

**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**TRABALHO DE FORMATURA**  
**RECICLAGEM**  
**DE PILHAS**

**Maurício Sussumu Watanabe - Nº USP 2850346**  
**Orientador Prof. Jorge Alberto Soares Tenório**

## **Sumário**

|                                           |    |
|-------------------------------------------|----|
| 1. Resumo                                 | 1  |
| 2. A Importância da Reciclagem            | 3  |
| 3. As Pilhas                              | 5  |
| 3.1. Tipos de pilhas                      | 5  |
| 3.2. Impacto das Pilhas no Meio Ambiente  | 10 |
| 4. Viabilidade Econômica - O Modelo Suíço | 14 |
| 5. Os Métodos de Reciclagem Existentes    | 16 |
| 5.1. O Processo Sumitomo                  | 18 |
| 5.2. Processo Recytec                     | 20 |
| 5.3. Processo Atech                       | 23 |
| 5.4. O Processo Proposto                  | 26 |
| 6. Caracterização da Amostra              | 27 |
| 7. Desenvolvimento Executado              | 31 |
| 8. Conclusões                             | 39 |
| 9. Bibliografia                           | 40 |

## 1. Resumo

Este trabalho menciona a importância econômico-ambiental da reciclagem e apresenta uma revisão dos métodos existentes para a reciclagem de pilhas. Todos eles pressupõem uma pré-classificação das pilhas, eliminando as pilhas de Ni-Cd da carga, que já possuem métodos eficientes e organizados de reciclagem própria (SNAM-SAVAM na França, SAB-NIFE na Suécia, INMETCO).<sup>1</sup>

São três os principais métodos existentes:

- o **SUMITOMO** completamente pirometalúrgico, bastante eficiente, mas com um custo de investimento altíssimo;
- o **RECYTEC**, mineralúrgico, pirometalúrgico e hidrometalúrgico, com custos de investimento inferiores ao anterior mas com maiores custos de operação;
- o **ATECH**, basicamente mineralúrgico e, portanto, com custos inferiores aos anteriores.<sup>1</sup>

Experimentalmente, desenvolveu-se uma reciclagem de pilhas de Zinco-Carbono, semelhante ao processo ATECH, visando a recuperação do Zinco.

As pilhas foram moídas em moinho de martelos para liberação do material, que em seguida foi classificado em peneiras #6 (1/8" ou 3,36mm). A porção fina não foi abordada neste trabalho. A porção grosseira foi submetida a uma separação magnética. O material não magnético composto de zinco, papel, plástico e

grafita foi submetido à separação eletrostática, que mostrou-se ineficaz. A flotação em meio denso (óleo de pinho) foi outro método descartado, visto a granulometria do material. Outra tentativa foi a separação em água, que separava o papel e o plástico do zinco e da grafita. Para separarmos o zinco da grafita, tentamos a separação em mesa vibratória, que foi ineficiente.

À partir deste trabalho, podemos concluir que há muito a ser feito para viabilizar a reciclagem de pilhas. Como será apresentado, os custos envolvidos podem superar o valor do material a ser recuperado. Na Europa, estes altos custos estão sendo absorvidos pelo próprio consumidor, que aceita pagar mais por um produto que seja reciclável.

## 2. A Importância da Reciclagem

Apesar da emergente exaustão das reservas minerais, o uso do Zinco ainda é dissipativo, demandando altos custos para a sua correta disposição no meio ambiente sob a forma de resíduos.<sup>2</sup>

Na década de 60, o Clube de Roma, com base nos métodos econômicos e políticos vigentes, chegou a resultados alarmantes. Estes resultados provocaram extensas discussões que levaram, nos anos seguintes, à disseminação da preocupação ambiental, culminando na década de 90, na elaboração da ISO 14000.<sup>3</sup> Esta norma de sistema de gerenciamento ambiental direciona-se para as fontes da poluição com o conceito de quem polue, paga: a responsabilidade da degradação ambiental é do causador da poluição que, portanto, deverá arcar com os custos da despoluição.<sup>3</sup>

É na preocupação econômico-ambiental do segmento produtor de pilhas, cujo mercado nacional é de 800 milhões de unidades por ano<sup>4</sup>, que este trabalho se norteia, buscando soluções para o correto aproveitamento e disposição ambiental dos metais contidos em uma pilha.

A reciclagem de sucatas metálicas, além da evidente conservação de recursos minerais, promove a redução do consumo de energia. A produção de zinco primário demanda 4000KWh/t, enquanto o zinco secundário emprega 300KWh/t, uma economia de 92% no consumo de energia, que no mundo poderia alcançar uma cifra de US\$ 58 milhões segundo valores de mercado de 1990.<sup>2</sup>

Uma pesquisa realizada pela empresa de auditoria KPMG com 885 companhias espalhadas por 13 países (o Brasil não está incluído) mostra que 71% delas mencionam o meio ambiente em seus relatórios anuais. E 24% têm um balanço anual específico para as atividades envolvendo o meio ambiente. Em 1993, apenas 15% das empresas consultadas publicavam o balanço verde. Países como Estados Unidos, Canadá e Noruega já introduziram leis que obrigam as empresas a informar o mercado sobre suas atividades ambientais. No ano passado, cerca de 3000 empresas dinamarquesas tiveram de produzir os chamados *green accounts*. Na Noruega, as empresas são obrigadas a informar à opinião pública o impacto de suas operações no meio ambiente e as medidas tomadas para prevenir incidentes ecológicos. Os Estados Unidos são os campeões na matéria : 43% das empresas já publicam balanços ambientais. É o melhor dos mundos? Não. Segundo a KPMG, 35% dos relatórios verdes mostram falhas, como acidentes, transgressões da lei e processos ambientais.<sup>5</sup>

### 3. As Pilhas

#### 3.1. Tipos de Pilhas

Uma pilha é um componente eletroquímico que tem a habilidade de converter energia química em energia elétrica. A bateria básica consiste de um anodo (eletrodo negativo), um catodo (eletrodo positivo), e um eletrólito (uma solução através da qual uma corrente elétrica pode viajar). Os componentes da bateria potencialmente agressivos incluem o mercúrio, o chumbo, cobre, zinco, cádmio, manganês, níquel e lítio. Estes componentes têm as mais variadas funções; o mercúrio por exemplo é utilizado para revestir o eletrodo de zinco para reduzir sua corrosão e aumentar a performance da pilha.<sup>6</sup>

A indústria de pilhas domésticas norte-americana é estimada em U\$2.5 bilhões com vendas anuais de aproximadamente 3 bilhões de baterias. Estas baterias, também conhecidas como células secas, 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. Existem dois tipos básicos de baterias domésticas : células primárias de uso único e células secundárias recarregáveis.<sup>6</sup>

Para promover a reciclagem de pilhas, é necessário inicialmente o conhecimento de sua composição. Infelizmente, não há uma correlação entre o tamanho ou formato das pilhas e a sua composição. A classificação poderia ser obtida por observação visual, desde que houvesse um acordo entre os fabricantes para a diferenciação dos diferentes tipos de baterias (zinco-carbono, alcalinas-Mn, mercúrio, óxido de prata, zinco-ar, lítio, níquel-cádmio).

As pilhas secas ou de zinco-carbono (figura 1), são compostas por um anodo de zinco (que pode evoluir para a forma de  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ), o catodo, uma barra de grafita envolta em pó de  $\text{MnO}_2$  (que pode evoluir para  $\text{MnO}(\text{OH})$ ), o eletrólito de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ou  $\text{ZnCl}_2$ , uma capa em aço inox, um separador de plástico ou papelão, um isolante (camada asfáltica ou nylon) e aditivos para evitar a corrosão (Hg, Pb, Cd, In).<sup>7</sup>

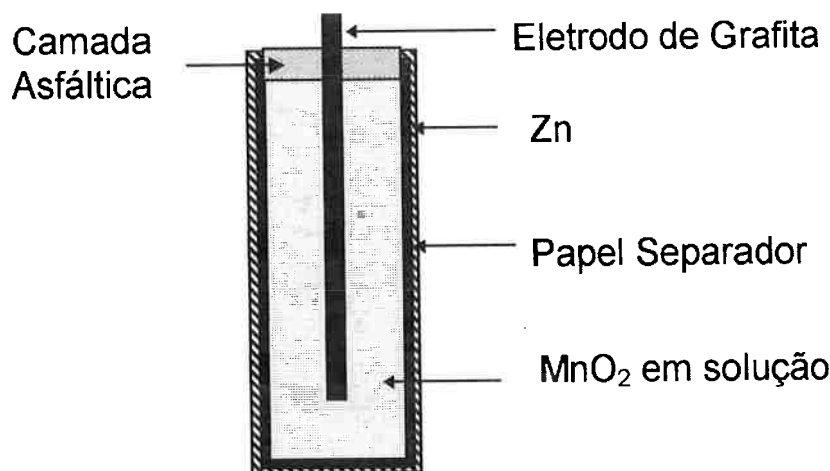


Figura 1 - Pilha Seca ou de Lèclanche

Estas baterias contém até 0,01% de mercúrio, por peso em cada bateria. O NEMA (Associação Nacional Norte-Americana dos Fabricantes Elétricos) estima que 3,25 baterias zinco-carbono per capita são vendidas ao ano nos Estados Unidos da América.<sup>6</sup>

As pilhas alcalinas (figura 2) são compostas de um anodo, um "prego" de aço envolto por zinco em uma solução de KOH extremamente alcalina ( $\text{pH} \sim 14$ ), um catodo de anéis de  $\text{MnO}_2$  compactado envoltos por uma capa de aço niquelado, um separador de papel e um isolante de nylon.<sup>4</sup>

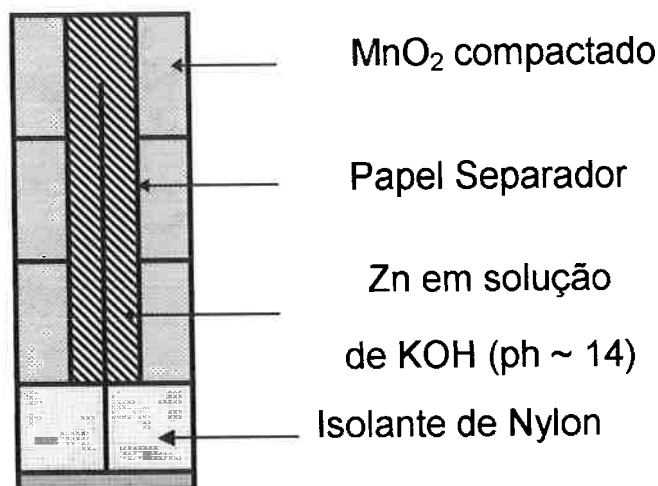


Figura 2 - Pilha Alcalina

A bateria alcalina-manganês é a mais comum e utilizada em aparelhos como lanternas, brinquedos, rádios, câmeras e outros. Tipicamente, estas baterias vêm em tamanhos AAA, AA, C, D e 9-V. Até 1989, a típica bateria alcalina continha 1% de mercúrio, pelo peso de cada bateria. Em 1990, ao menos 3 grandes fabricantes de baterias domésticas iniciaram a fabricar e vender baterias alcalinas com menos que 0,025% de mercúrio, pelo peso de cada bateria. Estas novas baterias alcalinas contêm aproximadamente um décimo da quantia de mercúrio contido em uma típica bateria alcalina. A NEMA estima que 4,25 baterias alcalinas per capita são vendidas por ano nos EUA.<sup>6</sup>

A bateria de mercúrio-óxido é mais tipicamente vendida no formato botão e é usada em aparelhos de surdez, aparelhos médicos, calculadoras, relógios e câmeras. Esta bateria tem um eletrodo positivo, que é óxido de mercúrio e contém entre 35 a 50% de mercúrio por peso em cada bateria.<sup>6</sup>

A bateria de zinco-ar foi desenvolvida para substituir a bateria de mercúrio-óxido usada em aparelhos de surdez. O eletrodo positivo para estas baterias é o

oxigênio do ar. O teor de mercúrio foi significativamente reduzido para aproximadamente 2%, por peso em cada bateria.<sup>6</sup>

A bateria de prata-óxido é mais comumente 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.<sup>6</sup>

As baterias de lítio estão em várias formas e tamanhos, mas é mais vendida no formato botão pequeno ou cilíndrico e são usadas mais comumente em câmeras, relógios, sistemas de memória "back-up", e em muitas aplicações industriais e militares. O eletrodo positivo é de lítio e uma variedade de materiais é usada para o eletrodo negativo : dióxido de enxofre, dióxido de manganês para nomear alguns poucos. O dióxido de manganês é o mais utilizado. As baterias de lítio são conhecidas por sua longa vida na prateleira, que é de até 10 anos. Dois assuntos limitam as vendas das baterias de lítio. Primeiro, o desenvolvimento de uma bateria com melhor custo que pudesse competir com as alcalinas. Segundo o fato de o lítio ser combustível em água, que aumenta a preocupação com a segurança do consumidor.<sup>6</sup>

A mais comum célula secundária ou bateria recarregável é a bateria de níquel-cádmio, que é comumente encontrada em aparelhos recarregáveis. Os eletrodos negativo e positivo são respectivamente de cádmio e óxido de níquel. Estas baterias contém 17% de cádmio por peso de cada bateria.<sup>6</sup>

As pilhas de zinco-carbono e alcalina-manganês representam aproximadamente 90% do mercado<sup>1</sup> e determinam a composição química de uma carga de pilhas a

serem recicladas, já separadas as pilhas de Ni-Cd, que possuem composição química extremamente diferente e métodos próprios de reciclagem.

### 3.2. Impacto das Pilhas no Meio Ambiente

Em 1986, o consumo americano de cádmio foi de 4800 toneladas. Do cádmio consumido em 1986, 26% (1268 toneladas) foi usado na produção de baterias. Foi também estimado que 73% (930 t) foram para os depósitos de lixo municipal. O descarte das baterias de níquel-cádmio nos lixos municipais representam 52% de todo o cádmio dos lixos municipais todo ano.<sup>6</sup>

Em 1988, o consumo de mercúrio americano foi de 1755 t. Deste, 13% (225 t) foi usado na produção de baterias, dos quais 73% (173 t) 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".<sup>6</sup>

Ao contrário do chumbo e do cádmio, espera-se que a quantia de mercúrio consumido na produção de baterias continue a diminuir. Em 1983, o consumo de mercúrio diminuiu a 225 t e estima-se que em 1990 seja de 62 t.<sup>6</sup>

A maioria das baterias dispostas nos lixos municipais é enviada para aterros sanitários ou incineradores. Uma pequena parte é compostada. O impacto dos metais da incineração, aterragem ou compostagem trará diferentes preocupações, dependendo do método de descarte.<sup>6</sup>

Entender o destino dos metais das baterias em um aterro é função das condições das baterias quando aterradas e das condições do aterro. As embalagens das baterias domésticas são normalmente feitas de papel, plástico

ou metal. 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 indicou que as seguintes condições afetam a taxa de degradação : a natureza da embalagem, 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 (por exemplo : características do solo, sistema de coleta e detecção de lixiviação, cobertura diária, cobertura final, etc.).<sup>6</sup>

A liberação de metais de uma bateria em um aterro não deve entretanto ser problemática. O principal problema é 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.<sup>6</sup>

A incineração de baterias também apresenta duas importantes preocupações ambientais. A primeira é a liberação de metais ao ar ambiente e a segunda a concentração de metais na cinza que deve ser aterrada. Genericamente, o mercúrio é emitido no gás e o cádmio e chumbo estarão 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.<sup>6</sup>

O destino dos metais na cinza, uma vez aterrada será o mesmo que anteriormente afirmado. Entretanto, 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 , parece que a lixiviação destes aterros e mesmo de aterros comuns não é perigosa e predominantemente potencialmente menos danosa que a lixiviação de um aterro comum.<sup>6</sup>

Compostagem é o processo de converter o lixo em adubo (i.e. solo). Dos três métodos de disposição, a compostagem é o menos importante método de disposição, embora seu uso seja crescente. Os problemas ambientais associados com a compostagem são a qualidade do adubo e a limitação do uso deste adubo. Também, odores desagradáveis podem ser produzidos. De acordo com o relatório da Agência de Controle da Poluição de Minnesota (MPCA), muitas usinas de compostagem separam previamente o lixo comum antes de compostarem 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 devido ao seu tamanho, de as baterias botão pequenas não serem removidas do adubo. O MPCA estimou que duas baterias botão de mercúrio em um kg de adubo contém mercúrio suficiente para proibir o uso do adubo.<sup>6</sup>

Uma dificuldade em determinar o impacto ambiental dos metais contidos nas baterias é que as necessidades para controle de poluição nos aterros e incineradores estão se tornando cada vez mais restritas. Medições de contaminação e análises de risco também estão sendo refinadas. Consequentemente, dados de lixiviação em aterros podem ser de aterros

construídos há anos atrás, e portanto, podem não refletir as recentes regulamentações impostas aos donos e operadores de aterros e incineradores. Em adição, é difícil estabelecer que a lixiviação atacou especificamente as baterias. Similarmente, dados de emissão no ar dos incineradores podem não refletir o estado da arte na tecnologia de controle da poluição do ar que ainda estão sendo ratificadas ou dados completamente precisos e acurados.<sup>6</sup>

#### 4. Viabilidade Econômica - O modelo Suíço

A Lei Suíça estipula que os fabricantes e distribuidores de pilhas devem recolher todos os tipos de pilhas usadas e dispô-las de acordo com as normas de descarte de lixo perigoso.<sup>8</sup>

Desde o início de 1991, não têm sido mais concedidas permissões de exportação para pilhas usadas (até então eram enviadas a um “Lixão” na Alemanha Oriental a um custo de CHF770 / ton) , desenvolvendo uma “indústria da Reciclagem” como a Batrec (processo Sumitomo) e a Recymet, a um custo de CHF4750 / ton.<sup>8</sup> (CHF1 = U\$0,1323)

Freqüentemente, os consumidores não retornavam as pilhas usadas ao seu posto de compra, causando uma desigual e injusta distribuição dos encargos aos distribuidores. Também as autoridades estavam relutantes em arcar com tal aumento. Foi então que surgiu uma cooperativa, a BESO (Organização de Auto-ajuda para descarte das Pilhas), entre as indústrias e importadores de pilhas, a indústria da reciclagem e as autoridades ambientais.<sup>8</sup>

A BESO criou o sistema de arrecadação prévia para o descarte, através de uma taxa que corresponde ao valor da remoção, imposta ao fabricante ou importador quando o produto é inicialmente vendido na Suíça. Este valor é repassado pela cadeia diretamente ao consumidor, ou seja, não é incluída para o cálculo do lucro.<sup>8</sup>

O cálculo desta taxa leva em conta três fatores : custo do descarte por tonelada (CHF4750 / ton), taxa de retorno (~80%) e peso unitário das pilhas. De modo

geral, as pilhas Zn-C têm um custo unitário de descarte de CHF0,05 enquanto as alcalinas chegam a CHF0,10.<sup>8</sup>

Na prática, o procedimento de faturamento é o seguinte : os membros da BESO informam suas vendas do mês, e baseado neste valor, recebem uma conta, que se destina a pagar as companhias de reciclagem, transporte e eventual pré-classificação.<sup>8</sup>

Este sistema de arrecadação prévia é prevista no modelo da nova Lei de Proteção Ambiental como um possível meio de custear as despesas de remoção. Desde que se torne uma obrigação legal, possibilitará a perspectiva de uma maior taxa de retorno (com a conseqüente diminuição dos custos), já que a BESO encontra problemas com oportunistas que não querem cooperar.<sup>8</sup>

## 5. Os Métodos de Reciclagem Existentes

Obviamente, antes de tudo, as pilhas usadas devem ser coletadas. Pode-se notar que mais e mais é feito por movimentos cívicos, lojas... As autoridades públicas na Comunidade Européia legislam para encorajar ou forçar a coleta de baterias usadas, como em 1991, quando recomendaram que baterias e acumuladores fossem coletados separadamente para serem reciclados ou eliminados.<sup>9</sup> Entretanto, o caso Europeu é uma exceção.

Após a coleta, as pilhas devem ser classificadas. Infelizmente, tem-se de relembrar alguns pontos importantes

- pilhas são um material muito heterogêneo contendo muitas partes diferentes de diferentes composições;
- 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;

Portanto, a classificação deve ser visual, e isto requer muitos trabalhadores, e mesmo assim ainda é difícil devido à falta de identificação nas pilhas. Classificação baseada na medição da massa magnética tem sido desenvolvida recentemente pela TITALYSE.<sup>10</sup>

Temos de especificar que células secundárias como acumuladores de chumbo e células de Ni-Cd não são consideradas pois sua reciclagem já está organizada e eficiente. Baterias de chumbo são recicladas em fornos de cuba por fusão-redução. A reciclagem de baterias de Ni-Cd 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. Subsequentemente, a recuperação do Níquel é obtida por fusão-redução em fornos elétricos. Podemos ainda mencionar o processo INMETCO da INCO que trata baterias Ni-Cd com outros tipos de sucata em forno rotativo seguida por fusão-redução em forno elétrico.<sup>11</sup>

•

## 5.1. Processo SUMITOMO

Nos anos 80, a SUMITOMO desenvolveu um processo pirometalúrgico para reciclar baterias usadas. Uma usina piloto tem sido conduzida no Japão para provar sua viabilidade técnica. Na Suíça, a sociedade BATREC foi criada em maio de 1989 e escolheu o processo SUMITOMO em agosto de 1990. Uma usina foi erigida em Wimmis próximo à Berne e a reciclagem de baterias iniciou-se em agosto de 1992. A capacidade desta usina é de 2000t / ano. O custo de investimento foi de 20 milhões de E.C.U.s (1 E.C.U. ~ US\$ 1,2).<sup>1</sup>

O processo é resumido na figura 3. As baterias são alimentadas em um forno de cuba onde a matéria orgânica é pirolisada à 750°C. A maior parte do mercúrio é também volatilizada. Então os materiais sólidos entram em um forno elétrico para serem reduzidos à 1500°C pela grafita contida nas baterias e alguma adição de carbono. O zinco é volatilizado e o vapor condensado e placas de zinco são obtidas. Uma liga de Fe-Mn e uma escória são formadas no forno elétrico e 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.<sup>1</sup>

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. Papéis são tratados antes do descarte no rio. O consumo de energia é de 3500kWh/t de baterias.<sup>1</sup>

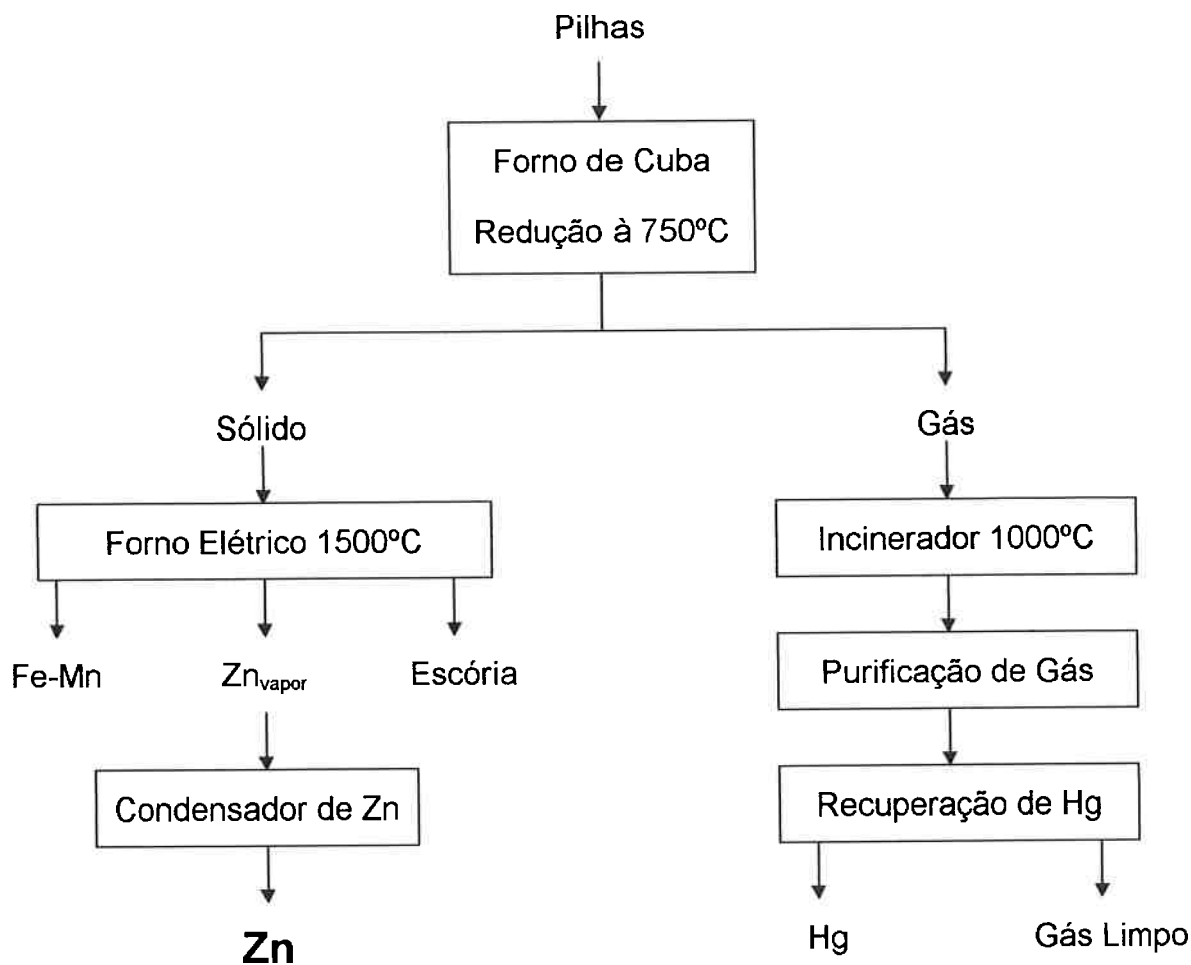


Figura 3 - Fluxograma do Processo Sumitomo

Este processo parece ser eficiente. Entretanto, os custos de investimento são um tanto altos, aparentemente devido ao tratamento de água que é necessário. Este processo parece ser bastante sensível à qualidade da matéria-prima. Por exemplo se baterias de Ni-Cd estão presentes, o níquel vai para a ferroliga. Se FeMn ou FeNi tiver altos teores, FeMnNi não poderá ser vendido. Também, cádmio e chumbo eventualmente presentes na matéria-prima são recuperados com o zinco. Mesmo um zinco impuro pode ser vendido a um preço menor.<sup>1</sup>

## 5.2. Processo RECYTEC

Também na Suíça, a RECYTEC desenvolveu seu próprio processo combinando alguma pirometalurgia, hidrometalurgia e mineralurgia. Este processo é conduzido por uma sociedade subsidiária RECYMET em Aclens, Suíça.<sup>1</sup>

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 agora é de 2000t. O processo é resumido na figura 4.<sup>1</sup>

Baterias Ni-Cd e botões são separadas por peneiramento ou classificação manual. O resto das baterias, principalmente pilhas ácidas e alcalinas são alimentadas em um forno e pirolisadas a 650°C. Material orgânico e mercúrio são volatilizados e o material sólido é resfriado, esmagado e separados em duas fases por peneiramento.<sup>1</sup>

Sucatas de ferro são recuperadas da fração grosseira por separação magnética. Do material não-magnético, a grafita é recuperada 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.<sup>1</sup>

✓ A fração fina contendo principalmente óxidos e hidróxidos de zinco e manganês é pirolisada para recuperar o mercúrio residual e o pó é então lavado e mandado à usina de Duisburgde Berzelius para ser tratada pelo processo Waelz (5) onde,

por redução em forno rotativo, o zinco é volatilizado e recuperado em um concentrado de  $\text{ZnO}$ .<sup>1</sup>

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.<sup>1</sup>

O custo de investimento para 2000 t / ano é de aproximadamente de 11 milhões de E.C.U.s e a sociedade recebe 2700 E.C.U.s pelo tratamento de cada tonelada de baterias usadas.<sup>1</sup>

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 mineralúrgica é utilizada para separar o material pirolisado em frações diferentes, uma delas sendo tratada por hidrometalurgia para recuperar zinco e cobre.<sup>1</sup>

Este processo é mais barato que o SUMITOMO para os custos de investimento, mas os custos de operação podem ser maiores. Usando o processo Waelz para tratar os pós de óxidos de Mn-Zn (que representam ~30% da massa total) junto com outros descartes pode ter alguma influência econômica devido ao fator de escala. Entretanto, o manganês não é recuperado, e o concentrado de óxido de zinco ainda deve ser tratado por pirometalurgia em forno Imperial Smelting.<sup>1</sup>

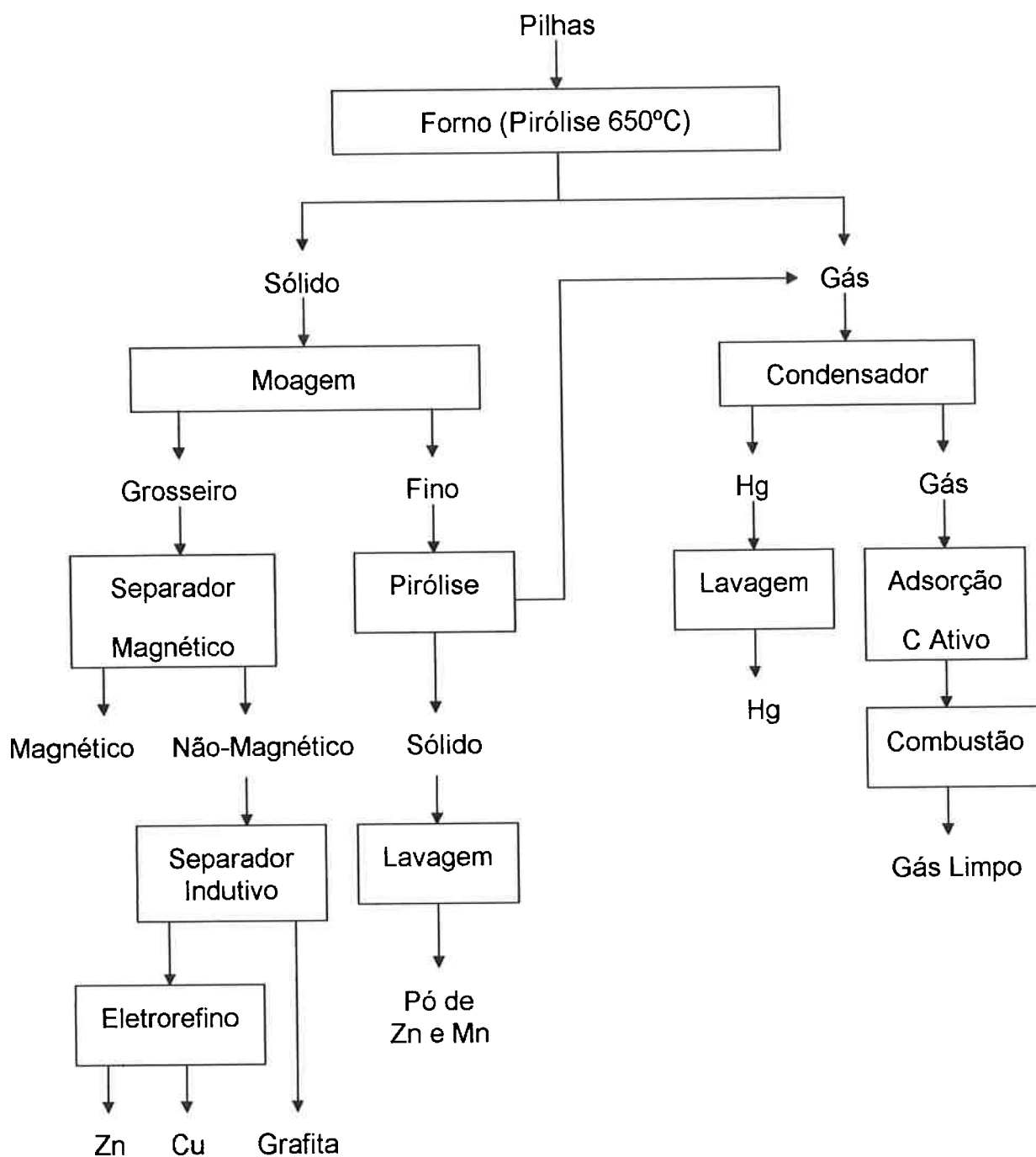


Figura 4 - Fluxograma do Processo Recytec

### 5.3. Processo ATECH

A ATECH 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. Uma usina piloto está iniciando operação e a capacidade visada é de 2000 t / ano.<sup>1</sup>

Este processo é essencialmente baseado em tecnologia mineralúrgica: moagem, peneiramento, separação gravimétrica, separação magnética. A escolha por estas tecnologias é principalmente econômica : mineralurgia é muito mais barata que pirometalurgia ou hidrometalurgia.<sup>1</sup>

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 (com níquel) 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 mineralúrgicos, 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, pretende-se 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. É esperado que o processo ATECH venha a ser mais barato que os anteriores.

## 5.4. O Processo Proposto

O processo proposto, por utilizar-se exclusivamente de processos mineralúrgicos, é muito similar ao processo ATECH, e para a recuperação do material contido, é necessária inicialmente uma separação, que inicia-se com a moagem das pilhas em um Moinho de Martelos seguida de um peneiramento, separação magnética e em seguida uma separação eletrostática (figura 5).

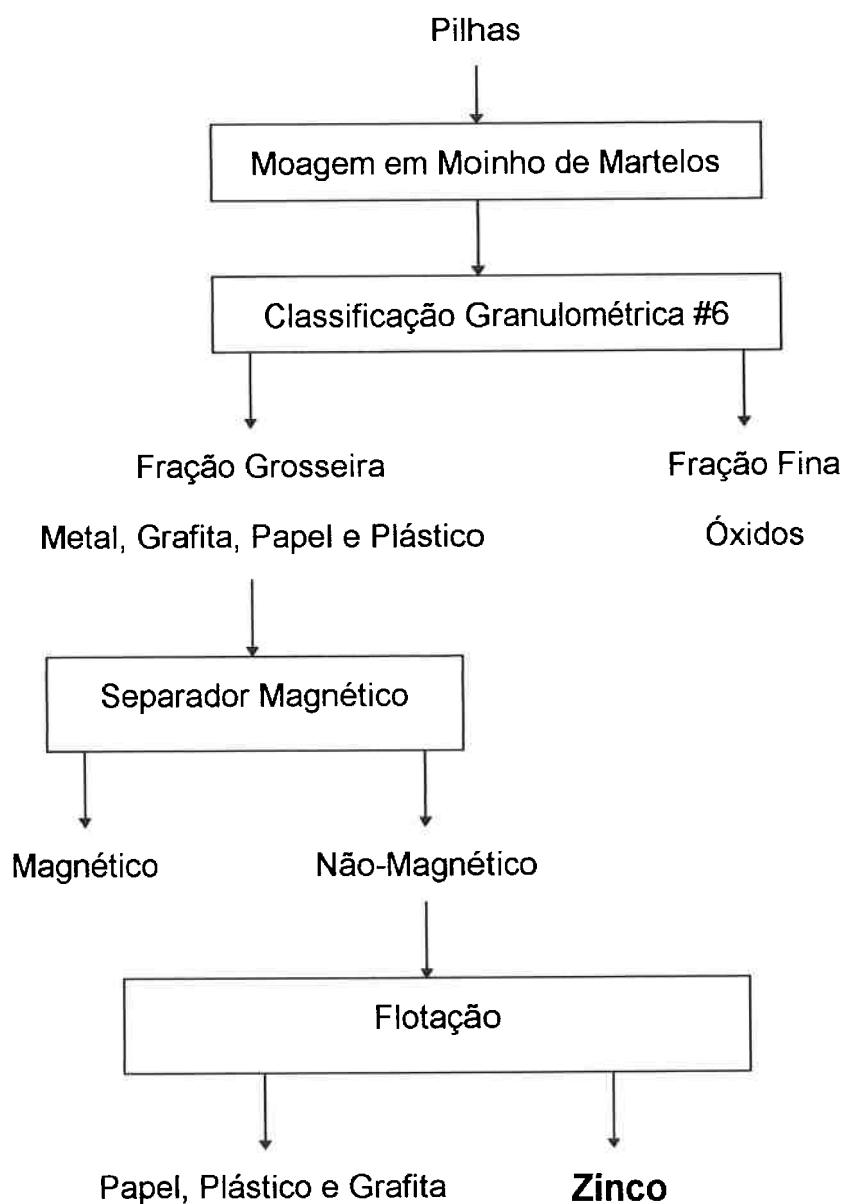


Figura 5 - Fluxograma do Processo Proposto

## 6. Caracterização da Amostra

### Histórico

Foram doados 10 baldes de 10kg de pilhas usadas, através do contato com o Sr. Charleston Valdner Castellani, à época, Gerente de Fabricação da empresa RAYOVAC do Grupo Microlite, sito à Rua Antonio Iervolino, 202 - Vila Augusta - Guarulhos (Tel. 6464 2111).

Esta amostra fazia parte de programa de testes de descarga para medida de desempenho da referida empresa, e portanto, consistia de pilhas descarregadas de diversos fabricantes em todos os seus tamanhos, refletindo uma situação muito próxima do consumo real do mercado.

Como esta amostra era composta de pilhas de Zinco-Carbono e Alcalinas-Manganês, o primeiro passo foi retirar da amostra as pilhas alcalinas, que experimentalmente não foram abordadas neste trabalho.

Após um quarteamento, foi feita a desmontagem de 15 pilhas de Zinco-carbono, 5 de cada tamanho, para análise de seu material constituinte. A composição encontrada por esta desmontagem manual (Figuras 6 a, b, c), se comparada aos dados do fabricante (Figuras 7 a, b), mostra uma composição muito similar.

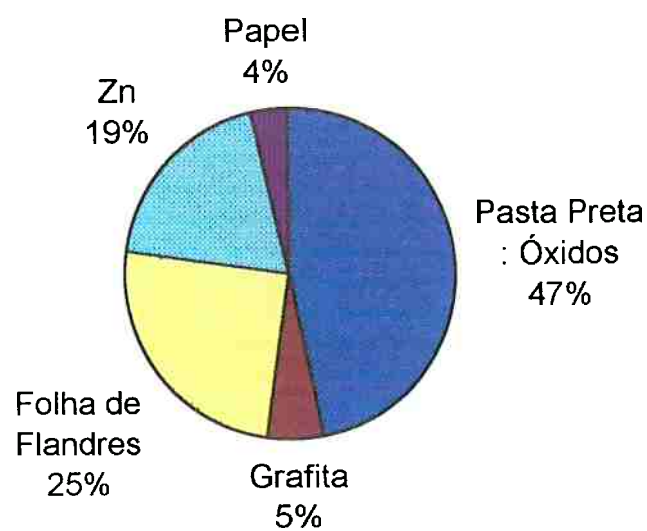


Figura 6 a) - Composição das Pilhas de Zinco-Carbono pequenas

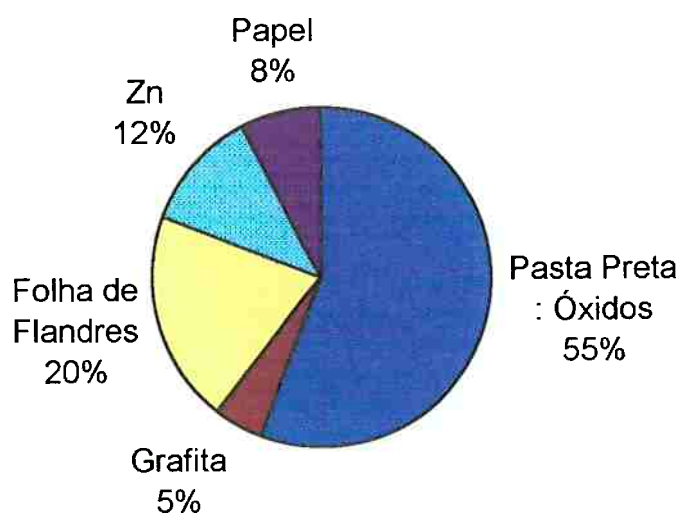


Figura 6 b)- Composição das Pilhas de Zinco-Carbono médias

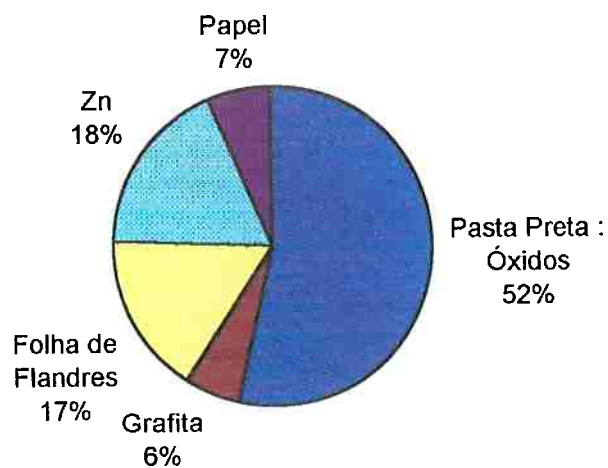
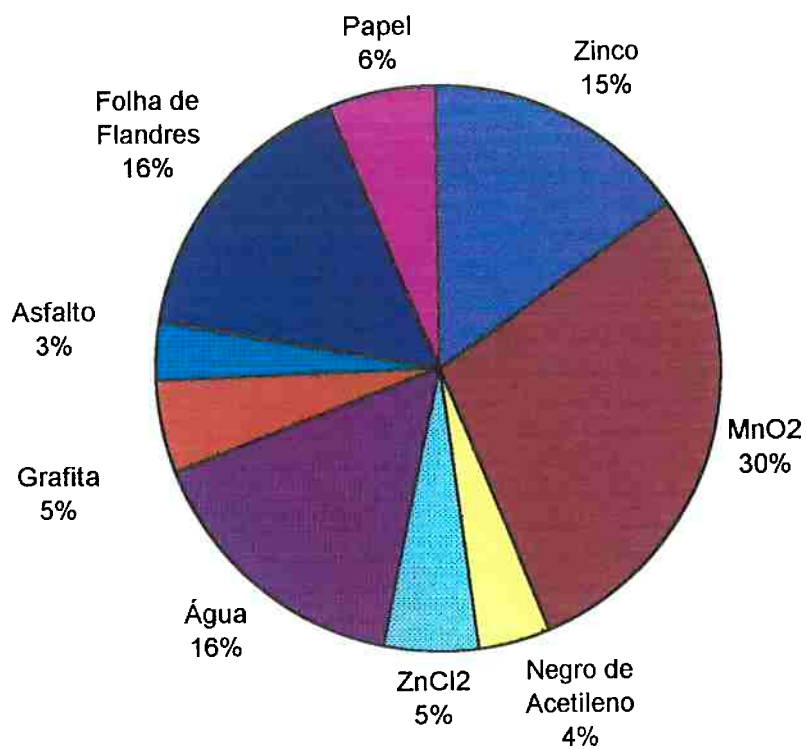


Figura 6 c) - Composição das Pilhas de Zinco-Carbono grandes

Figura 7 a) - Composição da Pilha Zn-C Grande<sup>4</sup>

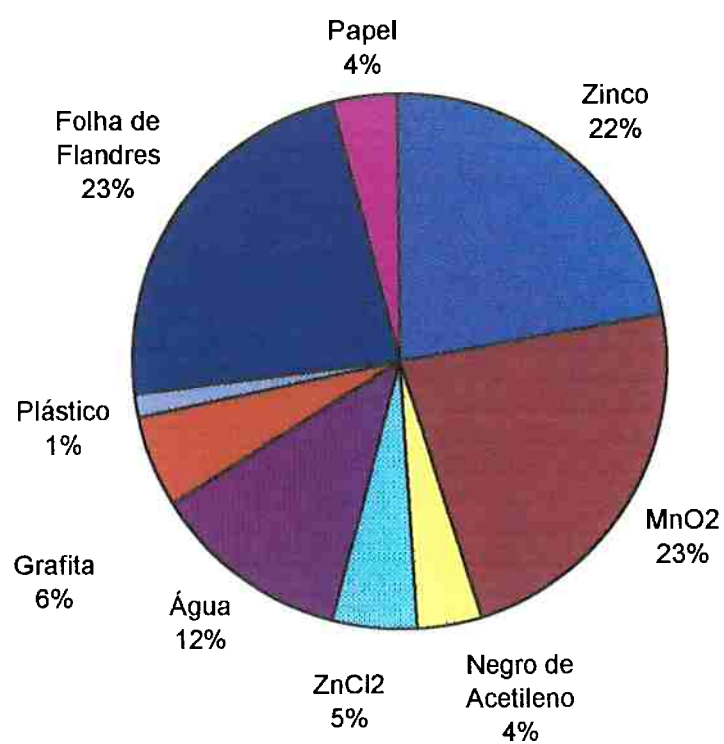


Figura 7 b) - Composição da Pilha Zn-C Pequena

## 7. Desenvolvimento Executado

Inicialmente, o material previamente quarteado e pesado ( $m = 6063\text{g}$ ), foi moído em **Moinho de Martelos** (Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP), para liberação dos componentes da pilha. Nesta etapa do processo, deve-se evitar a carga excessiva do moinho, que pode provocar o superaquecimento do motor e consequente desarme do relê do moinho. Recomenda-se não carregar mais que 400g por vez.

A massa recolhida ao final do processo foi de 5721g, gerando um rendimento de 94,4%. A perda ocorre pela projeção do material em uma granulometria muito fina, devendo tomar-se as devidas precauções com a segurança no trabalho : óculos de segurança, protetor auricular e máscara.

Em seguida, deve-se classificar o material moído. A peneira utilizada foi a **#6 (1/8" ou 3,36mm)** e a **Classificação Granulométrica**, assim como a moagem, foi feita em pequenas porções (400g), devido à limitação dimensional da peneira. O material moído deve ser carregado em um agitador de peneiras (Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP) por um tempo de 10 minutos por carga. Os seguintes valores foram obtidos: massa do material inferior a 3,36mm = 3526g, e massa do material superior a 3,36mm = 2187g (Figura 8).

Esta granulometria foi escolhida através da observação do material moído. Posto que o objetivo deste trabalho é a recuperação do Zinco, a granulometria **#6 (1/8" ou 3,36mm)** foi considerada a ideal para o processo.

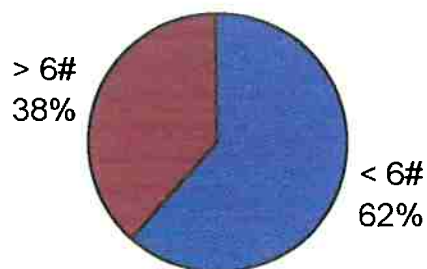


Figura 8 - Classificação Granulométrica das Pilhas Zinco-Carbono

Como o material superior a 3,36mm é composto não apenas de zinco, mas sim de uma mistura de Zinco, Papel, Plástico, Grafita e Folha de Flandres (a carcaça da pilha), procedeu-se uma **Separação Magnética** para recuperação da folha de flandres. Após duas passagens no Separador Magnético (Departamento de Engenharia de Minas), a massa de material magnético encontrada foi de 994g, enquanto a massa de material não magnético foi de 987g (Figura 9). As duas passagens são necessárias, pois há muito arraste de material não magnético na primeira passagem.

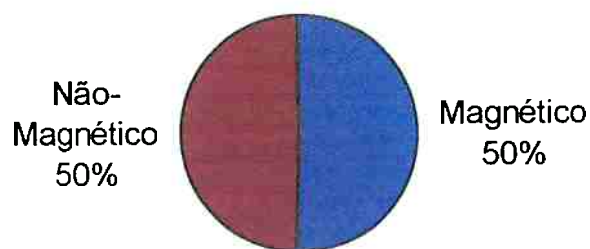


Figura 9 - Separação Magnética da Pilha de Zinco-Carbono

Neste ponto do processo, realizou-se uma **separação manual** de uma amostra de 104,7g do material não magnético acima de 3,36mm, para averiguação das composições. Os valores encontrados foram os seguintes :

⇒ Papel = 42,3g

⇒ Grafita = 11,3g

⇒ Plástico = 0,2g

⇒ Zinco = 50,0g

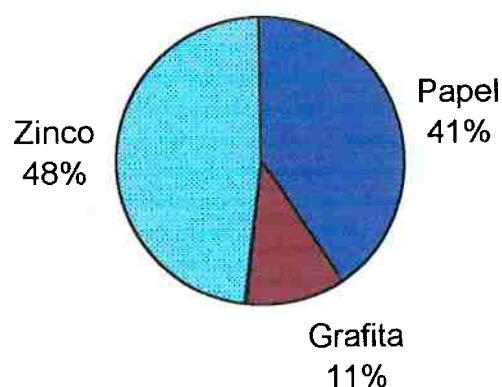


Figura 10 - Separação Manual

Assim, pode-se calcular a porcentagem de cada material nesta etapa do processo :

Folha de Flandres = 0,50 (magnético) X 0,38 (>6#) = 19%

Zinco = 0,48 (manual) X 0,50 (não-magnético) X 0,38 (>6#) = 9%

Papel = 0,41 (manual) X 0,50 (não-magnético) X 0,38 (>6#) = 8%

Grafita = 0,11 (manual) X 0,50 (não-magnético) X 0,38 (>6#) = 2%

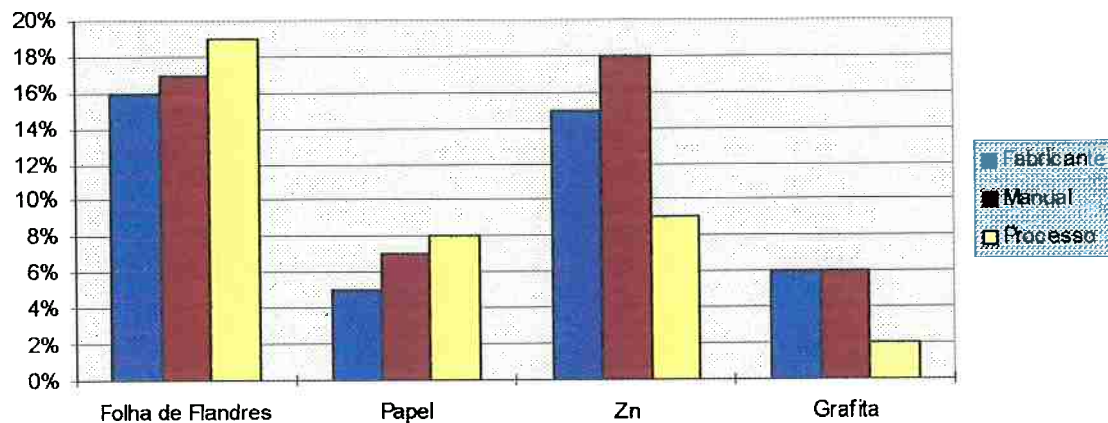


Figura 11 - Comparativo entre as composições

Como indica a figura 11, o processo não demonstra estar sendo efetivo em sua recuperação de zinco, objetivo do trabalho.

A partir da fração não-magnética do material grosseiro, propôs-se a **Separação Eletrostática** para separar o papel e o plástico do Zinco. Entretanto, esta demonstrou-se ineficiente. Em seu lugar foi utilizada a **Separação por Densidade** em água, visando diretamente a recuperação do zinco (nesta fração do material, encontra-se ainda a grafita).

Experimentalmente, introduziu-se 317g da amostra de material não-magnético acima de 3,36mm em um béquer com 500ml de água, e após 5 minutos, recuperou-se 280g de zinco e grafita (figura 12).

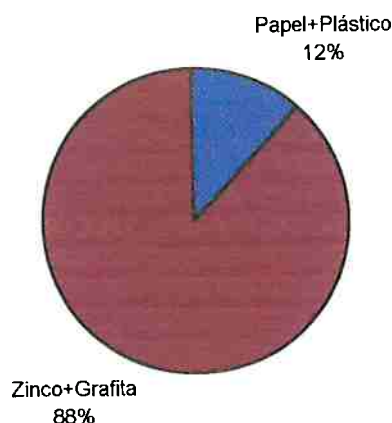


Figura 12 - Separação em Água da Pilha Zinco-Carbono

Por ainda ser uma separação incompleta, necessita-se de outro processo mais efetivo. A flotação em óleo de pinho seria interessante, entretanto a granulometria aceitável para este processo é -48#, enquanto o material encontra-se em +6#.

Também tentou-se a separação em mesa vibratória, entretanto, mais uma vez a granulometria do material (+#6) era superior à recomendada (-#10). Apesar de diferentes inclinações e curso da vibração da mesa, o que notou-se foi a separação por massa. Não houve separação efetiva por tipo de material.

Novamente, foi feito um comparativo entre os dados do fabricante, os valores encontrados na caracterização da amostra e a recuperação atingida pelo processo.

Folha de Flandres =  $0,50$  (magnético)  $\times 0,38$  ( $>6\#$ ) = 19%

Zinco + Grafita =  $0,88$  (densidade)  $\times 0,50$  (não-magnético)  $\times 0,38$  ( $>6\#$ ) = 17%

Papel =  $0,12$  (densidade)  $\times 0,50$  (não-magnético)  $\times 0,38$  ( $>6\#$ ) = 2%

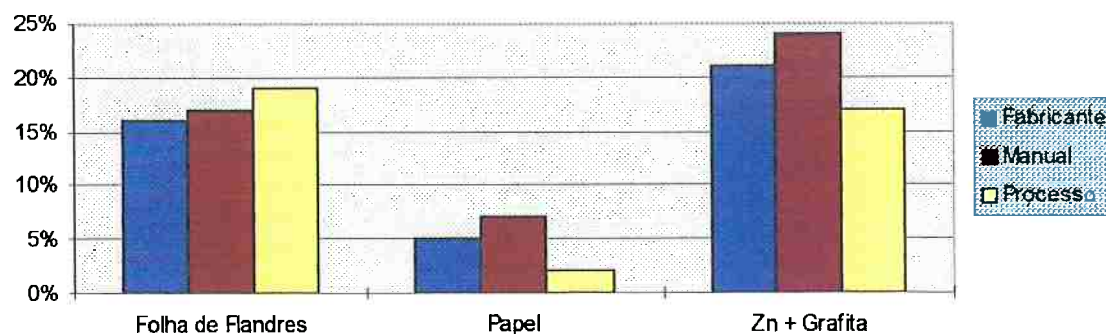


Figura 13 - Comparativo entre dados do fabricante, caracterização da amostra e recuperação do processo.

Pode-se notar pela figura 13, que a recuperação da folha de flandres é bastante efetiva, enquanto papel, zinco e grafita ainda estão muito aquém dos valores esperados.

Os resultados apresentados nas figuras 11 e 13 mostram que existe alguma discordância. Na figura 11 pode-se verificar uma efetiva perda de Zinco e Grafita, enquanto que na figura 13 esses valores são menos pronunciados. Acredita-se que os valores alcançados nesta segunda figura sejam mais confiáveis, uma vez que a amostra era cerca de 3 vezes maior do que no primeiro caso. Portanto, as discrepâncias observadas são atribuídas à dificuldade de problemas de amostragem.

Mesmo na figura 13, pode-se verificar que houveram perdas de grafite + zinco. Deve-se esperar que a grafita gere finos durante a moagem.

Para o desenvolvimento executado pode-se dizer que a separação de material ferroso é efetiva. Já o Zinco somado à grafita, assim como o papel, demandam maior atenção na recuperação, já que seus resultados ficaram muito aquém do esperado, em especial o zinco, objetivo deste trabalho.

Os materiais zinco e grafita com recuperação inferior à esperada, devem encontrar-se na porção inferior a 3,36mm da amostra, portanto, conclui-se que o peneiramento é insatisfatório. Propõe-se diminuir a malha para obter-se resultados mais expressivos.

A etapa seguinte à separação magnética precisa ser adaptada para a recuperação do zinco. Uma nova etapa de moagem poderia levar à diminuição da granulometria das partículas e grafita, por esse ser mais frágil, e assim após nova separação granulométrica poderia ser conseguida a efetiva separação.

Outro problema é o material que permanece incrustado no interior das carcaças metálicas (folha de flandres). A liberação do material apesar de satisfatória ainda não é completa.

A concentração dos elementos da pilha não é tão simples como mostra a literatura referente ao Processo ATECH. Todavia a separação das frações grosseiras e finas pode ser uma rota interessante, pois permitirá uma redução dos volumes nas eventuais etapas pirometalúrgicas e/ou hidrometalúrgicas.

Propõe-se como novas etapas do projeto, a revisão destes ensaios usando amostragens maiores; a diminuição da peneira de 3,36mm para uma faixa inferior com o objetivo de concentrar o Zinco e a Grafita na fração grosseira; uma nova etapa de moagem da fração grossa, provavelmente em moinho de martelos.

## 8. Conclusões

O desenvolvimento realizado nesta etapa de estudo, permite inferir as seguintes conclusões :

Através das técnicas mineralúrgicas pode-se fazer uma efetiva separação da carcaça ferrosa.

É possível obter-se um concentrado contendo 88% de Grafita e Zinco.

## 9. Bibliografia

1. FRENAY, J., ANCIA, PH., PRESCHIA, M., ***Mineralurgical and Metalurgical Processes for the Recycling of Used Domestic Batteries*** - pp 13~20
2. AMAZONAS, M., *A Economia de Energia na Reciclagem de Metais*, ***Revista Processo Reciclagem***, v2(4), 1991
3. HEMENWAY, C.G., GILDERSLUVE, J.P., ***ISO 14000 - O que é ?***, IMAM, 1995
4. CASTELLANI, C.V., Rayovac - Grupo Microlite, ***Comunicação Pessoal***
5. VASSALO, C.; *Gestão Esperta*, ***Exame***, 30 de Julho de 1997.
6. ADAMS, A. P., AMOS Jr., C. K., ***BATTERIES, THE MC GRAW HILL RECYCLING HANDBOOK***, pp 19.1~19.31
7. 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
8. JORDI, H.; *A financing system for battery recycling in Switzerland*, ***Journal of Power Sources*** **57** (1995), p. 51~53.
9. Directive du Conseil du 18 mars 1991 relative aux piles et accumulateurs contenant certaines matières dangereuses - ***Journal Officiel des Communautés Européennes n° L78/38 du 26.3.91***

10. WIAUX, J.P., *The recycling of spent batteries. Performances of the "TRIMAG" sorting out process*, **Nickel-Cadmium battery update 92**, Munich oct 92
11. SCHWEERS, M.E., ONUSKA, J.C., HANEWALD, R.K., *A pirometallurgical process for recycling cadmium containing batteries - **Proceeding of HMC-South ' 92***, New Orleans, 1992, pp 333~335
12. FRENAY, J., FRELAY, S., HISSEL, J., *Zinc and lead recovery from EAF dusts by caustic soda process*, **44th Eletric Furnace Conference**, Iron Steel Soc. AIME, 1986 reprinted in *Disposal recycling and recovery of eletric furnace exhaust dus*, Iron Steel Soc. AIME 1987, pp 171~175