



Centro de Tecnologia Mineral
Ministério da Ciência e Tecnologia

Coordenação de Inovação Tecnológica - CTEC

Serviço de Tecnologias Limpas - SETL

ALTERNATIVAS DE PROCESSO HIDROMETALÚRGICO PARA RECICLAGEM DE PILHAS DOMÉSTICAS USADAS

Maria Iaponeide F. Macêdo
Roberto de B. E. Trindade
Paulo Sérgio M. Soares

**Rio de Janeiro
novembro/2002**

CT - 2002-054-00 Contribuição Técnica preparada para o XIX
Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia
Extrativa

ALTERNATIVAS DE PROCESSO HIDROMETALÚRGICO PARA RECICLAGEM DE PILHAS DOMÉSTICAS USADAS

M. I. F. Macêdo, R. B. E. Trindade, P. S. M. Soares

Centro de Tecnologia Mineral / Ministério da Ciência e Tecnologia - CETEM/MCT. Av. Ipê 900, Ilha da Cidade

Universitária – CEP 21941-590 -Rio de Janeiro - RJ- Brasil

E-mail: rtrindade@cetem.gov.br

psoares@cetem.gov.br

RESUMO

Uma grande quantidade de pilhas é descartada diariamente em aterros sanitários. Estas pilhas são uma fonte potencial de metais como zinco, manganês, níquel, cádmio, chumbo, mercúrio e ferro. Nos aterros sanitários o material fica exposto à ação do sol e da chuva sujeito a decompor-se e contaminar o meio ambiente. Alternativamente pilhas usadas podem ser recicladas e seus constituintes utilizados como insumos para produção de outros produtos. Processos hidrometalúrgicos podem ser empregados na reciclagem. O presente trabalho descreve estudos de lixiviação com ácido sulfúrico de pilhas domésticas como uma das etapas no desenvolvimento de processos hidrometalúrgicos de reciclagem. Os testes de lixiviação foram conduzidos em batelada com ácido sulfúrico 0,5, 1 e 2 mol L⁻¹, agitação mecânica a 200 rpm, temperatura de 40, 50 e 70°C por 1, 2, 3 e 4 horas e proporção sólido-líquido 1:2. A solução e o resíduo insolúvel foram separadas por filtração. A concentração dos metais na solução foi analisada por espectrometria de absorção atômica. Na condição de 2 horas de ensaio a 50°C com ácido sulfúrico 2 mol L⁻¹ foram alcançados os melhores resultados de dissolução da maioria dos metais com recuperação de 98% de zinco, 97% de manganês, 95% de cádmio, 89% de mercúrio, 96% de níquel e 96% de ferro. Para o chumbo a recuperação alcançou 25% a 70°C e ácido sulfúrico 2 mol L⁻¹.

PALAVRAS-CHAVES: metais, pilhas alcalinas e comuns, reciclagem.

1. INTRODUÇÃO

As pilhas domésticas são utilizadas em aparelhos como rádios, brinquedos, câmeras, relógios, calculadoras etc. Essas pilhas contêm elementos potencialmente poluentes, tais como zinco, manganês, níquel, cádmio, chumbo, mercúrio, os quais, podem causar problemas à saúde humana devido aos seus reconhecidos efeitos tóxicos.

Cada tipo de pilha possui sua própria combinação de materiais, o que determina a qualidade, rendimento e vida útil da pilha.

A Tabela I apresenta a percentagem dos principais componentes encontrados nas pilhas (Ikwue, 1990).

Tabela I - Percentagem dos principais componentes das pilhas (% em peso*).

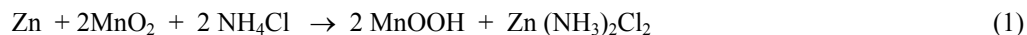
Componentes	Alcalina	Zinco-carbono	Mercúrio-zinco	Zinco -prata	Zinco-ar	Lítio	Níquel-cadmio
Zn	14	17	11	10	30	-	-
Mn	22	29	-	-	-	-	-
Hg	0,02 – 0,08	0 – 0,2	33	1	1	-	-
Ni	0 – 0,02	0 – 0,08	-	-	-	-	29
Cd	0 – 0,02	0 – 0,08	-	-	-	-	14
Fe	37	16	22	22	60	60	31
Ag	-	-	-	27	1	-	-
Li	-	-	-	-	-	10 - 30	-
Eletrólito	0,01	0,5-1	~ 33	1	1	-	-
Carbono	2	7	-	-	-	-	-
Papel / plástico	5	10	7	7	7	7	-

*a soma das percentagens não totaliza 100% em razão de nem todos os componentes estarem listados.

Dentre os componentes apresentados na Tabela I, o mercúrio e o cádmio são considerados os mais tóxicos. Observa-se ainda que as pilhas Hg-Zn e as Ni-Cd são as que contêm os maiores teores desses elementos. A presença de mercúrio nas pilhas alcalinas e zinco-carbono, embora bastante inferior ao teor observado na pilha Hg/Zn, pode ser significativo quando se considera que elas respondem por mais de 90% do mercado desses produtos (Macêdo et al., 2001).

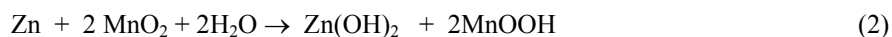
As pilhas comuns, do tipo zinco-carbono, são as mais conhecidas, mais baratas e menos potentes. São bastante utilizadas em aparelhos que necessitam de baixo fornecimento de energia e não são adequadas para demandas de rápido rendimento.

O anodo das pilhas zinco-carbono é de zinco e o catodo de dióxido de manganês. O eletrólito consiste em uma solução aquosa de cloreto de amônio ou cloreto de zinco no caso de pilhas de alta eficiência, que são usadas em aplicações que necessitam alta ou prolongada corrente. Durante a descarga, o anodo de zinco é oxidado e o catodo é reduzido. A reação principal que ocorre nas pilhas comuns está representada pela equação 1:



Se as pilhas são descarregadas à baixa tensão, outros óxidos e hidróxidos de manganês também podem ser formados (Ullmann's, 1990).

O anodo das pilhas alcalinas é de zinco e o catodo de dióxido de manganês. O eletrólito é uma solução aquosa concentrada de hidróxido de potássio com aproximadamente 40% em peso. A reação global que ocorre nas pilhas alcalinas pode ser descrita como (Levy, 1994):



As pilhas alcalinas e comuns contêm mercúrio, geralmente usado para revestir eletrodos, reduzindo a corrosão e

aumentando o desempenho da pilha. A Figura 1 (adaptada de Gwendolyn, 1997). apresenta os componentes na pilha comum e na pilha alcalina.

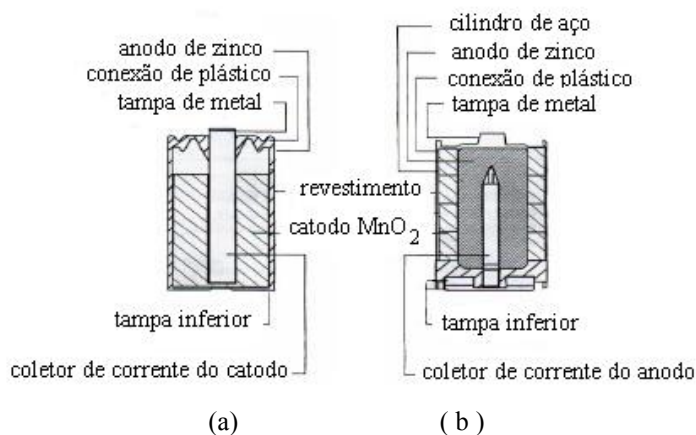


Figura 1 - Corte transversal de (a) pilha comum e (b) pilha alcalina (adaptada de Gwendolyn, 1997).

A Tabela II apresenta o tipo de contaminação, de efeito e de toxicidade de alguns componentes presentes nas pilhas (Gwendolyn, 1993).

Tabela II - Tipo de contaminação, de efeito e de toxicidade de alguns componentes presentes nas pilhas.

Componentes	Tipo de contaminação	Efeito	Toxicidade
Mercúrio	Contato e inalação	Lesão renal e problemas no sistema neurológico	Tóxico em pequenas quantidades DDI=15 µg; DFI ~ 15(10-20) µg ; DWI < 0.4 µg; DRI ~1µg
Cádmio	Contato e inalação	Disfunção renal e problemas pulmonares	Tóxico em pequenas quantidades DDI=10-85 µg; DFI ~40 (10-85) µg; DWI~2 (0-20) µg; DRI < 0.5µg
Chumbo	Contato e inalação	Disfunção renal e anemia	Tóxico em pequenas quantidades DDI=100-200µg; DFI=23-500µg; DWI=10-20µg; DRI=3-40µg
Zinco	Inalação	Problemas pulmonares	Perigoso em grandes quantidades DDI~13 mg; DFI~13 (5-22) mg; DWI= * DRI < 0.1 mg
Manganês	Inalação	Afeta o sistema neurológico	Perigoso em pequenas quantidades DDI ~ 2.5 (1.4-9) mg; DFI= 2-3 mg; DWI= ~0.004 mg; DRI*
Cloreto de amônio	Inalação	Provoca asfixia	Perigoso em pequenas quantidades DDI *; DFI*; DWI* ; DRI *

Do inglês "DDI= daily dietary intake; DFI= daily food intake; DWI= daily water intake; DRI= daily respiratory intake"

* valor não encontrado na literatura

1.1. Regulamentação Sobre o Descarte de Pilhas e Baterias

Considerando a necessidade de se disciplinar o descarte e o gerenciamento ambientalmente adequado de pilhas e baterias usadas, no que tange à coleta, reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em 30 de julho de 1999, regulamentou a fabricação e o descarte de pilhas e baterias. A seguir são transcritos trechos desta resolução do CONAMA (CONAMA, 1999).

Além disso os fabricantes e importadores deverão implementar sistemas de coleta, transporte, armazenamento, reutilização, reciclagem tratamento e/ou disposição final, em prazos definidos na resolução. As pilhas e baterias que estiverem dentro das especificações acima poderão ser descartadas pela população juntamente com os resíduos domiciliares.

1.2. Processos de Reciclagem de Pilhas

Os processos de reciclagem de pilhas começaram a ser investigados na década de 80 com o objetivo de oferecer um destino seguro para estes materiais. O descarte das pilhas no lixo doméstico vinha sendo restringido por lei em diversos países europeus e no Japão. As pilhas passaram a ser consideradas lixo tóxico e, portanto, deveriam ser aterradas como tais. Uma alternativa a este descarte seria um processo de recuperação e reciclagem dos metais presentes nas pilhas (Macêdo, 2000)

Vários processos de reciclagem de pilhas têm surgido nos últimos anos em vários países (Macêdo, 2001). O processo hidrometalúrgico é considerado eficiente para recuperação de metais de resíduos e, comparado com as rotas pirometalúrgicas, apresenta em princípio vantagens como menor custo, possibilidade de recuperação de reagentes e menor poluição atmosférica (Frenay, 1994). Como parte de um processo de reciclagem de pilhas, investigou-se no presente trabalho a possibilidade de utilização do ácido sulfúrico como agente lixivante para dissolução dos metais presentes nas pilhas alcalinas e comuns.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

As pilhas foram obtidas pela coleta seletiva feita no CETEM (Macêdo et al., 2001). As pilhas foram separadas e para o presente estudo foram utilizadas pilhas comuns e alcalinas de formatos cilíndricos do tipo C e D sem distinção de fabricante. As pilhas selecionadas foram fragmentadas e classificadas por granulometria. Abaixo de 3,36 mm obteve-se um pó preto, o qual foi empregado nos ensaios de caracterização e lixiviação.

2.2. Caracterização

A composição do pó preto foi obtida por análise em espectrometria de absorção atômica (Perkin Elmer 500) e microscopia eletrônica de varredura (LEO S440) equipado com sistema de microanálise por dispersão de energia Link ISIS L300 (EDS).

2.3. Ensaios de Lixiviação

Os testes de lixiviação do pó de pilhas com ácido sulfúrico foram conduzidos em bateladas usando concentração de 0,5, 1 e 2 mol L⁻¹ a temperaturas de 40, 50 e 70°C por 1, 2, 3 e 4 horas, proporção sólido-líquido 1:2 e agitação mecânica de 200 rpm. A lixívia e o resíduo insolúvel foram separados por filtração e a concentração dos metais na lixívia analisada por espectrometria de absorção atômica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização química do pó de pilhas

O pó preto das pilhas contido na fração abaixo de 3,36 mm foi dissolvido com água régia a 70°C e a solução analisada por espectrometria de absorção atômica. O resultado dessa análise é apresentada na Tabela III. A escolha dos elementos para análise foi feita com base nas informações contidas na Tabela I.

Tabela III- Análise percentual de alguns elementos do pó de pilhas alcalinas e comuns (fração abaixo de 3,36 mm).

Elementos	Composição
Mn	19,5%
Zn	14,3%
Fe	2,90%
Pb	0,03%
Ni	0,02%
Hg	275 mg kg ⁻¹
Cd	42,5 mg kg ⁻¹
K	4,32%

Segundo a Companhia Municipal de Limpeza Urbana do Rio de Janeiro (COMLURB), 890 kg de pilhas são descartados diariamente na região metropolitana do Rio de Janeiro. Considerando-se os valores obtidos na Tabela III (Hg 275 mg kg⁻¹ e Cd 42,5 mg kg⁻¹), a quantidade de mercúrio e cádmio depositada nos aterros sanitários proveniente de pilhas descartadas é da ordem de 245 g e de 38 g por dia, respectivamente (COMLURB, 2000). Teoricamente, estes metais podem estar disponíveis para serem transportados e contaminar outros ambientes.

Observa-se pela Figura 2 a micrografia do pó de pilhas alcalinas e comuns. O lado direito desta Figura mostra um detalhe da área indicada pela seta. Esta micrografia revela áreas mais claras e áreas mais escuras. A análise por EDS das áreas mais claras revelou (Figura 3a) a presença de C, Cl, Fe, Zn, Al, Mn, Zn concordando em parte com os resultados das análises por espectrometria de absorção atômica. O EDS das áreas mais escuras (Figura 3b) revelou a presença dos mesmos elementos anteriores mais o K (usado nos eletrólitos das pilhas alcalinas) e o Ti, Al, Ni, Ag e Si usados muitas vezes como aditivos que influenciam no ciclo de vida do material (Sequeira, 1994).

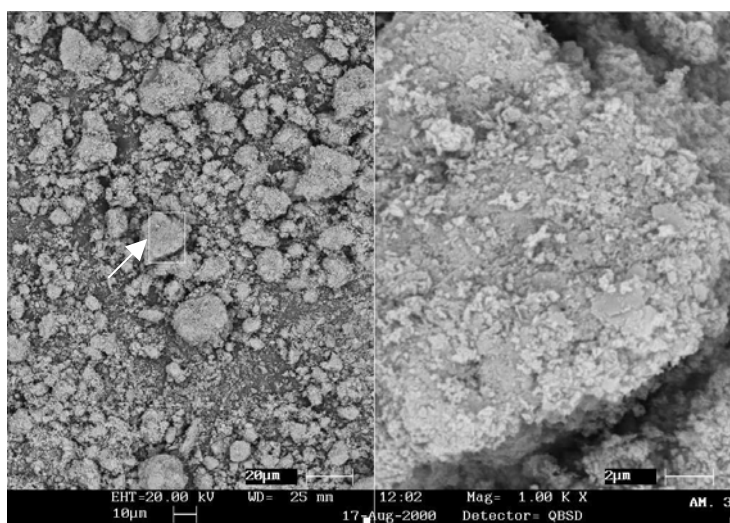


Figura 2 - Micrografia do pó de pilhas alcalinas e comuns. A fotografia da direita mostra um aumento da área indicada pela seta.

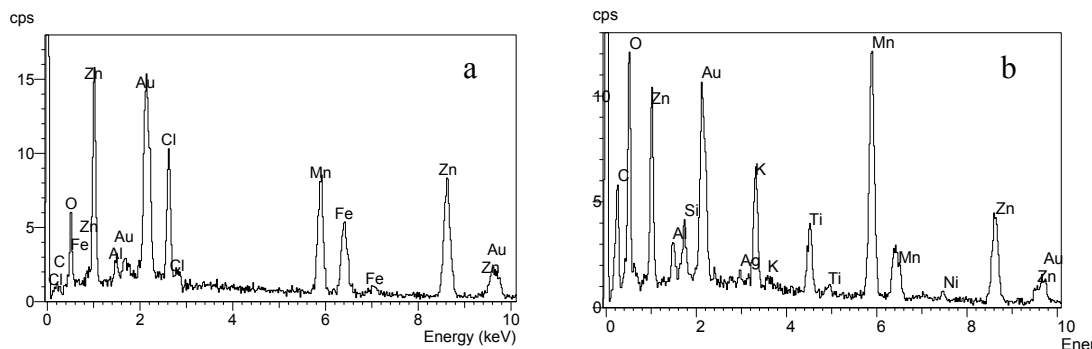


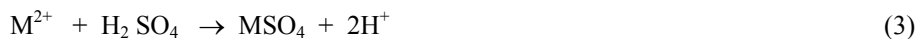
Figura 3 - Espectros de EDS mostrando a composição das áreas claras (a) e a composição das áreas escuras (b) referentes à Figura I.

3. Efeito dos parâmetros operacionais no processo de lixiviação do pó de pilhas com H_2SO_4

3.1. Efeito do tempo de lixiviação

A Figura 4 apresenta o efeito do tempo de lixiviação sobre a percentagem dissolvida dos metais com proporção sólido-líquido 1:2, concentração de H_2SO_4 de 2 mol L^{-1} e temperatura de 50°C . A dissolução de todos os metais analisados cresce com o tempo. Observa-se também que após 2 horas já houve dissolução de cerca de 98% de zinco, 97% de manganês, 95% cádmio, 89% de mercúrio, 96% de níquel e 10% de chumbo. A partir de 2 horas, as percentagens lixiviadas dos metais mostram-se praticamente constantes. A baixa solubilidade do chumbo (10%) é possivelmente causada pela formação do PbSO_4 insolúvel.

A reação que acontece no processo de lixiviação pode ser representada por:



onde M = metal (Zn, Mn, Cd, Ni, Cd, Hg e Fe).

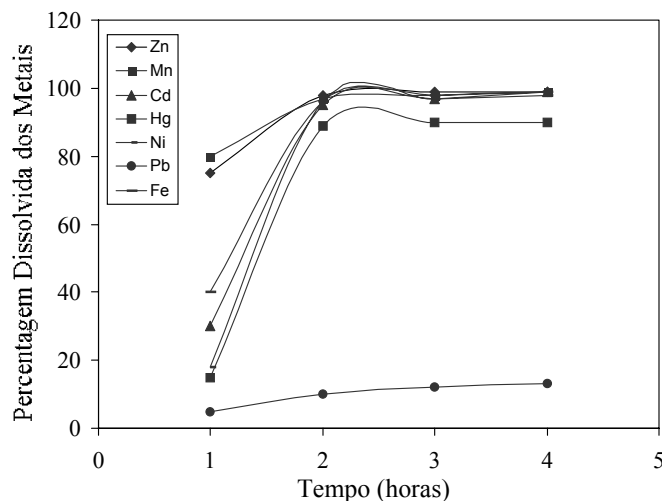


Figura 4 - Efeito do tempo de lixiviação sobre a percentagem dissolvida de metais. Proporção sólido-líquido 1:2, concentração de H_2SO_4 de 2 mol L^{-1} e temperatura de 50°C .

3.2. Efeito da concentração de ácido sulfúrico

A Figura 5 apresenta o efeito da concentração de ácido sulfúrico sobre a percentagem dissolvida dos metais usando proporção sólido líquido 1:2, à temperatura de 50°C por 2 horas. A dissolução de todos os metais analisados cresce com o aumento da concentração do ácido sulfúrico. Foram dissolvidos cerca de 98% de zinco, 97% de manganês, 95% de cádmio, 89% de mercúrio, 96% de níquel, 96% de ferro e 10% de chumbo.

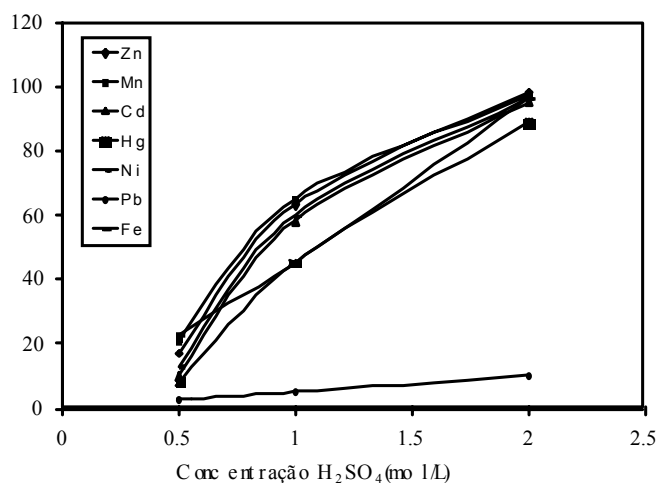


Figura 5 - Efeito da concentração de ácido sulfúrico sobre a percentagem dissolvida de metais. Proporção sólido líquido 1:2, temperatura de 50°C por 2 horas.

3.3. Efeito da temperatura de lixiviação

A Figura 6 apresenta o efeito da temperatura sobre a percentagem dissolvida dos metais com proporção sólido-líquido 1:2 e concentração de H_2SO_4 de 2 mol L^{-1} por 2 horas. A dissolução de todos os metais analisados cresce com o aumento de temperatura entre 40 a 50°C. Na faixa de temperatura entre 50 e 70°C as percentagens dissolvidas dos metais são praticamente constantes, exceto para o chumbo que aumenta de 10 para 25%.

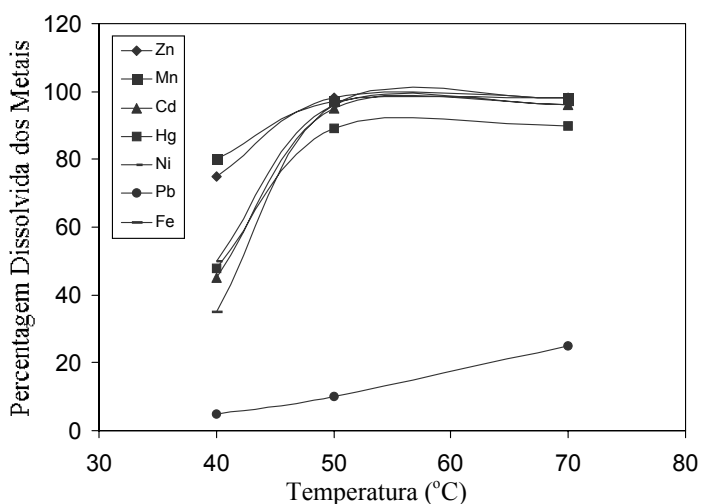


Figura 6- Efeito da temperatura sobre a percentagem dissolvida dos metais usando proporção sólido-líquido 1:2 e concentração de H_2SO_4 de 2 mol L^{-1} por 2 horas.

4. CONCLUSÕES

O presente trabalho discutiu e demonstrou a influência dos parâmetros como temperatura, tempo e concentração de ácido sulfúrico no processo de lixiviação da fração fina das pilhas alcalinas e comuns, como uma das etapas do processo hidrometalúrgico de reciclagem.

O processo em escala de laboratório demonstrou através dos resultados que o ácido sulfúrico pode ser empregado para a recuperação de metais presentes nas pilhas alcalinas e comuns, visto que percentuais de recuperação de metais superiores a 95%, exceto o chumbo (10%), podem ser obtidos em condição moderada de temperatura (50°C) e pelo uso de ácido sulfúrico que é relativamente de baixo custo.

De acordo com os resultados experimentais, na condição de 2 horas de lixiviação a 50°C com ácido sulfúrico 2 molL⁻¹, proporção sólido-líquido 1:2 e agitação mecânica de 200 rpm foram alcançados os melhores resultados de dissolução da maioria dos metais com recuperação de 98% de zinco, 97% de manganês, 95% de cádmio, 89% de mercúrio, 96% de níquel e 96% de ferro. Para o chumbo a recuperação foi de 25% a 70°C na mesma concentração de ácido sulfúrico. A separação desses metais dissolvidos pode ser obtida por exemplo por eletrólise ou precipitação fracionada. Estas possibilidades deverão ser exploradas futuramente.

5. AGRADECIMENTOS

Um dos autores (MIFM) agradece ao CNPq pela bolsa de recém-doutor e ao CETEM por ceder suas instalações para a realização desta pesquisa.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CONAMA, Conselho Nacional do Meio ambiente, Resolução nº 257 de 2/6/1999.

COMLURB, <http://www.rio.rj.gov.br/comlurb> 2001.

Frenay, J., Minerallurgical and Metallurgical Process for the Recycling of Used Domestic Batteries, in Second International Conference on Recycling of Metals, AST, p.13, 1994,

Gwendolyn, H., Handbook of Environmental Management & Technology, John Wiley & Sons, Inc. 1997.

Ikwue, A. E., Recovery of Small Spent Batteries from Municipal Refuse, Recycling of Metalliferous Materials Conference, p.103-109, 1990.

Levy, S. C., Battery Hazards and Accident Prevention. New York, Plenum Press, Part III, p. 135-55: Aqueous Electrolyte Batteries, 1994.

Macêdo, M. I. F., Estudo de Alternativas para Reciclagem de Baterias de Uso Doméstico, Relatório apresentado ao CNPq (nº do processo 301058/99-7 RN) para renovação da bolsa de recém-doutor, 36p.,2000.

Macêdo, M. I. F.; Trindade, R. B. E.; Soares, P. S. M., Processo Hidrometalúrgico para Recuperação de Metais em Baterias Domésticas Usadas, VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology/XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Rio de Janeiro, p.477-483, 2001.

Macêdo, M. I. F., Estudo de Alternativas para Reciclagem de Baterias de Uso Doméstico, Relatório final apresentado ao CNPq (nº do processo 301058/99-7 RN), 65p.,2001.

Sequeira, C. A. C., Environmental Oriented Electrochemistry, New York, EUA, Elsevier, p.174-175, 1994.

Ullmann's, Encyclopedia of Industrial Chemistry. New York, EUA., VCH Publishers., V. A3 p.352-361. 1990.