , de densidade intermediária entre a do zinco e do grafite: 2,83g/ml) para a separação final, entre zinco e grafite.

3.2.2 PILHAS ALCALINAS

O estudo das pilhas alcalinas seguiu uma rota similar à das pilhas secas. Também realizou-se as etapas de caracterização paralelamente ao tratamento físico. Assim as etapas de caracterização também estão descritas ao longo do texto.

3.2.2.1 Moagem

Realizou-se a moagem em moinho de martelos de duas amostras de pilhas alcalinas: uma de 2kg para análises preliminares (para verificar se apresentavam comportamento similar ao das pilhas secas) e outra de 8kg.

3.2.2.2 Separação magnética

Após moagem, a amostra passou por uma etapa de separação magnética.

No processamento feito até então (para pilha secas) a separação magnética havia sido feita num separador magnético de correia cruzada. Fez-se um teste com a amostra de 2 kg, para verificar o

comportamento desta neste equipamento. No entanto, ele tem uma limitação física, que é a altura da esteira. Embora o separador permita a regulação da altura da esteira, há um limite máximo a ser atingido. Assim, como a fração magnética das pilhas alcalinas é constituída de partes bastante grossas, ao se tentar passar as pilhas moídas no separador, estas enganchavam entre o ímã e a esteira, travando-a.

Assim, foi necessário realizar a separação magnética manualmente, com um bastão de super-ímã de terra-rara.

Caracterização granulométrica: esta etapa foi realizada de forma diferente das pilhas secas. Como o material não ferromagnético das pilhas alcalinas é bastante heterogêneo, para melhor caracterização deste uma etapa importante foi a classificação granulométrica. Essa etapa foi, portanto, de caracterização, não tendo a finalidade de concentrar elementos como no tratamento de pilhas zinco-carbono.

Assim, uma amostra de 1kg de fração não magnética de pilhas alcalinas foi submetida a classificação granulométrica. Escolheu-se as peneiras de granulometria desde +3,36 mm a -0,074mm, distribuídas da seguinte forma:

- +3,36 mm (+6 #);
- -3,36mm +1,70mm (-6# + 10#);
- -1,70mm +0,83mm (-10# + 20#);

- -0,83mm +0,589mm (-20# +28#);
- -0,589mm +0,295mm (-28# +48#);
- -0,295mm +0,147mm (-48# +100#) ;
- -0,147mm +0,074mm (-100# +200#);
- -0,074mm (-200#).

Procurou-se escolher este conjunto de peneiras pois é bastante semelhante ao utilizado no tratamento das pilhas secas, visando um tratamento posterior simultâneo de pilhas secas e alcalinas. As malhas foram exatamente as mesmas da classificação de pilhas secas, exceto pelas malhas ¼" (6,35mm) e 4,7mm (4#), que são para frações mais grosseiras (já que não havia a fração magnética, não havia necessidade de uma malha de abertura tão grande) e pela 0,037mm (400#), para frações muito finas.

Caracterização por difração de raios-X: uma outra etapa de caracterização foi a análise dos constituintes por difração de raios-x. Assim, duas frações provenientes da classificação granulométrica foram submetidas a difração de raios-X, para identificação de componentes:

- uma de granulometria mais grosseira, -0,83mm +0,589mm (ou -20# +28#)
- outra um pouco mais fina, -0,295mm +0,147mm (-48# +100#).

Embora não se esperasse diferença nos resultados, escolheu-se duas frações diferentes por dois motivos:

- para comprovação de resultados: para se obter bons resultados na difração de raios-X, seria necessário enviar uma amostra bem fina, que ficasse plana no suporte. Assim, a amostra de granulometria mais fina teria maior chance de apresentar resultados melhores do que a mais grosseira.
- para se verificar se algum elemento seria identificado em apenas uma delas.

3.2.2.3 Tratamento da fração não magnética

Realizou-se uma tentativa de separação densitária semelhante à utilizada para as pilhas secas. Colocou-se uma amostra de fração não-magnética em água e verificou-se os resultados.

3.2.3 MISTURA DE PILHAS SECAS E ALCALINAS

De acordo com as últimas estimativas da ABINEE ⁽¹⁰⁾, a venda de pilhas alcalinas no Brasil cresce aproximadamente 15% ao ano, e seu mercado ainda é 3 vezes menor que o de pilhas secas. O tamanho mais vendido é o AA (58%), seguido pelo D (34%) e pelo C (8%). As pilhas D são usadas em menor quantidade mas a proporção em peso é grande. Assim, para simular as condições reais do mercado brasileiro, e considerando-se o crescimento das vendas de pilhas alcalinas, tomou-se como amostra inicial a ser tratada uma mistura de pilhas secas e alcalinas na proporção 70/30, ou seja, 70% em peso de pilhas secas usadas e 30% em peso de pilhas alcalinas usadas, todas de diferentes estágios de uso e portanto de diferentes graus de descarga. O processamento dessa amostra seguiu a mesma rota das pilhas secas.

3.2.3.1 Moagem e secagem

Cada lote, o de alcalinas (30% da amostra) e o de secas (70% da amostra), foi composto em iguais proporções de tamanho: composto de 34% de pilhas D, 8% de C and 58% de AA.

Assim, uma amostra inicial de 5 kg com a composição descrita foi moída em um moinho de martelos e seca a 60°C durante 24 horas.

3.2.3.2 Separação magnética

A amostra moída e seca passou pelo separador magnético para concentração da fração não ferromagnética.

3.2.3.3 Separação granulométrica

A fração não ferromagnética foi dividida em duas granulometrias, uma superior a 1,70mm e outra inferior. A peneira de 1,70mm foi escolhida porque o zinco das pilhas secas se concentra nas frações mais grossas.

3.2.3.4 Separação densitária

A fração não ferromagnética foi colocada em um béquer fundo, completando-se com água, para retirada de plásticos e papéis. A fração que permaneceu no fundo do béquer foi seca e pesada. Analisou-se visualmente sua composição, ou seja, o que havia restado do tratamento realizado até então. Esta fração foi posteriormente colocada em bromofórmio, em procedimento idêntico ao do processamento de pilhas secas.

3.3 TERCEIRA ETAPA: ROTA DE TRATAMENTO PARA PILHAS QUE CONTÉM Hg

O processo descrito até o momento é aplicável somente para pilhas que não possuam mercúrio, uma vez que são processos físicos, de operações unitárias de tratamento de minérios. Com a resolução do CONAMA a respeito da disposição de pilhas e baterias, este processo de reciclagem poderá ser bastante útil se os fabricantes não utilizarem mais mercúrio nas pilhas. Por enquanto, tendo sido estipulados limites máximos aceitáveis (até 0,025% de Hg ou seja 250 ppm) e de existirem limites de tolerância biológica, a completa eliminação do mercúrio na composição de pilhas é muito improvável.

Assim, a rota utilizada até então foi rearranjada e a sequência de operações foi parcialmente alterada (incluindo-se uma etapa de eliminação do mercúrio) para uma rota pirometalúrgica. Esse elemento, ainda que presente em teores da ordem de ppm nas pilhas, deve ser eliminado. Esta rota visou também recuperar o zinco por destilação.

O tratamento para verificação do comportamento das pilhas em temperaturas superiores a 300°C foi realizado em pilhas secas.

3.3.1 COMPORTAMENTO DAS PILHAS SECAS A ALTA TEMPERATURA: ANÁLISES TÉRMOGRAVIMÉTRICAS:

As análises termogravimétricas consistem em avaliar a perda de energia (*Differential Thermo Analysis/ DTA*) e de massa (*Thermogravimetric Analysis/TG*). das amostras durante o aquecimento.

As análises térmogravimétricas foram feitas em amostras de 500 g nas frações de pilhas secas, não magnéticas, de granulometria inferior a 1,70mm. Tal escolha baseou-se na facilidade de manuseio da amostra. Através dessas análises foi possível verificar as reações que ocorrem durante o aquecimento do material.

Utilizou-se atmosferas de oxigênio e de argônio, a uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto. Manteve-se as amostras a 500°C durante 30 minutos em atmosfera de argônio e de oxigênio, a 600°C por 1 hora, em atmosfera de oxigênio.

3.3.2 TRATAMENTO PIROMETALÚRGICO

A temperatura de 600°C é citada por Frenay ⁽⁵⁾ como a mais usada para destilação de Hg, tanto para pilhas inteiras como para pilhas “abertas”, moídas. Assim, foram realizados testes nas temperaturas 400°C, 500°C e 600°C para verificação do teor de mercúrio. Eliminado este metal,

propôs-se utilizar uma outra faixa de temperaturas, de 900°C a 1000°C, para se estudar a evaporação do Zinco contido nas pilhas. Assim, além da eliminação do Hg seria possível recuperar o Zn por destilação.

Após tratamento, foram feitas análises químicas para verificação dos teores de mercúrio e de zinco, para acompanhamento do processo. A rota pirometalúrgica permitiu, portanto, a análise de outros parâmetros de tratamento das pilhas, considerando-se a presença de mercúrio.

Baseando-se na composição encontrada na desmontagem manual, nas análises químicas, nas análises térmicas e na literatura ⁽²⁹⁾, elaborou-se uma possível seqüência de reações que podem ocorrer durante o aquecimento até 1000°C. Considerou-se pressão atmosférica, pois, reduzindo-se a pressão, estas temperaturas são inferiores. Durante o aquecimento, deve ocorrer evaporação de água, combustão de papel e plástico, do zinco presente. Além disso, a pasta preta contém compostos voláteis como cloreto de zinco (um sal branco, cuja temperatura de fusão é 283°C e de evaporação é 732°C), cloretos de mercúrio (que evaporam a partir de 382°C), óxido de manganês, negro de acetileno e grafite. Na temperatura de 357°C ocorre a evaporação do mercúrio e acima dela a evaporação de seus compostos. Assim, a seqüência considerada foi a seguinte:

- ♦ 100°C: evaporação da água
- ♦ 283°C: fusão do ZnCl_2
- ♦ 357°C: evaporação do Hg^0

- ♦ 382°C: decomposição do calomel: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) \rightarrow \text{Hg} (\text{g}) + \text{HgCl}_2 (\text{g})$
- ♦ 419°C: fusão do Zinco
- ♦ 483°C: decomposição do outro cloreto de mercúrio possivelmente presente
 $\text{HgCl}_2 (\text{s,l}) \rightarrow \text{Hg} (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$
- ♦ 732°C: evaporação do ZnCl_2
- ♦ 907°C: evaporação do Zinco

Assim uma amostra de aproximadamente 7 kg de pilhas secas foi moída no moinho de martelos (3 passagens). Foram então secas em uma estufa a 60°C durante 24 horas. A secagem é importante para retirar a umidade da amostra e facilitar o seu manuseio, evitando que se formem “agregados” de materiais diferentes. Os 7kg moídos e secos foram quarteados e separou-se amostras representativas do lote para o tratamento a altas temperaturas.

Frações de aproximadamente 500g de pilhas secas moídas foram colocadas em um cadinho de aço inoxidável. As amostras foram tratadas no forno Lindberg da figura 7.

Realizou-se o tratamento durante duas horas a 300°C, 500°C e 600°C, sob vácuo (para redução da temperatura de equilíbrio das reações durante o aquecimento). Para o estudo da destilação do zinco, utilizou-se temperaturas de 900°C e 1000°C.

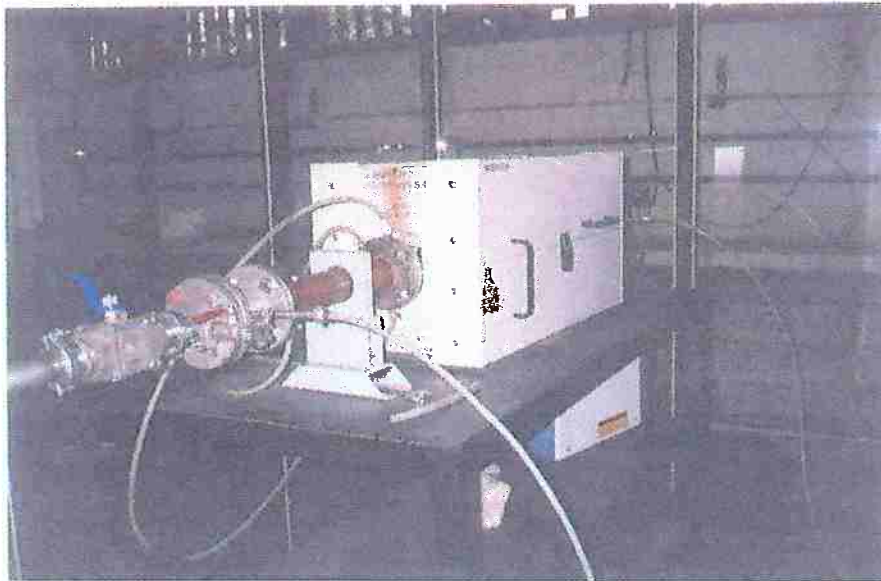


Figura 7. Foto do forno Lindberg

Realizou-se ainda ensaios a 600°C e 1000°C, desta vez ao ar. A finalidade destes foi verificar se é possível fazer a descontaminação de Hg e recuperação do Zn sem a necessidade de vácuo, o que reduziria o custo e a complexidade do processo de reciclagem. Três amostras foram tratadas sob vácuo (400°C, 500°C, e 600°C) e uma outra apenas a 600°C em pressão atmosférica normal (1 atm). Para o estudo do comportamento do zinco presente em diferentes pressões, uma amostra foi tratada a 900°C sob vácuo e outras duas a 1000°C (uma sob vácuo e outra em pressão normal).

3.3.3ANÁLISES

Após tratamento, todas as amostras tratadas até 600°C foram submetidas a análise química para determinação do teor restante de mercúrio e de zinco.

As amostras tratadas a 900°C e 1000°C foram analisadas apenas para verificação do teor de zinco, uma vez que são temperaturas muito altas para haver a presença de mercúrio ou algum composto de mercúrio.

Analizou-se também o material recolhido do tubo após tratamento a 900°C, por difração de raios-X.

3.3.4DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Analizou-se os elementos e compostos presentes nas amostras tratadas a 600°C, 900°C e 1000°C, sob vácuo. Apesar de terem sido submetidos a difração mais de uma vez, por constituírem um material heterogêneo, as amostras analisadas não ficavam planas o suficiente para fornecer difratogramas “sem ruído de fundo”, ou seja, com picos bem definidos e linhas suaves. No entanto, foi possível a identificação de vários componentes.

4 RESULTADOS

4.1 PRIMEIRA ETAPA: CARACTERIZAÇÃO DA SUCATA POR DESMONTAGEM MANUAL

4.1.1 PILHAS SECAS

Os resultados encontrados por esta desmontagem manual, se comparados aos dados de fabricantes, mostram composições muito similares. Os dados estão relacionados na *tabela 4*.

Tabela 4. Composição das pilhas analisadas por desmontagem manual e valores fornecidos por fabricantes (%)

Composição das pilhas	Dados do fabricante		Resultados experimentais		
	Grande	Pequena	Grande	Média	Pequena
Zinco	15	22	18	12	19
Papel	6	4	7	8	4
Folha de Flandres	16	23	17	20	25
Grafite	5	6	6	5	5
Água*	16	12		7,6	
Asfalto*	3				
Cloreto de Zinco	5	5			
Negro de acetileno*	4	4	41	44	36
Dióxido de Manganês	30	23			
Plástico*		1			

*Componentes englobados como pasta preta e óxidos na desmontagem manual

Comparando-se os resultados, verifica-se que o teor de água encontrado experimentalmente (11%) foi um pouco abaixo do indicado (12% a 16%). Para o zinco, o papel, o grafite, a folha de flandres e a pasta preta, observa-se que os resultados são semelhantes.

Na figura 8 a seguir são apresentadas fotos das partes da pilha seca, obtidas durante a desmontagem manual.



Figura 8. Partes de uma pilha seca desmontada

4.1.2 PILHAS ALCALINAS

Realizou-se a verificação do teor (porcentagem em peso) dos seguintes componentes de pilhas alcalinas AA: copo de aço, pastilhas de óxido de manganês, vedante polimérico, copo de papel, prego e tampa, rótulo polimérico e a “pasta branca”, denominação dada à pasta contendo Zn e KOH inserida no copo de papel.

Na *figura 9* a seguir tem-se uma foto do copo de papel, do invólucro de aço, do vedante/isolante e do prego da pilha alcalina AA.



Figura 9. Partes de uma pilha alcalina desmontada

Foram realizadas tentativas de abertura de pilhas dos diferentes tamanhos D, C e AA. No entanto, esta desmontagem constituiu um trabalho bastante difícil, pois as pilhas alcalinas são muito bem fechadas para evitar vazamentos. As tentativas de abertura ocasionaram em aquecimento e liberação de material líquido (provavelmente a pasta branca). Assim, optou-se pela utilização do material obtido na visita à Microlite, fabricante de pilhas

alcalinas tipo AA e AAA. Este consistia de partes das pilhas produzidas na ocasião da visita (por exemplo o copo de aço, a pasta branca e o copo de papel), que seriam incorporadas à linha de montagem. Sendo assim, estas partes eram isentas de contaminação por outros componentes da pilha (o copo de papel, por exemplo, fica “encharcado” após a adição da pasta branca), reduzindo a margem de erro dos resultados.

Pesou-se componente por componente para se calcular as porcentagens em massa. A massa da pasta branca foi estimada, por diferença entre a massa total da pilha (100%) e a soma das porcentagens dos demais componentes.

Na tabela 5 apresenta-se a composição (% massa) encontrada. Assim, os números indicados não são especificações do fabricante, eles foram obtidos experimentalmente.

Tabela 5. Composição (% peso) de uma pilha alcalina AA sem uso.

Componente	% massa
Copo de aço	17,7
Bobinas (pasta preta)	61,0
Vedante polimérico	1,3
Copo de papel	0,7
Prego e tampa	2,5
Rótulo	0,7
Pasta branca	16,1

Observa-se pela tabela 5 que as pastilhas de óxido de manganês constituem a fração de maior porcentagem em massa da pilha alcalina (61%), seguidas do copo de aço (17,7%) e da pasta branca (16,1%).

Devido às reações de descarga da pilha, o zinco em pó que havia na pasta branca é oxidado. Assim, a porcentagem em peso (16%) da pasta branca inicialmente colocada na pilha foi apenas estimada. Os componentes de menor massa são os vedantes (a tampa e o plástico), o prego e o rótulo.

Apesar de nenhum fabricante ter fornecido diretamente a composição das pilhas alcalinas, encontrou-se ⁽³⁰⁾ uma composição apresentada de maneira mais geral, mas semelhante, apresentada na tabela 6.

Tabela 6. Composição (% peso) de pilhas alcalinas novas
(dados de fabricante)

Componente	% massa
Aço	19 – 23
Dióxido de manganês	32 – 38
Zinco	11 – 16
Grafite	3 – 5
Hidróxido de potássio	5 – 9

Comparando-se as tabelas 5 e 6 verifica-se, com relação aos componentes citados:

- **Aço:** os 17,7% do copo somados aos 2,5% do prego e da tampa totalizam 21,2%, valor que está dentro da faixa estabelecida pelo fabricante para a quantidade de aço (19 a 23%).

- *Óxido de Manganês*: não se determinou o teor de MnO_2 na pasta preta. Os 90% citados na literatura ^{(31),(32)} anteriormente parecem ser um valor elevado, pois 90% (que seria de MnO_2) de 61% (o total de pasta preta encontrados) são 54,9%, um valor bastante superior ao limite máximo de 38% da tabela 6.
- *Vedante polimérico*: os 2,7% encontrados experimentalmente de vedante polimérico, copo de papel e rótulo foram citados, mas não foram estabelecidos limites pelo fabricante.
- *Pasta branca*: Considerando-se que cerca de 70% da pasta branca é zinco em pó, haveria 11,3% de zinco (ou seja, 70% dos 16,1% encontrados na desmontagem), valor que se encontra dentro da faixa de 11 a 16% indicados pelo fabricante.
- *KOH*: o teor de KOH pode variar de 30 a 45% da pasta branca, o que experimentalmente corresponderia a 4,8% a 7,2% da pilha desmontada, valores bastante próximos da faixa indicada na tabela 4 (5 a 9%).

4.2 SEGUNDA ETAPA: ROTA DE TRATAMENTO PARA PILHAS QUE NÃO CONTENHAM HG

4.2.1 PILHAS SECAS

4.2.1.1 Moagem

A moagem de 4 amostras de pilhas secas (tabela 7) indicou um rendimento de 92,6% (perdas de 7,4%).

Tabela 7. Comparação das perdas na moagem de 5kg, 10kg e 30 kg de pilhas secas

Massa inicial (kg)	Massa final (g)	Rendimento(%)	Perda (%)
5	4.714	94,2	5,8
5	4.393	87,7	12,3
10	9.738	97,4	2,6
30	27.386	91,1	8,9

Observa-se que a maior perda foi a de 12,3%, um valor considerado excessivo, mas que foi considerado dada a massa da amostra moída (5kg). As demais apresentam valores bastante inferiores, embora diferentes entre si.

Esta etapa mereceu especial atenção, uma vez que a separação das pilhas não foi completa após a primeira moagem. Por diversas vezes a folha de Flandres que envolve externamente as pilhas aprisionava o restante do material, inclusive o zinco, o que comprometeria o rendimento do processo. Assim, para minimizar a agregação que ocorre em uma primeira moagem, foram necessárias novas passagens para se obter melhores rendimentos.

O aprisionamento do zinco, por exemplo, e de um pouco de grafite em algumas das carcaças de aço durante a moagem é um fator de perda importante. Uma vez aprisionado na carcaça, o zinco é perdido durante o processo de separação magnética. Além disso, possivelmente um carregamento mais lento da esteira do separador magnético forneça melhores resultados. Ainda, durante o processo, ocorreram perdas devido à projeção do material em uma granulometria muito fina.

Salvo essas observações, e considerando-se que as pilhas moídas constituem um material bastante heterogêneo, e portanto de difícil manuseio, a porcentagem de perdas obtida não compromete os resultados de forma significativa.

Em escala maior (industrial) as perdas tendem a reduzir uma vez que são geradas pelo fato de se trabalhar com pequenas amostras e com equipamentos de laboratório.

4.2.1.2 Secagem

O material proveniente da moagem das pilhas “zinco-carbono” apresentou partes agregadas. Esta agregação deve-se à umidade (segundo a composição fornecida pelo fabricante há de 12% a 16% de água nas pilhas analisadas – *tabela 4*). Várias amostras foram secas na estufa a 100°C por 2 horas para retirar a umidade. As massas iniciais, finais e a perda estão indicados na *tabela 8*.

Tabela 8. Massas obtidas após secagem (de pilhas secas moídas) em estufa a 100°C por 2 horas

Amostra inicial	Massa inicial (g)	Massa final (g)	% umidade
5 kg	280,5	256,1	8,7
	281,2	256,9	8,6
	373,8	339,0	9,3
	3778,5	3.599	4,7
10 kg	9.738	9.116	6,4
5 kg	4.393	3.936	11,0
30 kg	27.386	26.100	4,7

Como se pode observar pela *tabela 4* acima, os resultados obtidos foram muito similares, indicando, a princípio, uma homogeneidade do lote. O único resultado que difere (11%) é exatamente aquele que apresentou maior perda (12,3%). Exceto esse valor, as perdas de água em todas as

amostras foram de 4,7% a 9,3%, diferindo, portanto, dos dados fornecidos pelo fabricante

Os resultados da secagem dessas 7 amostras de pilhas moídas indicam um teor médio de 7,6% de umidade. Esse valor difere um pouco inferior ao teor de umidade fornecido pelo fabricante.

No entanto, algumas considerações podem ser feitas quanto a esta diferença:

- Ela pode ser devida à evaporação da água durante o intervalo de tempo em que o lote foi moído, as amostras separadas, pesadas e finalmente secas. Durante a moagem, pelo impacto dos martelos, ocorre um certo aquecimento, tanto que a amostra final apresentava-se aquecida.
- O que também leva a esta conclusão é o resultado obtido após se ter colocado aproximadamente 300g de pilhas moídas em um saco plástico, que foi fechado. Após 24 horas, a superfície interna deste estava recoberta de gotículas de água, o que ajuda a comprovar a evaporação suposta inicialmente. Portanto a diferença também pode ser devida à evaporação depois da abertura das pilhas.
- Além disso, as amostras podem ter recuperado parte da umidade ao serem retiradas e colocadas em contato com a temperatura ambiente, para pesagem.

Ainda, considerou-se a temperatura de 100°C um valor muito alto para secagem, e nos tratamentos seguintes ela foi reduzida para 60°C.

Classificação granulométrica: na tabela 9 e na figura 10 são apresentados os resultados da classificação granulométrica

Tabela 9. Distribuição do material retido em cada malha

Malha (#)	Abertura (mm)	% retida em cada malha
+ 1/4"	+6,35	42
-1/4" + 4	-6,35 +4,7	7
-4 + 6	-4,7 +3,36	3
-6 + 10	-3,36 +1,70	5
-10 + 20	-1,70 +0,83	5
-20 + 28	-0,83 +0,589	2
-28 + 48	-0,589 +0,295	3
-48 + 100	-0,295 +0,147	8
-100 + 200	-0,147 +0,074	10
-200 + 400	-0,074 + 0,037	11
-400	-0,037	4

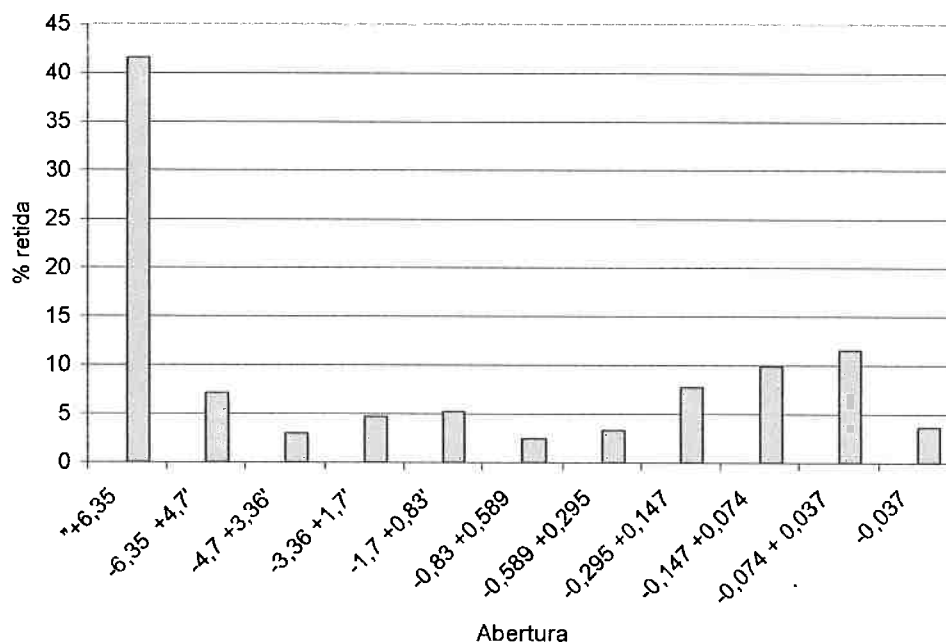


Figura 10. Classificação granulométrica de pilhas secas moídas

Os resultados indicam que a fração de granulometria superior a 6,35mm corresponde a pouco menos da metade de todo o material, ou seja, 42%. Essa fração corresponde principalmente aos invólucros de aço e a partes dos copos de zinco. As frações intermediárias, nas quais se concentram os papéis e também um pouco do copo de zinco, e correspondem a porcentagens praticamente iguais, em torno de 5%. Por fim tem-se as frações mais finas, constituídas principalmente por óxido de manganês e grafite. Como pode ser verificado na tabela 9, 25% do material possui granulometria inferior a 0,147mm.

A tabela 10 e a figura 11 ilustram a mesma distribuição, mas em termos de porcentagem acumulada. Elas indicam um acúmulo de massa

regular, uma vez que não há grandes “saltos”, grandes diferenças nos valores de uma malha para outra.

Tabela 10. Porcentagem de pilhas secas moídas acumulada nas malhas utilizadas na classificação granulométrica

Malha (#)	Abertura (mm)	% acumulada
¼"	6,35	42
4	4,7	49
6	3,36	52
10	1,70	56
20	0,83	62
28	0,589	64
48	0,295	67
100	0,147	75
200	0,074	85
400	0,037	96
passante	-0,037	100

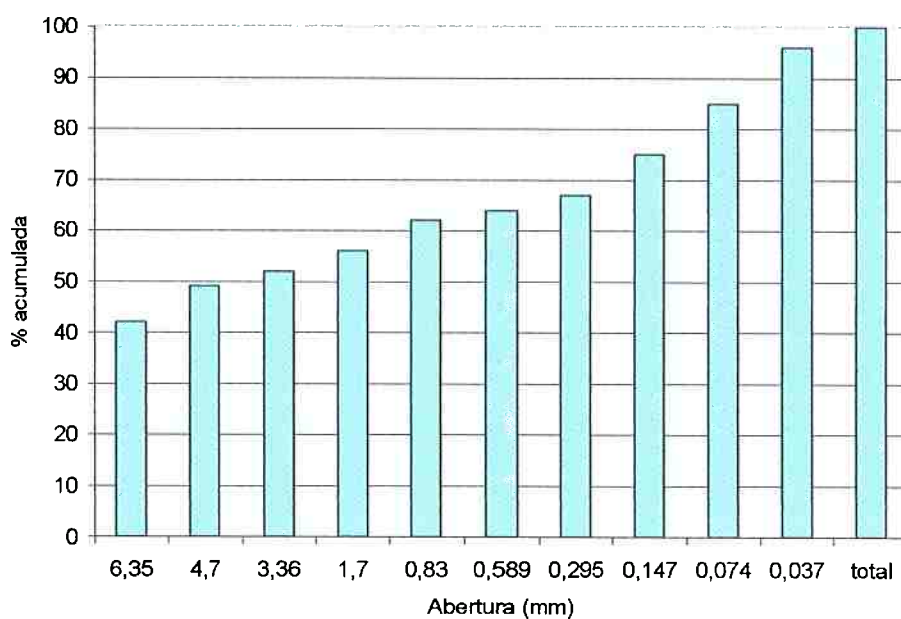


Figura 11. Porcentagem acumulada após classificação granulométrica de pilhas secas moídas

Análise química: Complementando a etapa de caracterização, submeteu-se uma amostra de pilhas moídas e secas a análises de zinco, manganês e mercúrio.

As análises químicas de mercúrio revelaram a presença desse elemento em todas as frações, conforme indica a *tabela 11*. A concentração desse elemento (75%) se dá nas frações mais grossas (de granulometria superior a 10#).

Tabela 11. Resultados da separação granulométrica e das análises químicas de zinco, manganês e mercúrio de pilhas zinco-carbono moídas

Frações		Massa retida (%)	% Mn	% Zn	Ppm Hg
Tyler mesh (#)	Mm				
+ ¼"	+6,35	42	1,06	39,1	1,82
-¼" + 4	-6,35 + 4,7	7			
-4 + 6	-4,7 + 3,36	3	2,02	26,3	2,68
-6 + 10	-3,36 + 1,70	5			
-10 + 20	-1,70 + 0,83	5	15,7	14,3	0,61
-20 + 28	-0,83 + 0,589	2	11,4	13,2	0,56
-28 + 48	-0,589 + 0,295	3			
-48 + 100	-0,295 + 0,147	8			
-100 + 200	-0,147 + 0,074	10	27,1	13,0	0,43
-200 + 400	-0,074 + 0,037	11			
-400	- 0,037	4			

Dos resultados apresentados na tabela 11 observa-se que as duas frações mais grossas apresentam as maiores porcentagens de zinco.

Visualmente, nota-se que esse material é constituído basicamente por pedaços grosseiros da carcaça de aço e do copo de zinco e de papel e plástico.

A concentração de manganês nas frações superiores a 6,35mm é inferior a 2%, conforme mostra a *tabela 11*. Isso indica que há pouca contaminação da pasta nessa fração. Essa contaminação deve-se principalmente ao aprisionamento da pasta nos pedaços dobrados da carcaça de aço e do copo de zinco durante a moagem.

Pela facilidade de manuseio decidiu-se trabalhar apenas com uma fração fina, como a -28# (-0,589 mm), para a análise de cloretos. Esta fração foi dissolvida em água (aproximadamente 100°C) e filtrada. Da reação da solução de nitrato de prata (AgNO_3) com o filtrado observou-se a formação de cristais brancos, fortemente higroscópicos, o que indica a presença de cloretos. Os cristais são formados pelo cloreto de prata que precipita, conforme a reação:

$$\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s}).$$

4.2.1.3 Separação magnética

Sendo o zinco e o grafite elementos não magnéticos, uma etapa importante para sua separação é a passagem por um *separador magnético*. A fração magnética corresponde às capas e das tampas de aço das

pilhas. Devido ao aprisionamento de zinco em algumas dessas carcaças, nessa etapa podem ocorrer perdas que se refletirão posteriormente nas outras etapas do processo, como já comentado.

As perdas durante a separação magnética podem, portanto, ser consequência direta de falhas na moagem. O aprimoramento do tratamento inicial pode minimizá-las, pois a agregação do material interfere significativamente nos resultados.

Durante o processo, algumas capas de aço, que são partes magnéticas, carregavam consigo pedaços de papel e material agregado, o que comprometeria o resultado da separação. Portanto, tornou-se necessário agitar cada fração de amostra obtida e realizar novas passagens, até que os resultados não sofressem mais alteração.

A separação magnética de 3 amostras teve resultados bastante semelhantes (tabela 12).

Tabela 12. Comparação dos resultados da separação magnética de pilhas secas moídas

Massa inicial (g)	Fração magnética (%)	Fração não magnética (%)
1.345	26,6	73,4
4.519	29,3	70,7
9.116	29,5	71,5

Portanto, as pilhas moídas são compostas, em média, por 28% de fração ferromagnética e 72% de fração não ferromagnética. A figura 12 a seguir é uma foto da fração não magnética, onde os copos de zinco são bastante visíveis.



Figura 12. Separação magnética: fração não magnética

4.2.1.4 Separação granulométrica da fração não-magnética

Das etapas anteriores, verificou-se que o zinco se concentra na fração de pilhas moídas com granulometria superior a 1,70 mm (tabela 9). Além disso, o tratamento da fração fina é bastante difícil. Portanto, tomou-se a fração não magnética obtida na separação magnética e classificou-se em 2 frações: uma de granulometria superior e outra inferior a 10# (ou 1,70 mm). Os resultados seguem apresentados na *tabela 13* a seguir.

Tabela 13. Resultados da separação granulométrica
de amostras da fração não magnética

Amostra (g)	Fração de granulometria -1,70 mm (%)	Fração de granulometria +1,70mm (%)
954,9	64,3	35,7
3.195	70,7	29,3
6.506,5	66,3	33,7

Verificou-se que os resultados eram bastante semelhantes, considerando-se que o material submetido ao tratamento é bastante heterogêneo

Observa-se também nos resultados que a maior parte da fração não magnética possui granulometria inferior a 1,70mm. Esta fração, por ser de difícil manuseio e por concentrar a menor parte do zinco (aproximadamente 23,4% conforme a tabela 9), a princípio foi descartada para tratamento posterior.

4.2.1.5 Separação densitária em água

A separação do zinco e do grafite da amostra de granulometria superior a 1,70mm foi realizada através de separação densitária em água. Imediatamente, o zinco e o grafite (na forma de eletrodos), que constituem a fase mais densa, precipitam no fundo do béquer, enquanto o papel e o plástico flutuam, assim como alguns finos restantes. Retirou-se os

papéis e plásticos flutuantes e evaporou-se a água do béquer para a verificação da quantidade de zinco e grafite. A separação mostrou-se bastante nítida, não havendo fases intermediárias entre as duas camadas.

Um eventual problema foi o fato de alguns papéis se encharcarem e afundarem, prejudicando, assim, os resultados após a secagem. Para evitar este tipo de erro durante o processo, a retirada do material flutuante foi feita imediatamente após a separação.

Da separação de 2 amostras obteve-se como resultados os valores apresentados na tabela 14 a seguir.

Tabela 14. Resultados da separação densitária em água da fração não magnética +10#.

Amostra (g)	Papéis & Plásticos	Zinco & Grafite
1143,52	15,9	84,2
2588	19	81

Observa-se que o zinco e o grafite concentram-se no fundo do béquer, e a separação desses dois componentes do restante do material (papéis e plásticos) é boa.

Assim, tem-se que a fração não magnética +10# é composta em média por 83% de zinco e grafite e 17% de papéis e plásticos.

4.2.1.6 Separação densitária em bromofórmio

Neste ponto do processo, muitos dos eletrodos de grafite ainda estão intactos, mesmo após todo o tratamento anterior. Para realizar a separação zinco/grafite, foi necessário determinar a densidade aparente do zinco e do grafite: 5,79g/ml e 1,63g/ml, respectivamente. As densidades aparentes obtidas do zinco e do grafite são bastante diferentes, ou a separação deveria ser feita em um líquido com densidade intermediária.

Assim, a separação foi realizada em bromofórmio (CHBr_3), um líquido com densidade: 2,83g/ml (um valor intermediário). A fração *zinco+grafite* obtida era composta por 79% de zinco e 21% de grafite, ambas um pouco contaminadas com “impurezas”, que são pedaços de papel encharcados, e partes que vieram agregadas desde a moagem. No entanto, muito provavelmente estes resultados podem ser otimizados em maior escala.

A figura 13 apresenta um fluxograma do processo, indicando a rota de tratamento e os resultados obtidos.

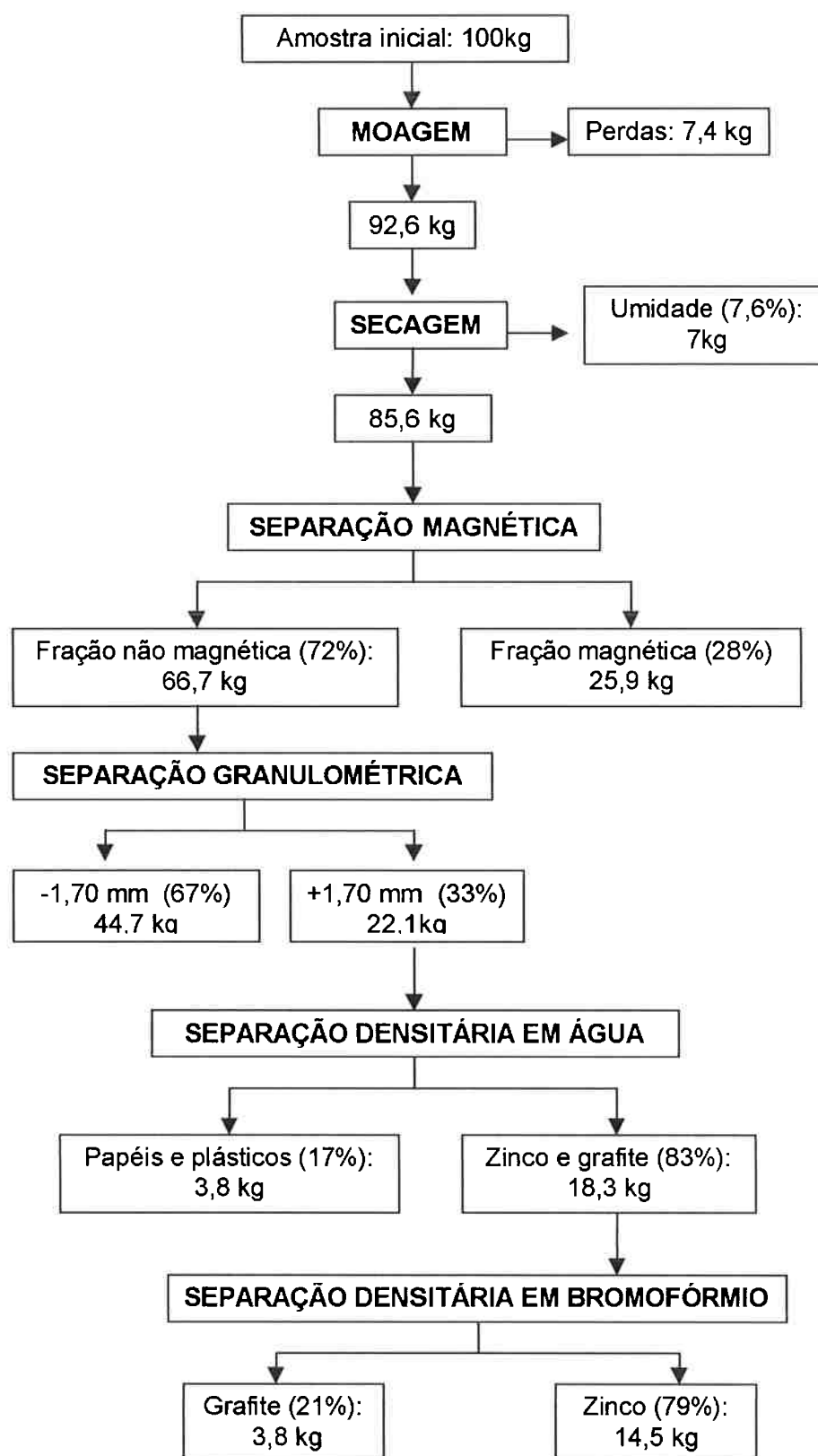


Figura 13. Fluxograma do processamento de pilhas secas

No fluxograma da figura 13 incluiu-se as perdas por representarem valores significativos. Caso forem evitadas, seria possível recuperar 15,7kg. Mas perdas não significam necessariamente erros. As técnicas de tratamento de minérios de baixo custo foram aplicadas em escala laboratorial/não-industrial. Em escala industrial, com alimentação automática, dentro de uma câmara fechada, com sistema de captação do pó que se desprende, essas perdas poderiam ser minimizadas em relação às do procedimento manual e os procedimentos podem ser aprimorados, otimizando-se os resultados e consequentemente aumentando o rendimento do processo.

4.2.2 PILHAS ALCALINAS

4.2.2.1 Moagem

Separou-se uma amostra de 2 kg de composição aleatória e uma amostra de pilhas alcalinas pesando 8 kg. Optou-se nesta segunda amostra por padronizar a amostra inicial, conforme a tabela 15.

Tabela 15. Amostra de pilhas alcalinas

Tamanho da pilha	Amostra 2 (g)	
D	2969,7	(34%)
C	2843,9	(32,6%)
AA	2910,3	(33,4%)
Total	8723,9	(100%)

A moagem de pilhas alcalinas requer muito mais esforço do que a de pilhas zinco-carbono. Devido ao excelente fechamento, as pilhas alcalinas praticamente não desmontavam nas primeiras passagens.

As pilhas secas, apesar de terem passado por mais de uma moagem, abriam muito mais facilmente, ofereciam menos resistência. Por outro lado, durante a moagem das secas, há muito desprendimento de um pó preto, devido à presença de uma grande quantidade de fração fina (óxido de manganês e grafite). Já nas alcalinas, o óxido de manganês está fortemente

compactado, e a quantidade de pó levantada é bastante inferior, o que é uma vantagem. Por outro lado, há a desvantagem de o invólucro metálico das pilhas alcalinas ser muito mais resistente do que o das secas, o que significa que são necessárias mais passagens no moinho (no tratamento das alcalinas foram feitas 10 moagens).

Outra diferença bastante significativa é o forte odor desprendido durante a moagem das pilhas alcalinas. Aparentemente este odor é de amônia, mas como esse composto não está presente nas pilhas alcalinas, provavelmente é devido a algum componente do gel.

No tratamento da amostra de 2 kg verificou-se rendimento de 93%. Para a de 8 kg observou-se maior perda de massa após moagem. Dos 8723,9 g moídos restaram 7643 g (rendimento de 88%).

Desses dois resultados verifica-se um rendimento médio na etapa de moagem de 91%.

4.2.2.2 Separação magnética

Nessa etapa os 2 kg (1933,7g) de pilhas alcalinas moídas foram submetidos a separação magnética no separador de correia cruzada. Obteve-se 856,9 g de fração não magnética, equivalente a 44,4% do material, o que é um resultado bastante ruim. Visualmente verificou-se que o teor de fração não magnética era maior fração magnética. Além disso, como ocorria o

travamento da esteira constantemente (devido aos invólucros de aço amassados), optou-se por realizar a separação manualmente, com um super-ímã.

Na figura 14 pode-se acompanhar os resultados obtidos para a amostra de 2 kg desde a moagem, numa visão mais geral do processo.

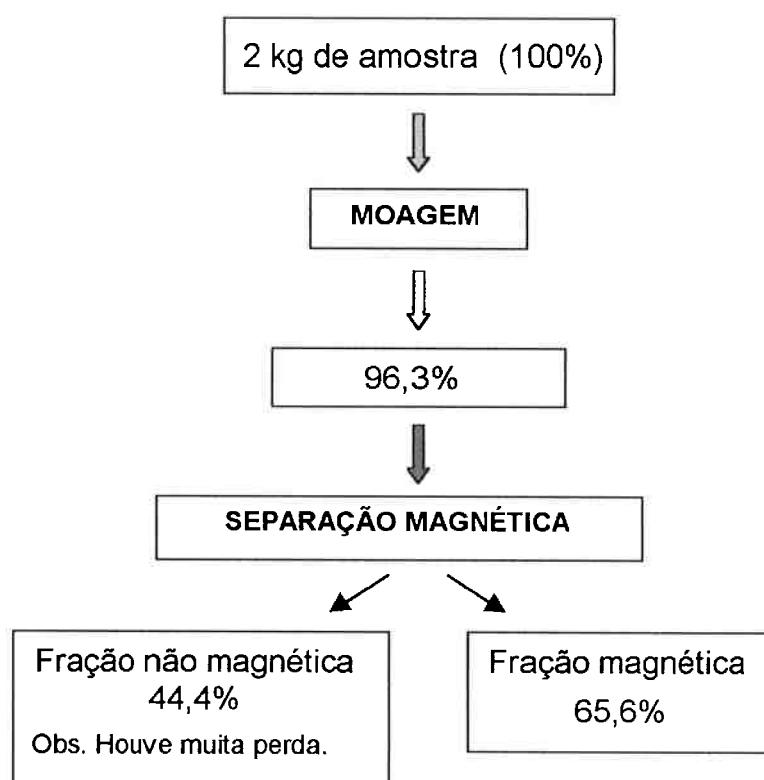


Figura 14. Tratamento preliminar das pilhas alcalinas da amostra de 2kg, realizado até a etapa de separação magnética

Para a amostra de 8 kg a etapa de separação magnética apresentou resultados bem mais coerentes. Dos 7643 g iniciais de material

moído, a amostra apresentou 4869 g (ou 67,4%) de fração não magnética e 2351 g (ou 32,6%) de fração magnética.

Na figura 15 apresenta-se as fotos das duas frações obtidas nesta etapa. Observa-se que a fração não magnética é muito mais fina e homogênea que a fração magnética. As partes mais grosseiras observadas na foto são papéis. Na fração magnética pode-se identificar os invólucros e as tampas de aço. Nesta fração também estão algumas partes plásticas, nas quais fica encaixado o prego.

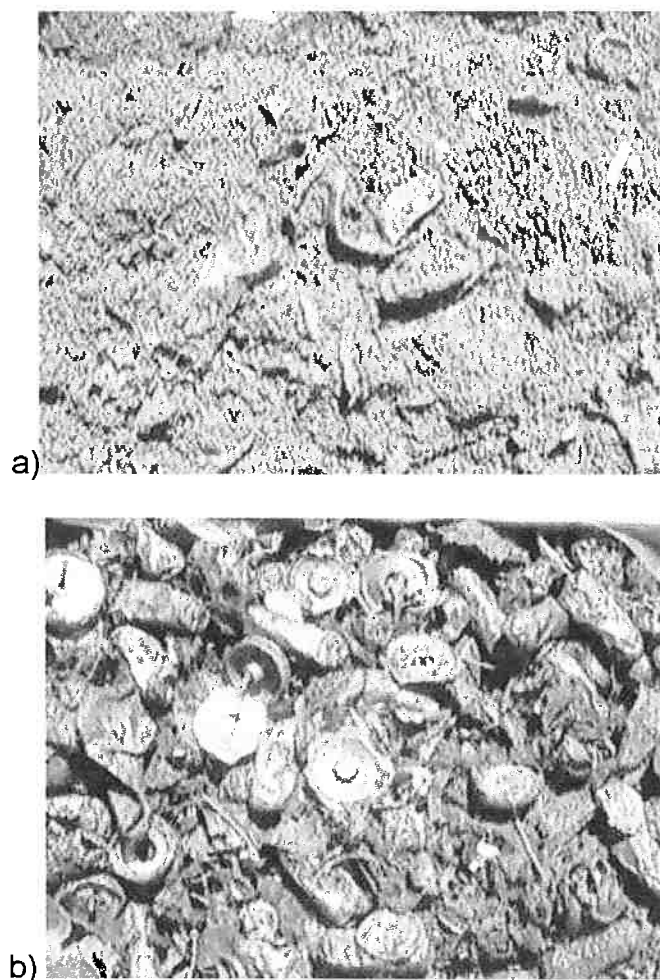


Figura 15. Fotos dos resultados da separação magnética das pilhas alcalinas.

a) fração não magnética; b) fração magnética

Na figura 16 apresenta-se o fluxograma com os resultados obtidos para a amostra de pilhas alcalinas desde a moagem, numa visão mais geral do processo.

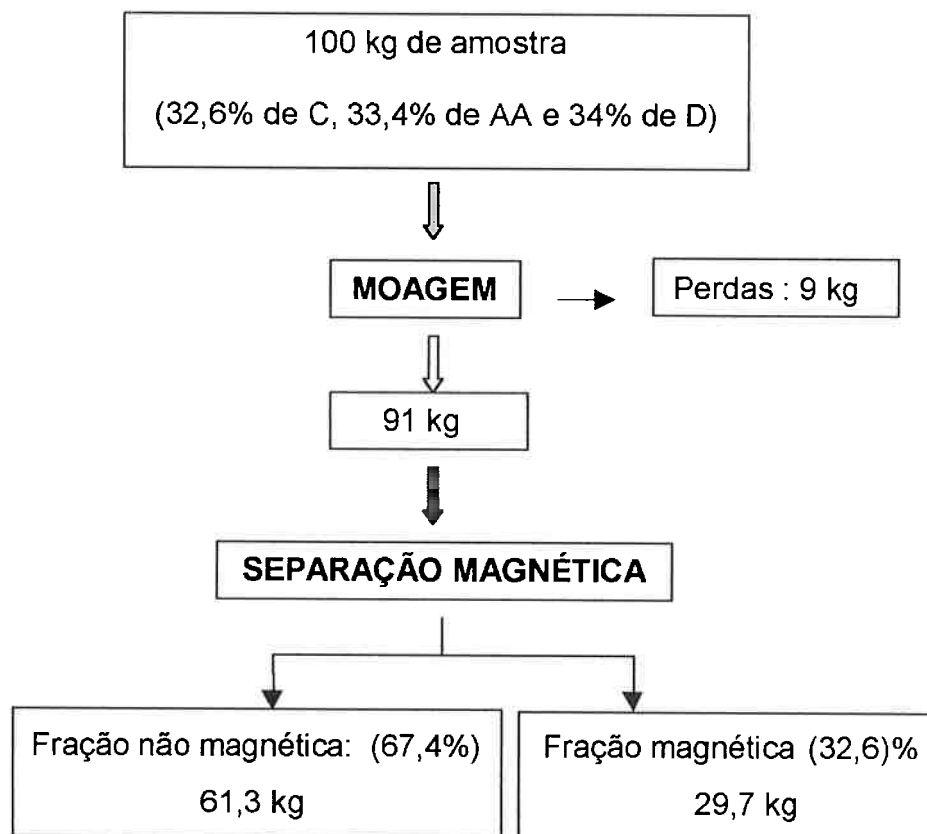


Figura 16. Fluxograma do processamento das pilhas alcalinas da amostra da amostra de 8kg

Observa-se em todas as etapas resultados semelhantes aos obtidos no tratamento das pilhas secas, apresentados na figura 13. Como o tratamento só foi realizado até a separação magnética, as próximas etapas foram de caracterização.

Classificação granulométrica: os resultados da classificação granulométrica de 1127g de pilhas alcalinas não magnéticas, podem ser verificados na tabela 16 e nas figuras 17 e 18.

Tabela 16. Distribuição do material retido em cada malha

Malha (#)	Abertura (mm)	Massa (g)	% Peso
+ 6	+3,36	108,1	9,7
-6 + 10	-3,36 +1,70	121,3	10,9
-10 + 20	-1,70 +0,83	194,3	17,4
-20 + 28	-0,83 +0,589	143,5	12,8
-28 + 48	-0,589 +0,295	251,0	22,5
-48 + 100	-0,295 +0,147	260,8	23,3
-100 + 200	-0,147 +0,074	37,2	3,3
-200	-0,074	1,3	0,1

Graficamente tem-se:

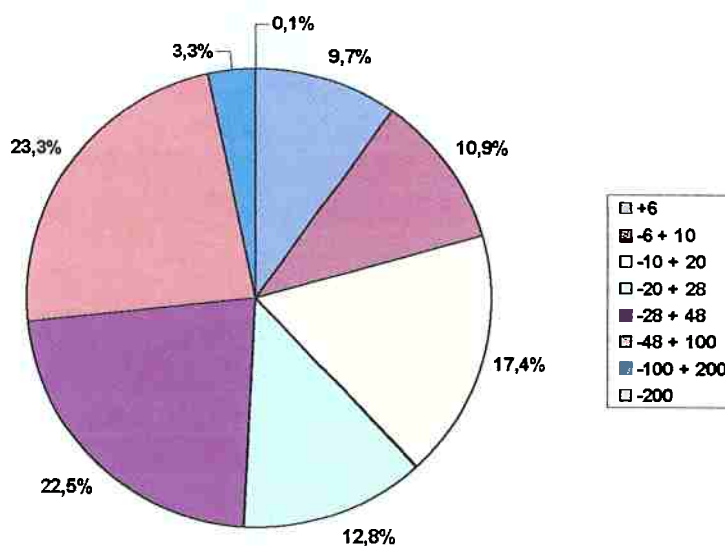


Figura 17. Classificação granulométrica da fração não magnética das pilhas alcalinas

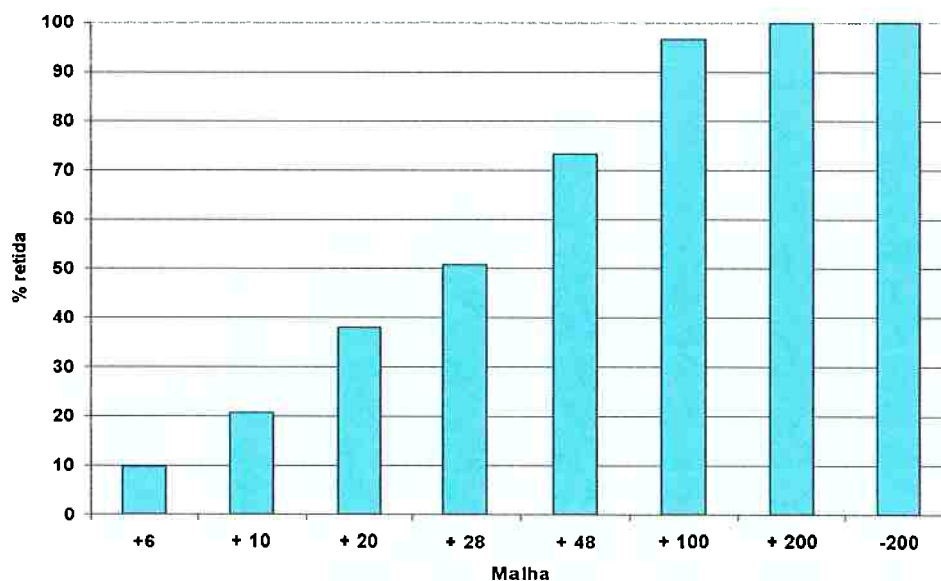


Figura 18. Classificação granulométrica (% acumulada) da fração não magnética das pilhas alcalinas

Observa-se que a fração não magnética é formada predominantemente por material fino (62% abaixo de 20#). Esse material é concentrado entre as malhas 28# e 100# (58,6% da fração não magnética).

Caracterização por difração de raios-X: não se verificou diferenças nos resultados das duas amostras (a de granulometria mais grosseira, -0,83mm +0,589mm e a mais fina, -0,295mm +0,147mm). Os difratogramas obtidos foram praticamente idênticos. A figura 19 mostra o difratograma da amostra de granulometria mais fina.

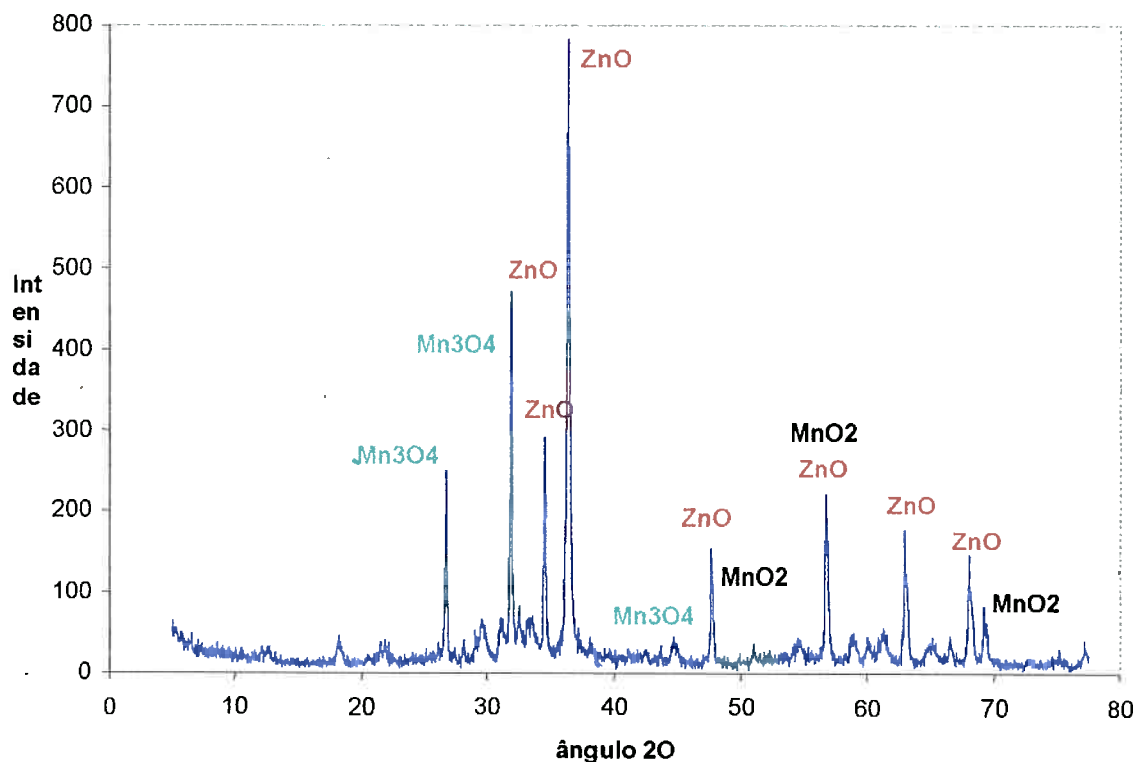


Figura 19. Difratoograma da amostra de pilhas alcalinas, fração não magnética, granulometria $-0,83\text{mm} +0,589\text{mm}$ (ou $-20\# +28\#$)

Segundo a literatura ⁽⁹⁾, diferentes tipos de compostos podem ser formados dependendo das condições de descarga da pilha. Assim, da gama de compostos que poderiam ser encontrados, identificou-se nas duas amostras a presença de óxido de zinco (ZnO), que corresponde aos picos mais intensos dos difratogramas, como pode ser observado na figura 19. Identificou-se também óxidos de manganês (Mn_3O_4 , MnO_2), grafite (C) e Fe_2O_3 (este como picos de pouca intensidade, provavelmente devido a contaminação pelos martelos do moinho).

4.2.2.3 Tratamento da fração não magnética

Pela ineficiência da separação densitária (não houve separação), pelas análises de raios-x e tendo em vista as reações que ocorrem na descarga da pilha, verifica-se que a fração não magnética contém óxido de zinco (ZnO), óxidos de manganês (Mn_3O_4 , MnO_2), e grafite (C). A separação por densidade foi uma hipótese descartada, pois os valores das densidades desses componentes são altos e próximos. No caso dos óxidos de manganês, por exemplo ⁽⁸⁾, a densidade do Mn_3O_4 é aproximadamente $4,8 \text{ g/cm}^3$, a do MnO_2 é aproximadamente 5 g/cm^3 , a do MnO , $5,4 \text{ g/cm}^3$, e do Mn_2O_3 , $4,5 \text{ g/cm}^3$. No caso desse tipo de pilha, e para o tratamento realizado até o momento, este tipo de separação é boa para retirar os plásticos e partes bem leves, mas não os óxidos.

Assim, o tratamento da fração magnética provavelmente terá maior eficiência seguindo uma rota pirometalúrgica.

4.2.3 MISTURA DE PILHAS SECAS E ALCALINAS

4.2.3.1 Moagem

Dos resultados obtidos até o momento verificou-se que independentemente de qual tipo de pilha se esteja processando, a moagem é uma etapa que merece especial atenção.

Assim como nas moagens realizadas com as pilhas secas e alcalinas separadamente, durante o processo, o material pode ficar agregado, pois os invólucros externos podem amassar devido ao golpe do martelo, ao invés de abrirem. As pilhas alcalinas dificultam o processo, pois são extremamente difíceis de se abrir em comparação às secas, e uma única moagem é ineficiente.

Ainda, se as bobinas de dióxido de manganês ficarem aprisionadas no invólucro, por exemplo, elas serão rejeitadas na separação magnética, o que prejudicará os resultados do processamento. O mesmo ocorre para o zinco, como já foi citado durante a descrição dos resultados da moagem de pilhas secas.

Dos 5126 g iniciais obteve-se 4674 g de pilhas moídas restantes. Esse número representa um rendimento de 91%.

4.2.3.2 Secagem

Obteve-se uma perda de 6,1% de umidade após secagem a 60°C durante 24 horas. A secagem é uma etapa importante sobretudo na reciclagem de misturas de pilhas, pois a amostra fica bem mais solta e fácil de manusear.

4.2.3.3 Separação magnética

Os resultados da separação magnética mostraram que 61,4% da amostra moída não são ferromagnéticos. Esta fração é composta por papel, plástico, copos de zinco, eletrodos de grafite e uma pasta preta, que é a mistura de carbono, óxido de manganês, cloretos de zinco, e pela pasta cinza das pilhas alcalinas. Nesta fração estão também alguns pregos impregnados com a pasta cinza, e alguns presos na parte plástica (o seu encaixe original nas alcalinas).

Os 38,6% restantes são a fração ferromagnética, composta pelos invólucros externos de aço e pelas tampinhas dos dois tipos de pilhas.

4.2.3.4 Separação granulométrica

Os resultados da separação granulométrica da fração não magnética mostraram que 38,4% da fração não ferromagnética tem granulometria superior a 1,70mm. Esta fração é composta basicamente por papel, plástico, copos de zinco, eletrodos de grafite, e pregos recobertos por pasta cinza. A fração mais fina (-1,70mm) corresponde a 61,6% do material não magnético. É composta basicamente de grafite, e óxidos de zinco e de manganês.

4.2.3.5 Separação densitária

Nesta etapa, colocou-se a fração não magnética mais grossa (+1,70mm) em um béquer e completou-se com água. Imediatamente os papéis e plásticos flutuaram e puderam ser retirados. Caso eles não fossem retirados, os papéis encharcariam e afundariam. A fração que afunda, que é a que concentra o zinco e o grafite corresponde a 86,7% da fração não magnética mais grossa.

Da separação da fração mais densa em bromofórmio obteve-se 25% grafite e alguns papéis remanescentes. Cerca de 75% eram compostos de zinco, mas também de algumas impurezas. Bem mais que a fração de

“zinco” recuperada no processamento das pilhas secas. Esta fração não era composta exclusivamente de zinco. Havia também copos de zinco com grafite bastante compactado, que não pôde ser retirado com o tratamento.

A figura 20 apresenta um fluxograma com a rota de processamento e os resultados do processo.

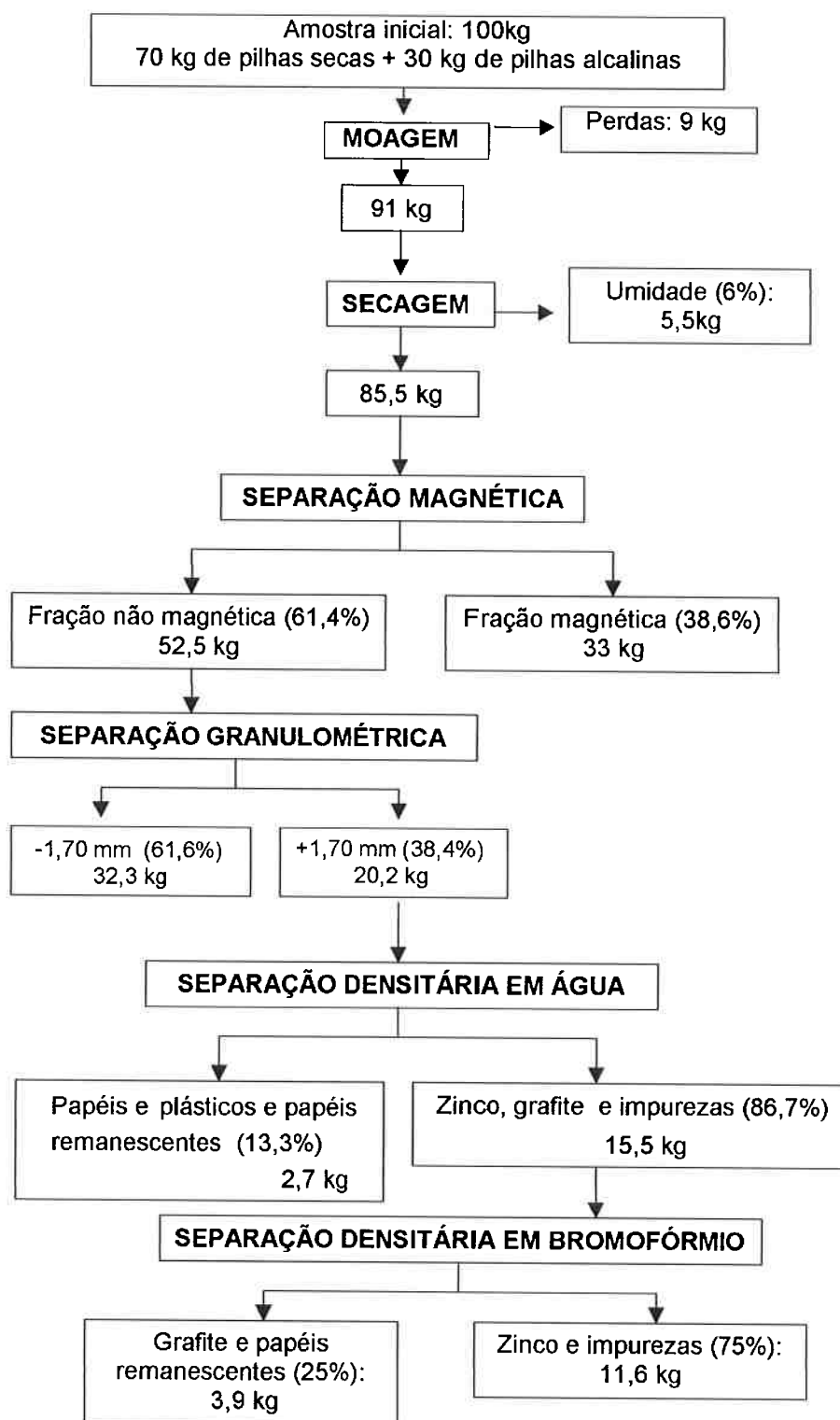


Figura 20. Fluxograma do processamento de uma mistura de 70% de pilhas secas e 30% de pilhas alcalinas

O material obtido ao final do processo representa 11,6% da massa inicial. Contudo, devido à heterogeneidade desta, é difícil determinar o teor inicial de zinco. O que pode ser verificado é que o comportamento da mistura é mais influenciado pela presença de pilhas secas, principalmente até a etapa de separação magnética.

4.3 TERCEIRA ETAPA: ROTA DE TRATAMENTO PARA PILHAS QUE CONTÉM HG

4.3.1 COMPORTAMENTO DAS PILHAS SECAS A ALTA TEMPERATURA: ANÁLISES TÉRMOGRAVIMÉTRICAS

Todos os ensaios de termogravimetria das amostras não-magnéticas, -1,70mm, indicaram perda de massa durante o aquecimento. Nas curvas apresentadas a seguir, os resultados do DTA são indicados pela linha preta, e a variação de massa detectada na TG pela linha azul.

Os resultados obtidos no ensaio realizado em atmosfera inerte de argônio (*figura 21*) indicam perda de massa de 16%, a uma taxa praticamente constante, sem quedas bruscas. Até 200°C, observou-se uma reação endotérmica, acompanhada de uma perda de massa aproximada de 6%. Essa perda foi associada à água contida na amostra. Próximo a 280°C observa-se uma outra reação endotérmica, que possivelmente corresponde à fusão do cloreto de zinco presente no material. A fusão desse composto ocorre a 283°C e a evaporação a 732 °C.

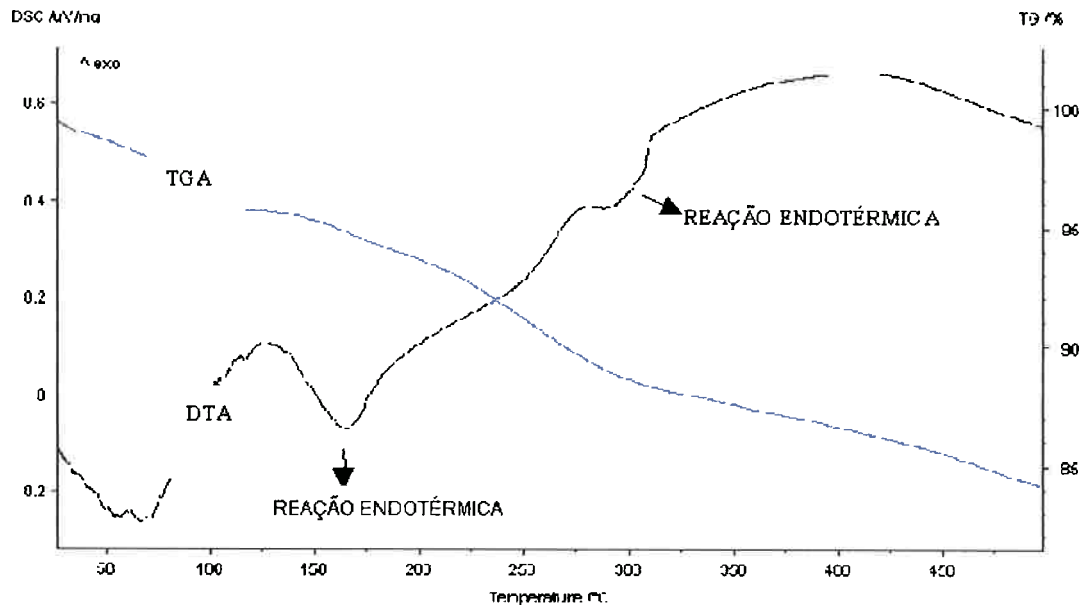


Figura 21. Variação de massa e de energia da fração não-magnética –1,70mm das pilhas zinco-carbono durante aquecimento até 500°C em atmosfera de argônio

Realizando-se um outro ciclo, desta vez em atmosfera de oxigênio (figura 22) e até a temperatura de 600°C, observa-se maior perda de massa (cerca de 26% até 500°C) e o aparecimento de uma reação bastante exotérmica, que ocorre devido à presença do oxigênio, pois não foi detectada nos ensaios realizados em atmosfera de argônio. A taxa de perda de massa apresentada não foi constante. Quando a temperatura se aproxima de 100°C, ocorre uma reação endotérmica, acompanhada de uma perda de massa de 13%. Essa reação não aparece na figura 7, pois a escala inicia-se em 100°C. A perda de massa pode ser calculada pela massa inicial do ensaio. Essa perda foi

relacionada à evaporação da água presente na amostra, pois ocorre em temperatura muito baixa para qualquer outra possível reação. Próximo aos 280°C ocorre uma mudança na inclinação da curva de perda de massa, coincidente com o início de uma reação extremamente exotérmica. Durante essa reação verifica-se uma perda aproximada de 12%. A grande quantidade de energia liberada foi associada à queima do negro de acetileno presente nas pilhas. Em um dos ciclos realizados posteriormente, para confirmação de resultados, a reação foi de tal maneira exotérmica que o calor liberado chegou a aquecer o próprio forno.

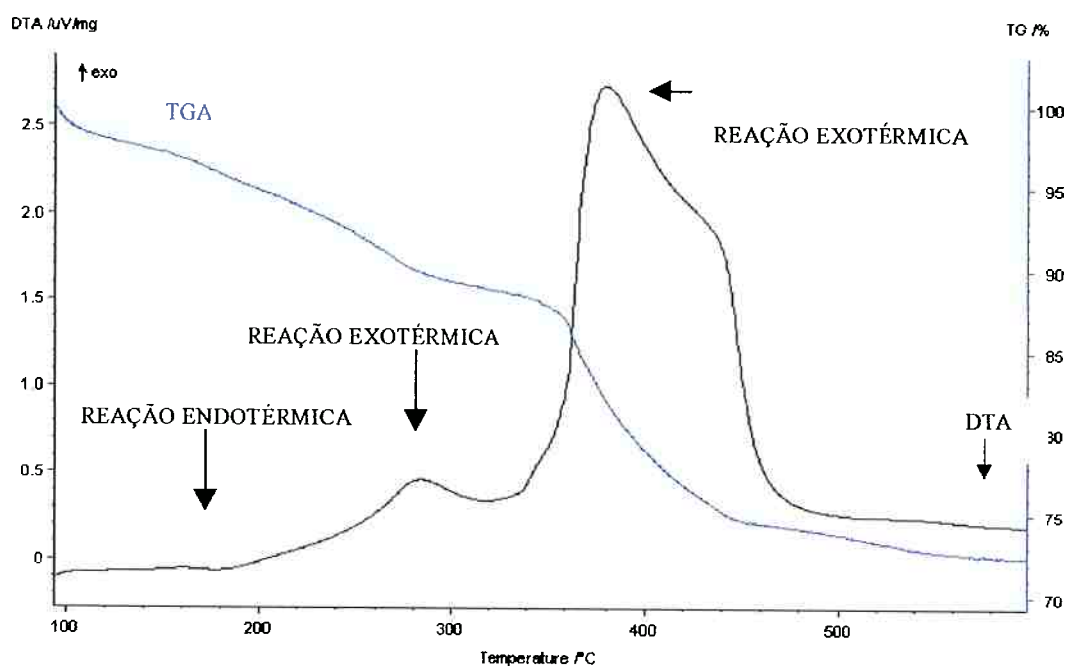


Figura 22. Variação de massa e de energia da fração não-magnética –1,70mm das pilhas secas aquecida até 600°C em atmosfera de oxigênio

O material contido ao redor do eletrodo de grafite, denominado “pasta preta”, foi retirado de uma pilha zinco-carbono (tamanho D). Realizando-se o mesmo ciclo com essa amostra, obteve-se a curva apresentada na *figura 23*.

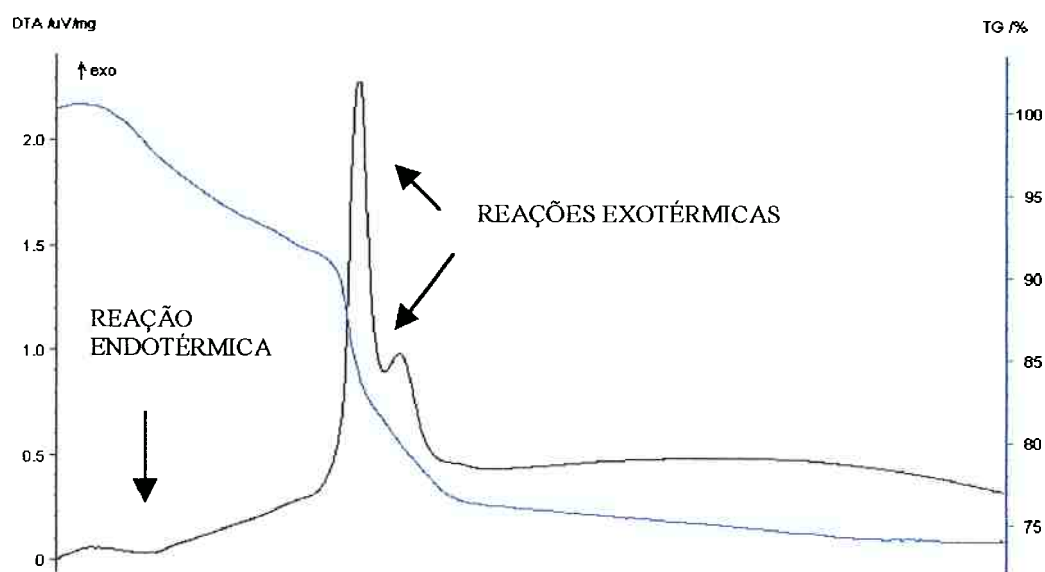


Figura 23. Variação de massa e de energia da pasta preta durante aquecimento até 1200 °C em atmosfera de oxigênio

Para essa amostra de composição conhecida, designada “pasta preta”, observou-se um comportamento bastante semelhante ao da amostra –1,70mm. As reações endotérmica e exotérmica ocorrem aproximadamente às mesmas temperaturas do ensaio anterior.

A perda de massa é também bastante próxima da ocorrida, cerca de 15%. A figura 24 representa uma comparação entre a perda de massa da amostra -1,70mm e da pasta preta.

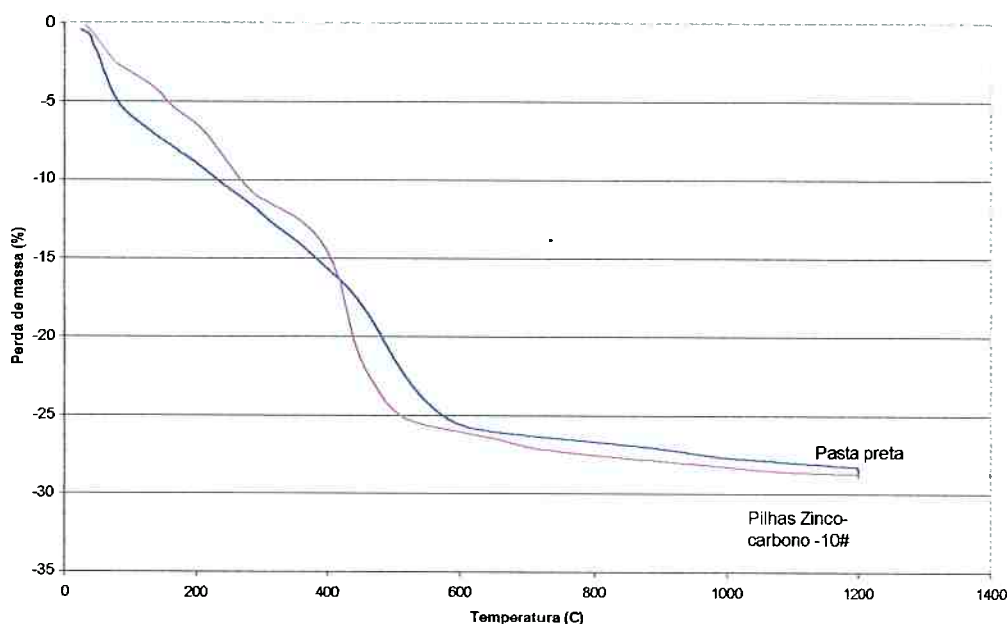


Figura 24. Comparação entre a perda de massa da amostra de pilhas -1,70mm e a pasta preta retirada diretamente de uma pilha D aquecimento até 1200 °C em atmosfera de oxigênio

A princípio a pasta preta apresenta maior perda de massa em relação à amostra. Ainda que tenham sido secas após a moagem, as amostras de material moído ainda apresentaram água em sua composição, conforme os testes de termogravimetria, indicando que ainda havia umidade remanescente. Após os 400°C, temperatura próxima da qual ocorre a reação exotérmica, essa situação se inverte. A perda total de massa de ambos foi muito semelhante, aproximadamente 28%. Assim, tendo todos os ensaios de termogravimetria

apresentado resultados semelhantes de perda de massa e variação de energia, observa-se que o comportamento da amostra de granulometria inferior a 1,70mm é condicionado pelo da pasta preta.

4.3.2 ENSAIOS A ALTAS TEMPERATURAS

Na tabela 17 estão resumidos os resultados obtidos nas análises químicas realizadas nas amostras após tratamento a 400°C, 500°C, 600°C, 900°C and 1000°C em diferentes pressões.

Tabela 17. Resultados obtidos nas análises químicas realizadas nas amostras após tratamento a 400°C, 500°C, 600°C, 900°C and 1000°C em diferentes pressões

TEMPERATURA (°C)	ATMOSFERA	TEMPO (horas)	TEOR DE MERCÚRIO (ppm)	TEOR DE ZINCO (%)
Sem tratamento	-	-	19,3	-
400	Vácuo	2	3,3	20,4
500	Vácuo	2	4,41	15,8
600	Ar	2	1,26	-
	Vácuo	2	0,93	10,8
900	Vácuo	2	-	9,6
1000	Ar	2	-	1,3
	Vácuo	2	-	0,0238

Os resultados da tabela 17 indicaram que o comportamento das pilhas em alta temperatura é mais complexo do que se esperava. A 600°C, por exemplo, o mercúrio não foi completamente eliminado. Esse fato não era

esperado, considerando-se que o composto de mercúrio que tem maior temperatura de evaporação é o HgCl_2 (s,l), que se decompõe em Hg (g) e Cl_2 (g) aos 483°C .

O tratamento a 600°C por 2 horas mostrou uma forte redução do teor de Hg nas 2 pressões, chegando a ser reduzido para 5% de seu valor (de 19,3 ppm para 0,93 ppm). A redução da pressão também ajuda a eliminar Hg, como era esperado: sem vácuo, o teor encontrado foi 1,26 ppm e utilizando-se vácuo encontrou-se 0,93ppm. No entanto, é necessário considerar que os valores encontrados são da ordem de ppm e uma pequena diferença pode representar apenas um desvio.

Também foi possível reduzir o teor de zinco da amostra através do aumento de temperatura. Após tratamento a 400°C encontrou-se 20,4% de Zn. Após tratamento a 600°C encontrou-se 10,8% de Zn, ou seja, quase a metade dos 20,4%. O tratamento a 900°C sob vácuo não se mostrou muito efetivo em relação ao de 600°C , uma vez que o teor de zinco não diminuiu muito (caiu para 9,6%). No entanto, o tratamento a 1000°C mostrou-se bastante efetivo: após tratamento a 1000°C a pressão normal, o teor de zinco caiu bastante, para 1,3% (6% do teor inicial de Zn). E após tratamento a 1000°C sob vácuo, caiu ainda mais, para 238 ppm (0,1% do teor inicial de Zn). Estes resultados indicam que o zinco pode ser quase que totalmente recuperado por destilação utilizando-se temperaturas altas, como 1000°C .

4.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Neste item são apresentados os resultados das difrações de raios-X realizadas nas amostras tratadas a 600°C, 900°C e 1000°C.

Na amostra tratada a **600°C** (difratograma na figura 25) identificou-se a presença de ZnO (correspondente aos picos principais). Observou-se ainda a presença de MnO₂, mas também de um óxido de manganês mais estável, o Mn₂O₃.

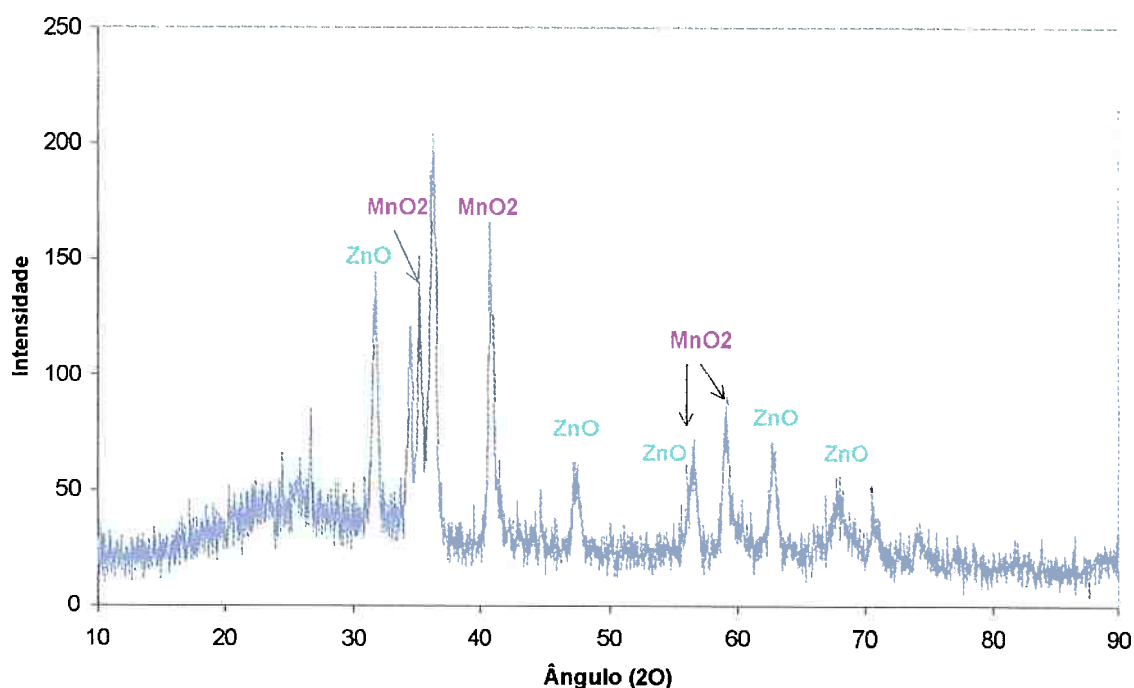


Figura 25. Difratograma da amostra de pilhas secas após tratamento a 600°C durante 2 horas, sob vácuo, identificando a presença de óxidos de manganês.

A 900°C , o difratograma (figura 26) não ficou muito nítido, ou seja, há bastante ruído de fundo. Isso se deve à heterogeneidade da amostra. Ainda assim, foi possível identificar-se alguns picos de óxidos e hidróxidos de manganês (MnO_2 , Mn_2O_3 , $\text{MnO}(\text{OH})$). O ZnO também pôde ser identificado, mas os picos no difratograma eram em número reduzido e de baixa intensidade.

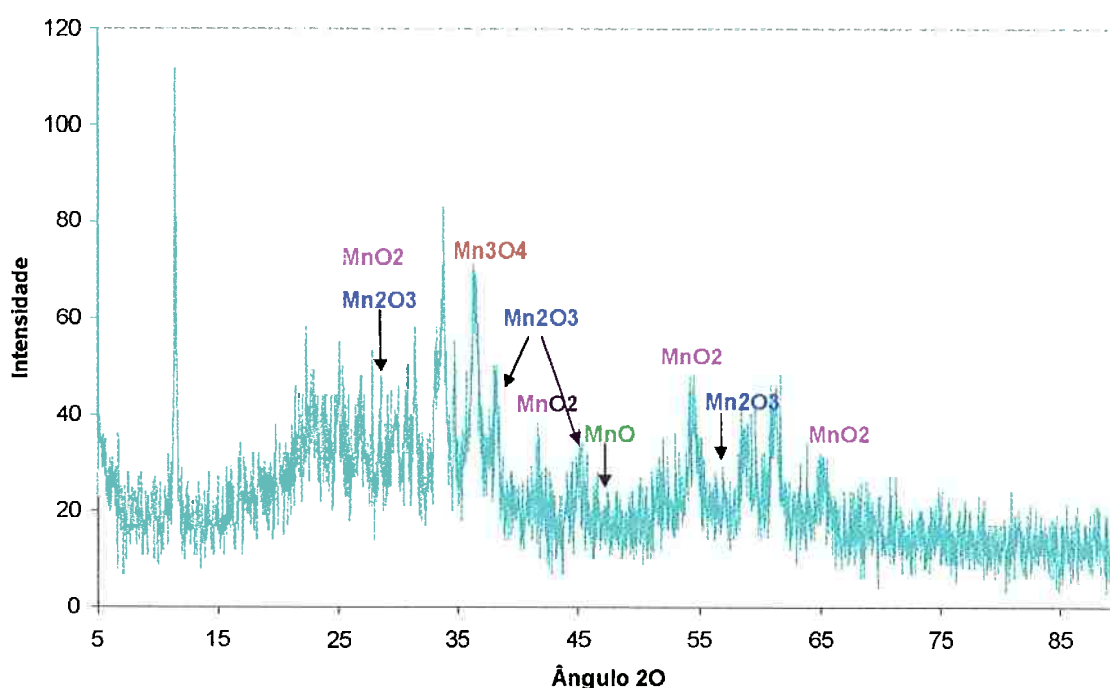


Figura 26. Difratograma da amostra de pilhas secas após tratamento a 900°C durante 2 horas, sob vácuo, identificando a presença de óxidos de manganês.

O material condensado no tubo após tratamento a 900°C , sob vácuo foi submetido a difração de raios-X.

O material condensado no tubo depois do tratamento tinha tonalidade prata, o que indica que provavelmente era o zinco evaporado. A difração de raios-X, cujo resultado está apresentado na figura 27, identificou a presença de zinco (é o pico de maior intensidade).

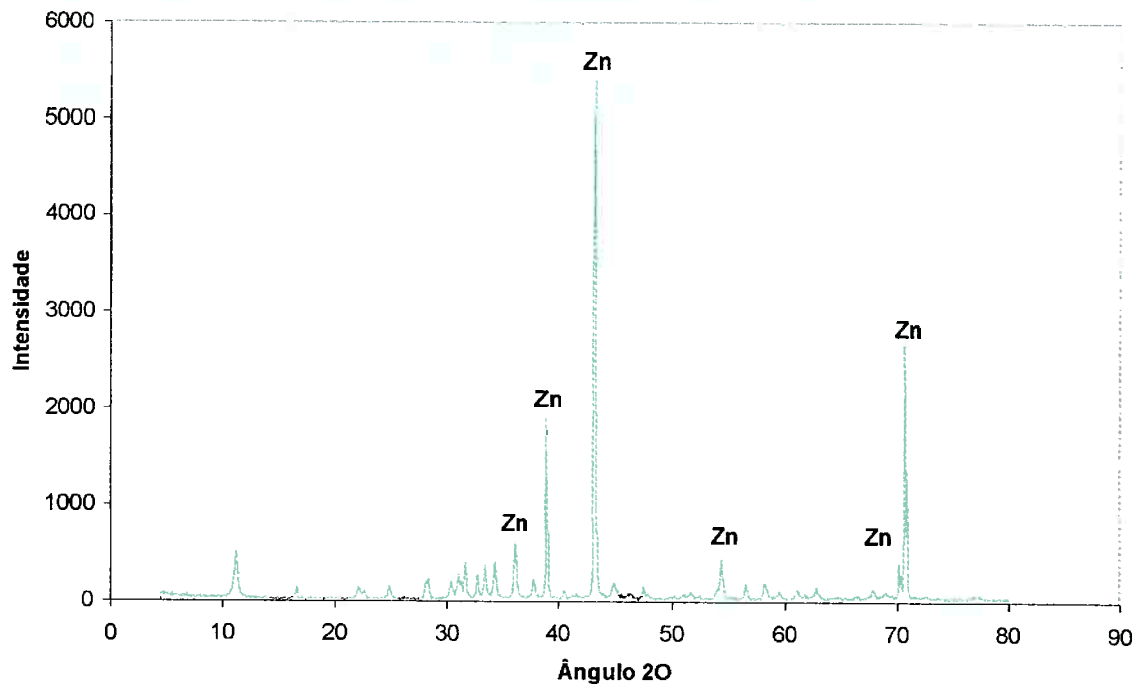


Figura 27. Difratograma do condensado amarelo após tratamento de pilhas secas a 900°C sob vácuo, identificando a presença de zinco.

A **1000°C** identificou-se bem claramente o MnO (os 5 picos principais) e o Mn₂O₃. O ZnO também pôde ser identificado, mas os picos no difratograma (figura 28) eram muito pequenos.

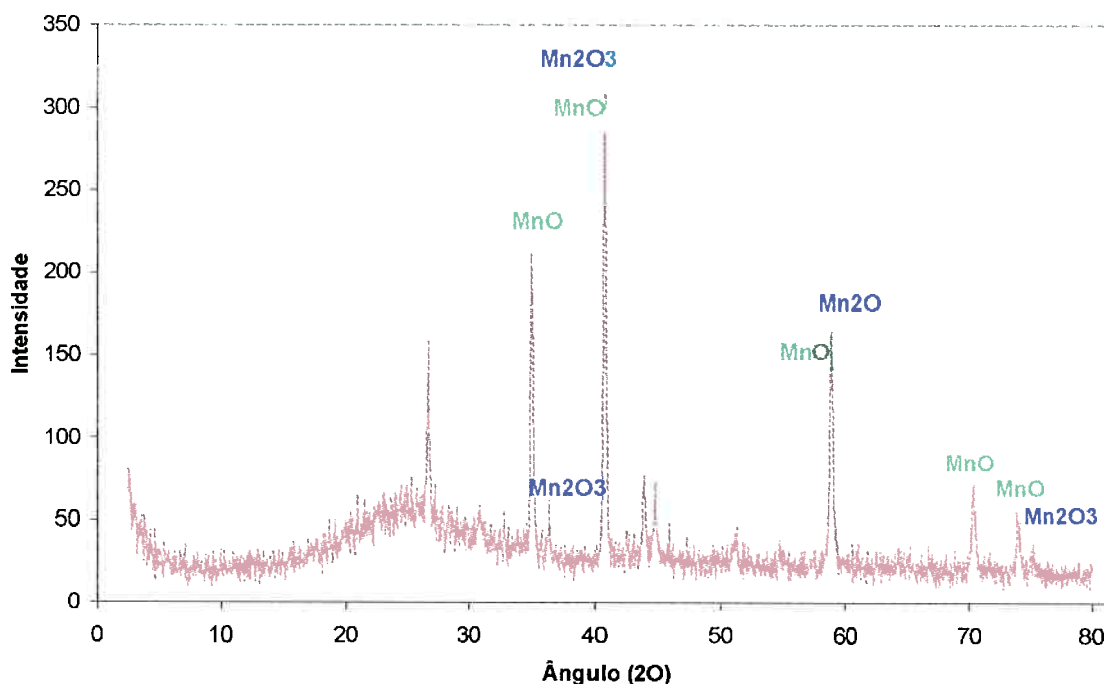


Figura 28. Difratograma da amostra de pilhas secas após tratamento a 1000°C durante 2 horas, sob vácuo, identificando a presença de óxidos de manganês.

Observa-se também que nessa temperatura não se tem mais o MnO_2 encontrado anteriormente, mas, sim, óxidos de manganês mais estáveis (MnO e Mn_2O_3).

Apesar do manganês existir em vários estados de oxidação, como Mn^{3+} ou Mn^{4+} , ele é absorvido principalmente na forma de Mn^{2+} . O manganês utilizado como implemento agrícola, ele é um micronutriente com função importante nos processos celulares de oxido-redução e tem sua disponibilidade reduzida em solos alcalinos ^{(31), (33)}. Comercialmente, pode ser encontrado na forma de sulfato de manganês heptahidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ⁽³⁴⁾.

Esse composto é usualmente aplicado como um spray para corrigir a

deficiência de manganês, que costuma ocorrer após a aplicação de herbicidas⁽³⁵⁾. Assim, tendo-se obtido o Mn^{2+} com o tratamento a 1000°C seria possível destinar o manganês recuperado do tratamento à utilização como implemento agrícola.

5 CONCLUSÕES

Mediante os resultados alcançados e para as condições experimentais deste trabalho podem-se inferir as seguintes conclusões:

1. A caracterização de pilhas secas permitiu a identificação de zinco, papel, papelão e plástico, aço, grafite, piche e de uma pasta preta (contendo negro de fumo, dióxido de manganês, negro de acetileno, cloretos de zinco e de mercúrio), em composição bastante semelhante à indicada por fabricantes.
2. A caracterização de pilhas alcalinas permitiu a identificação de aço, plástico, óxido de manganês, óxido de zinco, papel de filtro, e de uma pasta branca (contendo principalmente zinco e KOH), em composição bastante semelhante à indicada por fabricantes.
3. A reciclagem de pilhas secas pode ser feita pela seguinte rota de tratamento: moagem, secagem, separação magnética, separação granulométrica (malha de 1,70mm), separação densitária em água e separação densitária em bromofórmio. Esta rota pode levar à recuperação de 14,5 kg de zinco a partir de uma amostra inicial de 100kg.
4. A reciclagem de pilhas alcalinas pode ser feita pela mesma rota de tratamento das pilhas secas, até a etapa de separação magnética: moagem, secagem, separação magnética.

5. A reciclagem de misturas de 70% de pilhas secas e 30% de pilhas alcalinas pode ser feita pela mesma rota de tratamento das pilhas secas, até a etapa de separação magnética: moagem, secagem, separação magnética.
6. O processamento das misturas é mais influenciado pelas pilhas alcalinas, com resultados idênticos na moagem e semelhantes na separação magnética.
7. O zinco obtido após tratamento das mistura de pilhas secas e alcalinas é proveniente na sua maior parte das pilhas secas, pois nas alcalinas ele fica retido nas frações finas.
8. Para a eliminação de até 95% do mercúrio presente em pilhas secas recomenda-se o tratamento a 600°C.
9. O tratamento a 1000°C sob vácuo reduziu o teor de zinco das pilhas zinco-carbono para 0,1% do teor inicial, e possibilitou a redução do Mn^{4+} para Mn^{2+}
10. O tratamento sob vácuo é mais efetivo do que o tratamento em condições normais de pressão, resultando em eliminação de maior quantidade de mercúrio e em maior recuperação de zinco.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ <http://www.gd.com.br/walter/Pilhas.htm> – em 1999
- ² ADAMS, A. P., AMOS Jr., C. K., BATTERIES, THE MC GRAW HILL RECYCLING HANDBOOK, pp 19.1~19.31
- ³ <http://www.sectec.rj.gov.br/redeescola/especialistas/quimica> – em Fevereiro/2000
- ⁴ CASTELLANI, C.V., Rayovac - Grupo Microlite, *Comunicação Pessoal em 1997*
- ⁵ FRENAY, J., FERON, S., Domestic Battery Recycling in Western Europe - *Second International Symposium in Recycling of Metals and Engineered Materials*, Ed. By J.H.L.Van Linden, D.L.Stewart Jr.,Y.Sahai - The Minerals, Metals & Materials Society, 1990, pp 639~647
- ⁶ LOUKIL, Ridha. Industries et Techniques, 10/04/1988, pg. 105
- ⁷ <http://www.duracell.com> – em Julho 2000

- ⁸ ULLMAN's ENCUCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. New York, EUA. VCH Publishers, 1990. v. A3 pp. 352-61.
- ⁹ RABAH, M.A., BAKARAT, M.A., and MAHTOUS, Y. Sh. – **Recovering Metal Values Hidrometallurgically from Spent Dry Battery Cells.** General Hydrometallurgy. Journal of Materials December 1999, pp. 41-3
- ¹⁰ ABINEE – Associação Brasileira da Indústria Eletro-Eletrônica – Brasil – www.abinee.org.br – dados de 1995 e Comunicação pessoal de 1997 a Novembro/2000
- ¹¹ <http://www.batteryrecycling.com> – Battery Solutions Inc, 38680 Michigan Avenue • Wayne, MI 48184, USA, tel 734 467 9110, fax 734 467 9104
E-mail: csova@batteryrecycling.com
- ¹² <http://www.wastewatch.org.uk/informtn/batteries.htm>
- ¹³ <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten-e/daten-e/batterieverarbeitung.htm> – (Last Update: December 07, 1998) – Source: Arbeitsgemeinschaft Batterien, Hannover, 1998
- ¹⁴ http://serraguas.com.br/pub/artigos/pilhas_envenenamento.html – em 1999

¹⁵ HEMENWAY, C.G., GILDERSLUVE, J.P., *ISO 14000 - O que é?*, IMAM, 1995

¹⁶ <http://asempre.hypermart.net> – em 2000

¹⁷ www.mtb.gov.br/legi/nrs em Março/2000

¹⁸ <http://www.abnt.org.br> – Junho/2000

¹⁹ <http://www.mtb.gov.br/legi/nrs/nr15r.htm> em Março/2000

²⁰ <http://www.apliquim.com.br> em 2000

²¹ <http://orbita.starmedia.com/~direitoambiental/257-99.htm> –em Janeiro/2000

²² <http://www.prodam.sp.gov.br/limpurb/> - em Novembro/2000.

²³ JONES, C.J., P.J. McGugam, and P.F. Lawrence, “An Investigation of the Degradation of Some Dry Cell Batteries”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 2, pp. 259-289, 1978

²⁴ <http://www.providence.edu/business/BUSSVS/Recycling/recycleindex.htm>
– em 1999

- ²⁵ FINEY, J.; ANCIA, PH. & PRESCHIA, M. Minerallurgical and Metallurgical Processes for the Recycling of Used Domestic Bateries. *In: Second Internation Conference on Recycling of Metals*. 1994. ASM. 13-20
- ²⁶ <http://www.snam.com> - (Societe Nouvelle d'Affinage des Metaux) – em 28/10/2000
- ²⁷ JORDI, H. a Financing System for Batery Recycling in Switzerland. *Journal of Power Sources*, 57 (1995). pg. 51-53
- ²⁸ VOGEL, A., Química Analítica Qualitativa. Editora Mestre Jou, São Paulo. 5ª edição, pp. 222-27, 232-35, 300-05, 355-58. 1981
- ²⁹ HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, CRC Press Inc, Boca Raton, Florida, 1st Student Edition, v.1
- ³⁰ <http://www.rayovac.com> – em Setembro/2000
- ³¹ <http://felix.ib.usp.br/bib131/texto2/manganes.htm> – em Agosto/2000.
- ³² GILCHRIST, James Duncan. *Extraction Metallurgy*. 2nd ed. Oxford. New York. Pergamon Press, 1980

³³ <http://www.cnpso.embrapa.br/rectec/corman.htm> – em Agosto/2000

³⁴ <http://www.agrariafert.com.br/prod10.html> – em Agosto/2000

³⁵ HECKMAN, J.R., MAJEK B.A., PROSTKO E.P. **Application of manganese fertilizer with postemergence soybean herbicides**, JOURNAL OF PRODUCTION AGRICULTURE, 12: (3) 445-448 JUL-SEP 1999