

Eliane Wolff

**RECICLAGEM, TRATAMENTO E
DISPOSIÇÃO SEGURA DAS PILHAS
ZINCO-CARBONO E ALCALINAS DE MANGANÊS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos dos Departamentos de Engenharia Sanitária e Ambiental e Engenharia Hidráulica e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Orientador: Prof. Wilfrid Keller Schwabe

Universidade Federal de Minas Gerais

Co-orientadora: Prof^ª. Liséte Celina Lange

Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2001

W855r
2001

Wolff, Eliane¹

Reciclagem, tratamento e disposição segura das pilhas zinco-carbono e alcalinas de manganês/ Eliane Wolff. 2001.
119 f. : il.

Orientador: Wilfrid Keller Schwabe

Co-orientadora: Liséte Celina Lange

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Departamento de Engenharia Hidráulica e Recursos Hídricos.

1. Pilhas e baterias - Reaproveitamento - Teses.

I. Schwabe, Wilfrid Keller. II. Lange, Liséte Celina.

III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. IV. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Hidráulica e Recursos Hídricos. V. Título.

CDU:541.136.002.8

*Aos meus pais,
João e Esther,
com amor e admiração.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos àqueles que muito contribuíram para a execução desse trabalho.

Ao grande Mestre pelo dom da vida.

Aos meus pais João e Esther pelo exemplo, amor, incentivo e por fazerem-me acreditar de que sou capaz.

Aos meus irmãos Walter, Ivone, Sérgio, Cristina, Carlos Alberto e João Henrique pela amizade, compreensão e força no decorrer do trabalho.

Ao Samuel pelo apoio incondicional, paciência e companheirismo nos momentos mais difíceis.

Ao Prof. Dr. Wilfrid Keller Schwabe pela preciosa credibilidade, orientação, senso crítico e amizade.

À Prof^a. D^{ra}. Liséte Celina Lange pela amizade, orientação, incentivo e ajuda financeira no decorrer do trabalho.

Ao Evandro Carrusca de Oliveira pelo registro fotográfico dos experimentos e amizade especial compartilhada em todos os momentos.

A Suzana Batista Viegas pelo carinho e amizade.

A Douglas William Emanuel Alves Santana pela ajuda no laboratório.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica – DIMET/UFMG, na pessoa de Sandra Cristina E. M. Teixeira, pelo registro fotográfico dos cristais de sulfato de zinco.

*“... quando a última árvore cair derrubada; quando o último rio for
envenenado; quando o último peixe for pescado, só então
nos daremos conta de que dinheiro é coisa
que não se come. ”*

Índios amazônicos

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE GRÁFICOS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
<i>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....</i>	<i>14</i>
1.1 OBJETIVOS	19
1.2 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	20
<i>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</i>	<i>21</i>
2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS.....	21
2.2 PILHAS E BATERIAS	22
2.3 PILHA ZINCO-CARBONO	26
2.3.1 TIPOS DE PILHAS.....	27
2.3.2 CONSTRUÇÃO.....	29
2.3.2.1 PILHA CILÍNDRICA.....	29
2.3.2.2 PILHA CHATA.....	31
2.3.3 MATÉRIAS-PRIMAS.....	33
2.3.4 QUÍMICA.....	37
2.4 PILHA ALCALINA DE MANGANÊS	38
2.4.1 CONSTRUÇÃO.....	40
2.4.1.1 PILHA CILÍNDRICA.....	40
2.4.1.2 PILHA MINIATURA OU BOTÃO	42
2.4.2 QUÍMICA.....	43
<i>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS</i>	<i>44</i>
3.1 PILHA ZINCO-CARBONO	52
3.1.1 LIXIVIAÇÃO	54
3.1.2 ELETRÓLISE	56
3.1.3 CRISTALIZAÇÃO	57
3.1.4 ELETROREFINO	57
3.1.5 FUSÃO.....	59
3.1.6 SOLIDIFICAÇÃO	60

3.1.6.1 MATRIZ DE CIMENTO	61
3.1.6.2 VITRIFICAÇÃO	64
3.2 PILHA ALCALINA.....	68
3.2.1 FUSÃO.....	70
3.2.2 MATRIZ DE CIMENTO	70
3.2.3 VITRIFICAÇÃO	70
<i>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>	<i>71</i>
4.1 ZINCO PROVENIENTE DO CÁTODO.....	71
4.2 ZINCO PROVENIENTE DO ÂNODO	74
4.3 DIÓXIDO DE MANGANÊS.....	79
<i>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES</i>	<i>83</i>
<i>CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</i>	<i>86</i>
<i>APÊNDICE.....</i>	<i>91</i>
1. ELETRÓLISE	91
1.1 ASPECTOS QUANTITATIVOS DA ELETRÓLISE.....	92
1.2 POTENCIAL DE ELETRODO	93
1.3 POLARIZAÇÃO.....	98
1.3.1 POLARIZAÇÃO POR CONCENTRAÇÃO	98
1.3.2 SOBREVOLTAGEM DO HIDROGÊNIO (POLARIZAÇÃO POR ATIVAÇÃO)	99
1.3.3 RESISTÊNCIA DAS CAMADAS (POLARIZAÇÃO ÔHMICA).....	99
1.4 CONDUTÂNCIA	100
1.5 APLICAÇÕES DOS PROCESSOS ELETROQUÍMICOS	101
2. ELETROREFINO	102
3. CRISTALIZAÇÃO.....	106
4. SOLIDIFICAÇÃO.....	113
4.1 MATRIZ DE CIMENTO	114
4.2 VITRIFICAÇÃO	118
4.2.1 MATERIAIS EXPANDIDOS OU ESPUMAS DE VIDRO	118

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Seção transversal da pilha cilíndrica Leclanché.....	30
FIGURA 2 - Seção transversal da pilha cilíndrica cloreto de zinco	31
FIGURA 3 - Seção transversal da pilha chata Leclanché	32
FIGURA 4 - Bateria constituída de pilhas chatas Leclanché	33
FIGURA 5 - Seção transversal de uma pilha alcalina de manganês	42
FIGURA 6 - Seção transversal da pilha miniatura alcalina	42
FIGURA 7 - Cartaz da coleta seletiva de pilhas e baterias	45
FIGURA 8 - Coletor de pilhas e baterias da 1ª etapa.....	46
FIGURA 9 - Alguns dos resíduos encontrados na 1ª etapa da coleta seletiva	47
FIGURA 10 - Segunda etapa da coleta seletiva de pilhas e baterias	48
FIGURA 11 - Pilhas e baterias da 2ª etapa da coleta seletiva	49
FIGURA 12 - Partes que compõem a pilha zinco-carbono	50
FIGURA 13 - Partes que compõem a pilha alcalina de manganês	50
FIGURA 14 - Disposição do cátodo e ânodo no interior da pilha alcalina de manganês	51
FIGURA 15 - Fluxograma da seqüência de tentativas para a reciclagem da pilha zinco-carbono	53
FIGURA 16 - Filtração da mistura água mais polpa da pilha zinco-carbono	55
FIGURA 17 - Detalhe do banho eletrolítico e eletrodo com zinco recuperado	56
FIGURA 18 - Esquema da célula de eletrorefino	58
FIGURA 19 - Célula de eletrorefino	59
FIGURA 20 - Sucata de zinco antes e após a fusão.....	60
FIGURA 21 - Matrizes feitas com dióxido de manganês lixiviado e cimento	64
FIGURA 22 - Moldes de aço carbono para confecção dos corpos de prova	67
FIGURA 23 - Vitrificação a) antes da queima b) após a queima.....	68
FIGURA 24 - Fluxograma da seqüência de tentativas para a reciclagem da pilha alcalina	69
FIGURA 25 - Cristais de sulfato de zinco de classe 222, romboédrico disfenóide	74
FIGURA 26 - Ânodo e cátodo da célula de refino após experimento	75
FIGURA 27 - Célula eletrolítica	91
FIGURA 28 - Equilíbrio eletroquímico	94
FIGURA 29 - Pilha elétrica	95
FIGURA 30 - Eletrolisador.....	96

FIGURA 31 - Processo hidrometalúrgico que engloba a etapa eletrolítica para o refinamento de um metal e a recuperação de outros elementos.....	104
FIGURA 32 - Crescimento de um cristal invariante	107
FIGURA 33 - Princípio da superposição	112

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – Consumo médio de pilhas e baterias no Brasil por ano.....	15
---	----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Providências tomadas pelos fabricantes e importadores de pilhas e baterias segundo a Resolução CONAMA nº 257.....	17
TABELA 2 - Componentes químicos primários de pilhas domésticas.....	23
TABELA 3 - Aplicações de pilhas e baterias e seus principais componentes.....	25
TABELA 4 - Aplicações das pilhas Leclanché e cloreto de zinco.....	28
TABELA 5 - Formulações de eletrólitos para pilhas Leclanché.....	29
TABELA 6 - Constituintes das pilhas zinco-carbono e alcalina de manganês e suas características.....	34
TABELA 7 - Vantagens e desvantagens das pilhas zinco-carbono e alcalinas de manganês.....	39
TABELA 8 - Composição típica do ânodo das pilhas alcalinas.....	40
TABELA 9 - Composição típica do cátodo das pilhas alcalinas.....	41
TABELA 10 - Quantidades de cada componente presentes nas amostras.....	62
TABELA 11 - Porcentagem de cada componente presente nas amostras.....	63
TABELA 12 - Quantidades de cada componente presentes nas amostras.....	66
TABELA 13 - Porcentagem de cada componente presente nas amostras.....	66
TABELA 14 - Massa de zinco recuperada na eletrólise.....	72
TABELA 15 - Resultados dos testes de eletrorefino.....	76
TABELA 16 - Massa teórica de zinco a recuperar.....	77
TABELA 17 - Eficiência de corrente.....	78
TABELA 18 - Massa de zinco recuperada na fusão.....	79
TABELA 19 - Valores da resistência para cada amostra a temperatura de 23°C e 50% de umidade.....	80
TABELA 20 - Características dos corpos de prova antes da queima.....	82
TABELA 21 - Características dos corpos de prova após a queima.....	83
TABELA 22 - Potenciais normais dos metais.....	97
TABELA 23 - Parâmetros para alguns processos de eletrorefino.....	105
TABELA 24 - Algumas impurezas que modificam o hábito do cristal.....	111
TABELA 25 - Composição do cimento Portland.....	115
TABELA 26 - Compatibilidade de alguns resíduos com a tecnologia de S/E em matrizes de cimento.....	116

RESUMO

O presente trabalho desenvolve uma metodologia para a reciclagem das pilhas zinco-carbono e alcalinas de manganês. É feita uma coleta seletiva de pilhas e baterias na Escola de Engenharia – EE/UFMG, em locais de fácil visibilidade e grande fluxo de pessoas, de forma a obter as pilhas desejadas. A separação das pilhas obtidas na fase de coleta é feita através de procedimento manual. O processo compreende as seguintes etapas:

- (i) as pilhas são separadas mecanicamente nos seus componentes;
- (ii) métodos eletro e termometalúrgicos são utilizados na recuperação do zinco metálico;
- (iii) a lixiviação do material interno da pilha zinco-carbono e alcalina de manganês é realizado para recuperar o zinco contido;
- (iv) a partir das lixívias é cristalizado o sulfato de zinco heptahidratado.
- (v) o resíduo sólido resultante da lixiviação das pilhas é solidificado em matriz de cimento;
- (vi) o resíduo sólido também foi imobilizado por vitrificação, obtendo-se um material de alta porosidade que pode encontrar aplicação como agregado leve;
- (vii) os constituintes como latão, papelão, plástico e grafite encontrados nas pilhas zinco-carbono e alcalinas de manganês, podem ser entregues às empresas de reciclagem correspondentes.

Os ensaios foram realizados em escala de laboratório e os resultados mostram que a fusão, a cristalização e a vitrificação se apresentam como uma forma tecnicamente adequada de recuperação dos materiais valiosos das pilhas em questão.

Palavras-chaves: reciclagem, pilhas zinco-carbono, pilhas alcalinas de manganês

ABSTRACT

The present work develops a methodology to recycle zinc-carbon and alkaline manganese dioxide cells. The battery and cells were collected in special containers at the Engineering School – EE/UFMG. After collection, they were separated by hand to start the recycling process. The process involved the following steps:

- (i) the cells were mechanically separated into many components;
- (ii) electro- and thermometallurgic methods were used to recover metallic zinc;
- (iii) cells internal material were leached with diluted sulfuric acid to recover the zinc;
- (iv) from the leachate the zinc sulfate heptahidrate was crystallized;
- (v) the solid waste that resulted from the leaching process was solidified in a cement matrix;
- (vi) the solid waste was also encapsulated through a sintering process and a highly porositly material was obtained, which could be applied as lightweight aggregate;
- (vii) the other components of the cell, such as: brass, cardboard, plastic and carbon can be sent to recycling companies.

The tests were executed in the laboratory and the results have shown that fusion, crystallization and vitrification were adequate to recover the valuable materials of the studied cells.

Key words: recycle, zinc-carbon cells, alkaline manganese dioxide cells

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

A disposição de pilhas e baterias usadas tem-se tornado, nos últimos anos, no Brasil, tópico de discussão cada vez maior, dados os impactos que acarretam ao meio ambiente e à saúde humana (BRENNIMAN et al., 1994; DUART, 1998; FREITAS, 2000; FISHBEIN, 1998; IPT, 1995; MARTINS, 2000; MCMICHAEL&HENDERSON, 1998; SCHARF, 2000). Em sua constituição, elas guardam elementos tóxicos, chamados metais pesados, que podem ser repassados, quando descartados de forma inadequada, não só ao solo, como também à água, à atmosfera e conseqüentemente, através da cadeia trófica, aos usuários desses meios.

No Brasil, são consumidas por ano cerca de 910 milhões de pilhas e baterias domésticas (SCHARF, 2000), contabilizando um total de 6 pilhas/pessoa/ano¹ (IBGE, 1996). Nos EUA, o consumo é de aproximadamente 10 pilhas/pessoa/ano (TCHOBANOGLOUS et al., 1993) e na Alemanha² 11 pilhas/pessoa/ano. Segundo FISHBEIN³ (1998), as pilhas e baterias domésticas foram as responsáveis por 88% do mercúrio e 52% do cádmio nos aterros sanitários daquele país em 1989.

Com o aumento crescente de eletroeletrônicos que requerem o uso de pilhas e baterias, espera-se que o número desses dispositivos descartados nos aterros sanitários seja cada vez maior.

A grande competição das empresas fabricantes pela participação no mercado faz

¹ Cálculo baseado no mercado brasileiro de pilhas e baterias e na contagem da população brasileira realizada pelo IBGE em 1996.

² <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse-e/pressemitteilungen-e/p9937-e.htm>

³ <http://www.informinc.org/battery.html>

com que, no Brasil, assim como nos EUA, as mesmas não divulguem os seus dados de venda (FISHBEIN, 1998), dificultando uma análise mais detalhada do mercado. O GRAF. 1, apresenta o consumo médio de pilhas e baterias por ano, no Brasil (SCHARF, 2000). Nele, pode-se observar o elevado consumo de pilhas alcalinas e zinco-carbono.

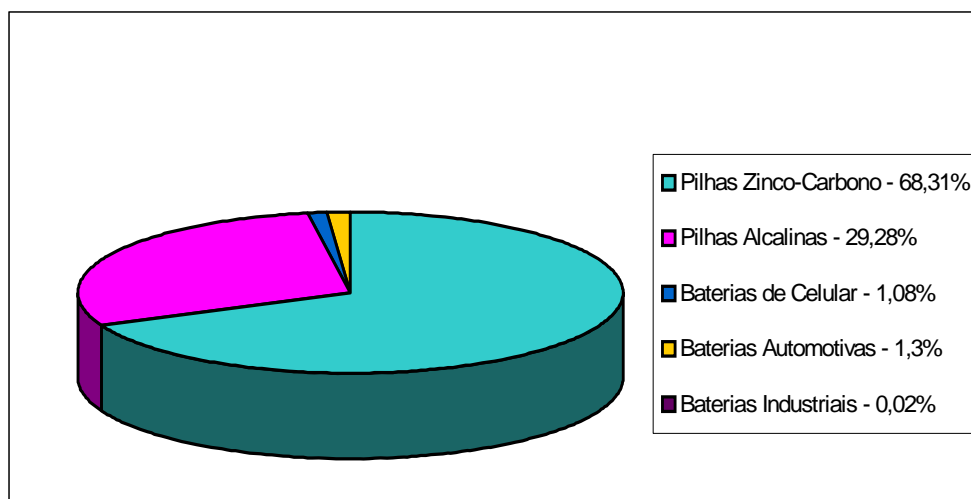


GRÁFICO 1 – Consumo médio de pilhas e baterias no Brasil por ano
FONTE – SCHARF, 2000.

A falta de legislação específica no Brasil para a destinação final de pilhas e baterias levou o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, a elaborar a Resolução nº 257, aprovada em 30 de junho de 1999. Essa Resolução entrou em vigor ao ser publicada no Diário Oficial da União, em 22 de julho de 1999.

Segundo a Resolução CONAMA nº 257, as pilhas e baterias que contenham em sua composição chumbo, cádmio, mercúrio e seus compostos devem ser entregues pelos usuários, após seu esgotamento, aos estabelecimentos que as comercializam ou à rede de assistência técnica autorizada pelas respectivas indústrias, para o seu repasse aos fabricantes ou importadores. O objetivo é fazer com que essas empresas adotem, diretamente ou por terceiros, os procedimentos de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final ambientalmente adequada.

Limites foram estabelecidos também para os conteúdos de mercúrio, cádmio e chumbo, a partir de 1º janeiro de 2000, a saber: as pilhas do tipo zinco-carbono e

alcalina de manganês podem ter até 0,025% em peso de mercúrio e cádmio e 0,4% em peso de chumbo. As pilhas do tipo miniatura e botão (alcalinas de manganês, zinco-ar, lítio e prata) terão até 25 mg de mercúrio por pilha.

Já em 2001, a partir de 1º de janeiro, estas pilhas deveriam atender a novos limites: até 0,01% em peso de mercúrio, 0,015% em peso de cádmio e 0,2% em peso de chumbo quando forem do tipo zinco-carbono e alcalina de manganês.

A partir de 22 de julho de 2000, nas matérias publicitárias e embalagens das pilhas e baterias deveriam constar, de forma visível, advertências sobre os riscos à saúde humana e ao meio ambiente, bem como a necessidade de após seu uso serem devolvidas aos revendedores ou a rede de assistência técnica autorizada.

Os fabricantes, os importadores, a rede autorizada de assistência técnica e os comerciantes de pilhas e baterias tiveram também, até 22 de julho de 2000, para implantarem os mecanismos operacionais para a coleta, transporte e armazenamento das mesmas.

Os fabricantes dos produtos abrangidos por essa resolução devem ainda conduzir estudos para substituir as substâncias tóxicas potencialmente perigosas neles contidas ou reduzir o teor das mesmas até os valores mais baixos viáveis tecnologicamente.

Na impossibilidade de reutilização ou reciclagem das pilhas e baterias, a destinação final por destruição térmica deverá obedecer às condições técnicas previstas na NBR 11 175 – Incineração de Resíduos Sólidos Perigosos – e aos padrões de qualidade do ar estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990.

Aos fabricantes e importadores cabe, ainda, a identificação desses produtos através da aposição nas embalagens e, quando couber, nos produtos, de símbolo que permita ao usuário distinguir as pilhas e baterias recicláveis dos demais tipos de pilhas e baterias comercializados.

Segundo a Resolução CONAMA nº 257, as pilhas e baterias que atenderem aos limites estabelecidos a partir de 1º de janeiro de 2001, poderão ser dispostas,

juntamente com os resíduos domiciliares, em aterros sanitários licenciados. Isso também é válido para as baterias íon lítio e níquel metal hidreto (baterias de celular) e baterias ou pilhas de lítio, usadas em equipamentos fotográficos, calculadora, filmadora, porque são menos danosas ao ambiente que as listadas anteriormente.

A TAB. 1 apresenta uma síntese das datas e providências tomadas pelos fabricantes e importadores de pilhas e baterias, estabelecidas pela Resolução CONAMA nº 257.

TABELA 1 - Providências tomadas pelos fabricantes e importadores de pilhas e baterias segundo a Resolução CONAMA nº 257

Data	Providência
01/01/2000	* As pilhas do tipo zinco-carbono e alcalina de manganês podiam ter até 0,025% em peso de mercúrio e cádmio e 0,4% em peso de chumbo. As pilhas do tipo miniatura e botão deveriam ter até 25 mg de mercúrio por pilha.
22/06/2000	* Deveria constar de forma visível nas matérias publicitárias e embalagens das pilhas e baterias, advertências sobre os riscos à saúde humana e ao meio ambiente. * Aposição nas embalagens de símbolo que permita ao usuário distinguir as pilhas e baterias recicláveis dos demais tipos de pilhas e baterias comercializados. * Implantação dos mecanismos operacionais para a coleta, transporte e armazenamento.
01/01/2001	* As pilhas do tipo zinco-carbono e alcalina de manganês obedecem a novos limites: 0,01% em peso de mercúrio, 0,015% em peso de cádmio e 0,2% em peso de chumbo.
22/06/2001	* Implantação dos sistemas de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final.

FONTE - DIÁRIO OFICIAL, 1999.

As pilhas e baterias no Brasil se tornaram alvo de programas de coleta seletiva, mesmo antes da aprovação da Resolução CONAMA nº 257, dado a preocupação do poder público municipal em preservar o seu meio ambiente. Na cidade do Rio de Janeiro, por exemplo, a coleta seletiva de pilhas acontece desde 6 de julho de 1998, por iniciativa da Companhia Municipal de Limpeza Urbana – Comlurb (DUART, 1998). A Associação dos Serviços Autorizados em Eletroeletrônicos do Rio de Janeiro – ASAERJ tem promovido também, mais recentemente, uma campanha na rede de serviço autorizado para conscientizar sobre os perigos que as pilhas e baterias usadas oferecem e incentivar a coleta desses produtos (SANTOS, 1999).

Em Ribeirão Preto, São Paulo, a prefeitura municipal, em 1997, com o apoio da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, instalou *containers* especiais nos postos de venda desse produtos, sendo recolhidos pela prefeitura e encaminhados para aterros de lixo industrial. Já na Riviera de São Lourenço, São Paulo, as pilhas e baterias recolhidas junto à comunidade são encapsuladas em matrizes de cimento e usadas em obras no próprio bairro, desde 1998 (GRIMBERG & BLAUTH, 1998).

Os fabricantes de pilhas e baterias no Brasil não dispõem de tecnologia própria para tratar esse tipo de lixo. Acordos têm sido feitos por algumas empresas brasileiras com empresas estrangeiras para reciclarem as suas baterias que estão sendo recolhidas nos postos de venda espalhados pelo País. Este é o caso da Motorola do Brasil, fabricante de baterias de celular, que fechou acordo com a empresa francesa Société Nouvelle D’Affinage Des Métaux – SNAM (SCHARF, 2000; MELLO, 2000, SANTOS, 1999). Já a Gradiente Telecom, embora não tenha fechado nenhuma parceria, também pretende realizar a reciclagem de suas baterias no exterior (SCHARF, 2000). No momento, a SUZAQUIM, empresa recicladora instalada em Suzano, São Paulo, consegue produzir pigmentos à base de óxidos e sais metálicos usando como matéria-prima pilhas, baterias industriais ou de celular e borras galvânicas (SCHARF, 2000).

A tendência a legislações cada vez mais restritivas e efetivas quanto à contaminantes e respectivas concentrações lançadas ao meio ambiente (LEÃO & VIEIRA, 1997), tem levado o setor industrial a se preocupar com técnicas de controle e redução dos poluentes e os problemas de contaminação ambiental por eles causados. No caso das pilhas e baterias no Brasil, a preocupação quanto ao fim de vida desses produtos ainda é bastante incipiente por parte dos fabricantes e importadores, mesmo já estando sujeitos a legislações semelhantes em suas filiais ou matrizes em outros países.

A escassez de informações por parte da população quanto à identificação dos problemas causados pelas pilhas e baterias ao meio ambiente e à saúde humana⁴,

⁴ O cádmio no organismo humano causa distúrbios gastrointestinais provocados por ingestão de alimentos ácidos ou bebidas contaminadas, e a pneumonite química (ROSENSTOCK, 1994). A

quanto aos elevados custos de descontaminação das áreas de descarte desses produtos e quanto aos dados de custo benefício associados à implantação de medidas que resguardem a integridade ambiental, permite aos fabricantes de pilhas e baterias protelarem a adoção de medidas realmente eficazes quanto à disposição de seus produtos.

Diante do acima exposto, este trabalho visa desenvolver, em escala de laboratório, um método para a reciclagem das pilhas zinco-carbono e alcalinas de manganês de forma a contribuir para o controle do lançamento de constituintes tóxicos no meio ambiente e para a atenuação dos efeitos e impactos ambientais por elas causados. Buscou-se nesse estudo, não permitir que os resíduos gerados no decorrer da reciclagem fossem capazes de causar ou agravar os problemas ambientais e que o mesmo sirva de fonte bibliográfica para futuros trabalhos. Em todas as técnicas testadas houve a preocupação, inerente a todo processo de reciclagem, quanto a bons resultados a custos compatíveis com a realidade do país, entretanto, a viabilidade econômica do processo de reciclagem em questão será discutida de forma abrangente em um trabalho posterior, não sendo, portanto, tratado nesse estudo.

1.1 OBJETIVOS

Dentro desse enfoque, o objetivo geral do presente trabalho é desenvolver um processo de tratamento para as pilhas usadas de zinco-carbono e alcalinas de manganês, de forma a contribuir com as indústrias desse setor no atendimento à Resolução CONAMA nº 257, específica para a destinação final de pilhas e baterias.

intoxicação por chumbo leva à anemia, neuropatia periférica e a alterações cognitivas em adultos e crianças. Também provoca complicações renais, hipertensão, doenças cerebro-vasculares, perda de apetite, distúrbios digestivos e cólicas abdominais. Já o manganês leva à desordem crônica do sistema nervoso central, conhecida como manganismo ou Parkinson mangânico, e causa ainda problemas respiratórios como bronquite e pneumonia (ROSENSTOCK, 1994). O mercúrio é mais tóxico do que o chumbo e afeta o sistema nervoso, gerando alterações de comportamento, perda de memória, tremor, dormência, formigamento e alterações visuais e auditivas. Os sais de zinco, particularmente o cloreto de zinco, causam irritação da pele, dos olhos e das mucosas do nariz e garganta, e dos brônquios. O sulfato de zinco produz irritações nos aparelhos digestivo e respiratório e deterioração dentária. O cromato de zinco provoca perfuração do septo nasal e dermatites. O óxido pode obstruir as glândulas sebáceas (ROSENSTOCK, 1994; PROTEÇÃO, 1994). Além disso, o zinco tem sido responsabilizado pelo surgimento de câncer nos testículos (PROTEÇÃO, 1994).

Os objetivos específicos abrangem:

- (i) dar um destino ambientalmente aceitável às pilhas zinco carbono e alcalinas de manganês, uma parcela negligenciada do lixo doméstico;
- (ii) recuperar materiais valiosos a partir deste resíduo sólido;
- (iii) gerar resíduos que possam ser depositados de forma segura;
- (iv) minimizar o volume de pilhas que chega aos aterros sanitários e a contaminação do lixo com metais pesados, resguardando, assim, o aproveitamento do lixo na fabricação de composto.

Este estudo visa, em última instância, estabelecer uma metodologia de tratamento para as pilhas zinco-carbono e alcalinas de manganês de forma a recuperar todo o material passível de reaproveitamento, com a disposição segura dos resíduos gerados e do material para o qual, até o momento, não se encontrou forma de recuperação.

1.2 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica acerca dos temas: resíduos sólidos, pilhas e baterias, pilhas zinco-carbono e alcalinas de manganês. Dentre as várias técnicas testadas e descritas no capítulo 3 – MATERIAIS E MÉTODOS – a fusão, a cristalização e a vitrificação se apresentaram como os processos viáveis para a reciclagem das pilhas em questão. Os resultados obtidos nos testes de recuperação, juntamente com uma análise dos mesmos, são apresentados no capítulo 4. No capítulo 5 tem-se as conclusões gerais do trabalho e as sugestões para o desenvolvimento de trabalhos na mesma linha de pesquisa. Finalizando, no apêndice, tem-se os princípios básicos dos processos empregados na reciclagem das pilhas zinco-carbono e alcalinas de manganês, a saber: eletrólise, eletrorefino, cristalização, solidificação em matriz de cimento e vitrificação.

Capítulo 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A primeira etapa do trabalho consistiu de uma revisão bibliográfica, visando obter familiaridade com o processo produtivo das pilhas e baterias, tentar levantar dados de mercado através de institutos de pesquisa e empresas (NIELSEN, IBGE, ABINEE, CÂMARAS DE COMÉRCIO, etc.) – para análise do mercado interno e sua segmentação por tipo de pilha, consumo per capita e consumo por região, identificar os principais problemas ambientais relacionados ao descarte desses dispositivos e, por fim, analisar as principais técnicas de recuperação dos constituintes das pilhas e baterias.

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, NBR 10 004: 1987, "resíduos sólidos são aqueles no estado sólido e semi-sólido, que resultam de atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Inclui-se nesta definição os lodos provenientes das estações de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas peculiaridades tornam inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face a melhor tecnologia disponível".

De acordo com essa norma os resíduos sólidos, em função de suas propriedades

físicas, químicas ou infecto-contagiosas, são classificados em perigosos (classe I), não-inertes (classe II) e inertes (classe III).

Os resíduos classe I – perigosos – são aqueles que requerem cuidados especiais quanto à coleta, ao acondicionamento, ao transporte e ao destino final, apresentando substancial periculosidade, real ou potencial, à saúde humana ou aos organismos vivos, e se caracterizam pela letalidade, não degradabilidade e efeitos acumulativos adversos (ROCCA, 1993).

Aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I ou III são ditos resíduos classe II – não-inertes. Eles apresentam propriedades tais como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água (NBR 10 004/87).

Já os resíduos classe III – inertes, quando amostrados e solubilizados, não têm nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor (NBR 10 004/87).

Segundo essa classificação, as pilhas e baterias, dispositivos ricos em metais pesados, são consideradas, então, resíduos sólidos perigosos e, sendo assim, não devem ser dispostos de maneira inapropriada no solo sob o perigo de apresentarem efeitos adversos ao meio ambiente.

2.2 PILHAS E BATERIAS

A pilha é uma mini-usina portátil que transforma energia química em elétrica (IPT, 1995), composta de eletrodos, eletrólitos e outros materiais que são adicionados para controlar ou conter as reações químicas dentro dela (BRENNIMAN et al., 1994). Os eletrodos são constituídos de uma variedade de metais, potencialmente perigosos, que são os metais pesados. Já os eletrólitos podem ser ácidos ou básicos, de acordo com o tipo de pilha. Além dos eletrodos e eletrólitos, materiais como latão, plástico, papel/papelão e aço são também encontrados nesses dispositivos. Os materiais dos eletrodos e eletrólitos, encontrados nas pilhas e baterias domésticas, estão listados na TAB. 2.

Os termos " pilhas " e " baterias " são empregados indistintamente (BRENNIMAN et al.,1994). A distinção técnica entre elas reside no fato de a pilha, também chamada de célula, representar a unidade elementar, ou seja, unidade mínima. Ela é constituída de um ânodo (pólo negativo) e um cátodo (pólo positivo), mergulhados no eletrólito que facilita a reação química entre os dois eletrodos (ADAMS & AMOS, 1993; BRENNIMAN et al., 1994; SLABAUGH & PARSONS, 1983). Várias pilhas ligadas em paralelo e em série, ou seja, o conjunto de células elementares, formam uma bateria.

TABELA 2 - Componentes químicos primários de pilhas domésticas

Tipo de bateria	Cátodo	Ânodo	Eletrólito
Alcalina	Dióxido de manganês	Zinco	Hidróxido de potássio e/ou de sódio
Zinco-carbono	Dióxido de manganês	Zinco	Amônia e/ou cloreto de zinco
Mercúrio	Óxido de mercúrio	Zinco	Hidróxido de potássio e/ou de sódio
Zinco-ar	Oxigênio	Zinco	Hidróxido de potássio
Prata	Óxido de prata	Zinco	Hidróxido de potássio e/ou de sódio
Lítio	Vários óxidos metálicos	Lítio	Solventes orgânicos e/ou soluções salinas
Níquel-cádmio (recarregável)	Óxido de níquel	Cádmio	Hidróxido de potássio e/ou de sódio

FONTE - ADAMS & AMOS, 1993; BRENNIMAN et al.,1994; McMICHAEL & HENDERSON, 1998.

No Brasil, ao contrário de outros países de primeiro mundo, a distinção entre pilha e bateria é feita de acordo com o emprego dado à mesma. O termo “bateria” é mais comumente empregado – exceto as baterias de celulares – para os dispositivos utilizados em uma variedade de aplicações industriais, automotivas e emergenciais – automóveis, barcos, motocicletas, equipamentos médicos especializados, equipamentos de resposta militar e de emergência. Já o termo “pilha” é empregado para os dispositivos de uso doméstico como relógios, rádios, gravadores, etc.

As pilhas têm forma, tamanho e voltagem diferentes. As formas mais comuns são as cilíndricas, retangulares, botões e moedas. Quanto ao tamanho, elas podem ser palito (AAA), pequeno (AA), médio (C) e grande (D) (ADAMS & AMOS, 1993).

Existem duas categorias de pilhas e baterias: úmidas e secas. As baterias de chumbo-ácido são as baterias úmidas mais comuns e eram inicialmente usadas somente em automóveis. Nelas, o eletrólito é um líquido. As pilhas secas são também conhecidas como não-automotivas ou baterias domésticas (FISHBEIN, 1998). O eletrólito, nesse tipo de pilha, apresenta-se na forma de pasta, gel ou outra matriz sólida (BRENNIMAN et al., 1994; MENDES & SILVA, 1994). Hoje, as pilhas secas mais populares são a de zinco-carbono e a alcalina de manganês.

Há dois tipos básicos de pilhas secas: as primárias e as secundárias. As pilhas primárias são aquelas que devem ser descartadas, uma vez descarregadas. Nesse tipo de pilha as reações químicas são irreversíveis. Nas pilhas secundárias, as reações químicas são reversíveis, possibilitando o seu recarregamento (BRENNIMAN et al., 1994, FISHBEIN, 1998). Uma fonte de energia externa deve ser repetidamente empregada para recarregar a pilha. Inicialmente, as baterias recarregáveis são mais caras que as primárias e requerem a compra de um carregador. Entretanto, cada bateria recarregável substitui centenas de baterias primárias, levando a um custo final menor (BRENNIMAN et al., 1994; FISHBEIN, 1998).

As aplicações de alguns tipos de pilhas e baterias e os seus principais componentes são apresentados na TAB. 3.

TABELA 3 - Aplicações de pilhas e baterias e seus principais componentes

Tipo	Componentes Principais	Usos
Baterias recarregáveis		
Níquel-cádmio	Níquel, cádmio, hidróxido de potássio	Aparelhos eletrônicos, eletroportáteis sem fio
Níquel metal hidreto	Níquel, vários metais raros	Computadores, telefones celulares, filmadoras
Íons de lítio	Grafite, lítio, óxido de cobalto	Computadores, telefones celulares, filmadoras
Chumbo-ácido (selada)	Chumbo, ácido sulfúrico	Luz de emergência, fontes de energia, brinquedos, vídeos, eletroportáteis
Chumbo-ácido	Chumbo, ácido sulfúrico	Partida automotiva
Alcalina de manganês	Zinco, dióxido de manganês, eletrólitos básicos	Rádios, flash luminoso, brinquedos
Zinco-ar (modelo avançado)	Zinco	Fase inicial de comercialização
Baterias primárias		
Alcalina de manganês	Zinco, dióxido de manganês, eletrólito básico	Rádios, flash luminoso, brinquedos
Zinco-Carbono	Zinco, dióxido de manganês, eletrólito ácido	Luz de flash, brinquedos, controle remoto, relógios
Lítio	Dióxido de lítio e manganês ⁵	Câmeras, bips, trancas com cartão magnético
Mercúrio	Zinco, óxido de mercúrio	Equipamentos médicos especializados, equipamentos de resposta militar e de emergência
Prata	Zinco, óxido de prata	Relógios de pulso, calculadoras, aparelhos auditivos
Zinco ar	Zinco	Aparelhos auditivos, bips

FONTE - ADAMS & AMOS, 1993; BRENNIMAN et al., 1994; MCMICHAEL & HENDERSON, 1998.

⁵ Tipos mais comumente usados.

Os componentes potencialmente perigosos – metais pesados – encontrados nas pilhas e baterias são: mercúrio, chumbo, cádmio, cobre, zinco, prata, manganês, cromo, níquel, arsênio e lítio (BRENNIMAN et al., 1994, ADAMS & AMOS, 1993). Esses elementos, além de constituírem os eletrodos, têm ainda outras funções. No que se refere às pilhas secas o mercúrio, inibidor de corrosão, é usado para cobrir o eletrodo de zinco. O chumbo contribui para as propriedades de conformação do caneco de zinco na pilha zinco-carbono, agindo também como inibidor de corrosão. Já o cádmio, além de aumentar a resistência mecânica, torna o caneco resistente à corrosão de eletrólitos comuns de pilhas secas.

2.3 PILHA ZINCO-CARBONO

As pilhas zinco-carbono são pilhas secas, do tipo primário. O primeiro protótipo da moderna pilha seca foi desenvolvido pelo engenheiro telegrafista Georges-Lionel Leclanché, em 1866. A pilha foi concebida com um eletrólito líquido de cloreto de amônio – NH_4Cl , uma barra de zinco amalgamada, eletrodo negativo, e uma mistura de 1:1 de dióxido de manganês – MnO_2 e grafite em pó, eletrodo positivo, empacotado ao redor de um bastão de grafite. Em um recipiente poroso foi colocado o eletrodo positivo e o mesmo foi mergulhado em uma jarra de vidro contendo o NH_4Cl e a barra de zinco. Ao acrescentar, em 1876, uma resina à mistura de MnO_2 e grafite, formando um bloco comprimido por pressão hidráulica e temperatura de 100°C , e remover o pote poroso, Leclanché deu um passo decisivo na conversão da pilha úmida em seca.

A primeira pilha seca foi produzida, em 1888, por Carl Gassner. Os seus constituintes químicos eram similares àqueles usados por Leclanché, com exceção do MnO_2 do cátodo, que foi substituído por hidróxido férrico – $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e algumas alterações foram feitas na estrutura física. O recipiente de vidro foi substituído por um de zinco, que funcionava também como ânodo; o eletrólito, NH_4Cl , foi imobilizado usando-se gesso e o bloco cilíndrico, mistura de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e C, foi envolto em um tecido embebido em um eletrólito composto de cloreto de zinco e cloreto de amônio,

ZnCl_2 e NH_4Cl . Com esta mudança obteve-se uma pilha inquebrável, à prova de vazamentos e com maior vida útil. Posteriormente, o gesso foi substituído pela farinha de trigo, obtendo-se, assim, a gelatinização do eletrólito. Gassner apresentou esse dispositivo em Paris, em 1900, em uma exposição internacional, como uma fonte de energia portátil (McCOMSEY & FELEGYHAZI, 1986). Desde então muitos avanços foram feitos permitindo a produção e comercialização das pilhas zinco-carbono e levando à evolução dos portáteis energizados à pilha seca.

Atualmente, as pilhas zinco-carbono são fabricadas em vários tamanhos, duas formas básicas – cilíndrica e chata – e dois sistemas – Leclanché e cloreto de zinco. O grafite foi substituído pelo negro de fumo⁶, o qual proporciona maior condutividade ao cátodo e facilita o seu manuseio devido a um maior poder de absorção, e o MnO_2 foi melhorado, eletrolítica e quimicamente.

2.3.1 TIPOS DE PILHAS

O número cada vez maior de eletroeletrônicos no mercado tem levado os fabricantes de pilhas/baterias a investirem no aperfeiçoamento da tecnologia dos seus produtos, com vista a atender à demanda dos portáteis de descargas pesadas. No caso específico das pilhas zinco-carbono, a pilha Leclanché, que utiliza como separador uma pasta de amido, encontra-se em uma fase transitória, saindo de linha e sendo substituída gradativamente pelas pilhas de cloreto de zinco que utilizam separadores de papel. Estes proporcionam um espaçamento menor entre os eletrodos, uma resistência interna mais baixa e o aumento do volume dos materiais ativos com conseqüente aumento de capacidade.

Enquanto não se observa o fim das pilhas Leclanché nas prateleiras dos supermercados, armazéns, lojas de conveniência e afins, tem-se na TAB. 4 as aplicações para esses dois tipos de pilhas.

⁶ acetylene black carbon.

TABELA 4 - Aplicações das pilhas Leclanché e cloreto de zinco

Aplicação	Pilha	
	Leclanché	Cloreto de zinco
Uso geral	<p>Descargas intermitentes taxa baixa, custo baixo. Ideal quando os custos são mais importantes que serviço superior ou desempenho.</p> <p>Ânodo: zinco</p> <p>Cátodo: dióxido de manganês natural (minério)</p> <p>Eletrólito: cloreto de amônio</p> <p>Separador: pasta de amido</p>	<p>Descargas intermitente e contínua taxa baixa, custo baixo. Preço competitivo à similar Leclanché. Vazamento baixo.</p> <p>Ânodo: zinco</p> <p>Cátodo: dióxido de manganês natural (minério).</p> <p>Eletrólito: cloreto de zinco (alguns fabricantes podem adicionar quantidades pequenas de cloreto de amônio).</p> <p>Separador: papel</p>
Serviço pesado	<p>Descargas intermitentes taxa média a pesada, custo baixo a moderado.</p> <p>Ânodo: zinco</p> <p>Cátodo: dióxido de manganês eletrolítico ou quimicamente sintético, sozinho ou com o minério natural.</p> <p>Eletrólito: cloreto de amônio e cloreto de zinco.</p> <p>Separador: pasta de amido ou um papel coberto com pasta.</p> <p>Série premium</p>	<p>Descargas intermitente e contínua taxa baixa a intermediária, custo baixo a moderado.</p> <p>Vazamento baixo.</p> <p>Ânodo: zinco</p> <p>Cátodo: dióxido de manganês natural (minério) e dióxido de manganês eletrolítico.</p> <p>Eletrólito: cloreto de zinco (alguns fabricantes podem adicionar quantidades pequenas de cloreto de amônio).</p> <p>Separador: papel coberto com plástico ou amido modificado.</p>
Serviço extra/ super pesado	—	<p>Descarga intermitente pesada e contínua média e pesada, custo mais alto que os outros tipos cloreto de zinco. Bom desempenho a custos mais altos.</p> <p>Vazamento reduzido.</p> <p>Ânodo: zinco</p> <p>Cátodo: dióxido de manganês eletrolítico (EMD).</p> <p>Eletrólito: cloreto de zinco (alguns fabricantes podem adicionar quantidades pequenas de cloreto de amônio < 1% peso cátodo).</p> <p>Separador: papel coberto com plástico ou amido modificado.</p> <p>Série premium</p>

FONTE - McCOMSEY & FELEGYHAZI, 1986.

2.3.2 CONSTRUÇÃO

Como dito anteriormente, as pilhas zinco-carbono são fabricadas em vários tamanhos e duas formas básicas: cilíndrica e chata. Os componentes químicos são similares em ambas as formas.

2.3.2.1 PILHA CILÍNDRICA

As pilhas zinco-carbono cilíndricas são constituídas de um ânodo de zinco – pólo negativo – em forma de copo, uma mistura de MnO_2 e negro de fumo molhada com eletrólito como cátodo – pólo positivo – e um eletrólito composto de NH_4Cl e/ou ZnCl_2 . O eletrólito é misturado ao MnO_2 e negro de fumo formando uma pasta que é depositada no caneco de zinco, sob pressão, formando uma bobina que abriga no centro um bastão de carbono poroso. A separação do ânodo e cátodo é feita por uma pasta de amido ou papel *kraft* absorvente, coberto com polímero ou amido, de acordo com o sistema da pilha. Esse separador é sempre molhado com o eletrólito de forma a proporcionar a transferência de íons entre os dois eletrodos. Para evitar o vazamento do eletrólito e por razões estéticas é feito um acabamento final cobrindo a pilha com latão, papelão ou jaquetas de papel plastificadas.

As formulações de eletrólitos para pilhas Leclanché são mostradas na TAB. 5.

TABELA 5 - Formulações de eletrólitos para pilhas Leclanché

Constituintes	%, peso
Eletrólito I	
NH_4Cl	26,0
ZnCl_2	8,8
H_2O	65,2
Inibidor corrosão do Zn	0,25 - 1,0
Eletrólito II	
ZnCl_2	15 - 40
H_2O	60 - 85
Inibidor corrosão do Zn	0,02 - 1,0

FONTE - FRANZESE & BHARUCHA, 1984; McCOMSEY & FELEGYHAZI, 1994.

Na FIG. 1 pode-se observar a seção transversal de uma pilha cilíndrica Leclanché.

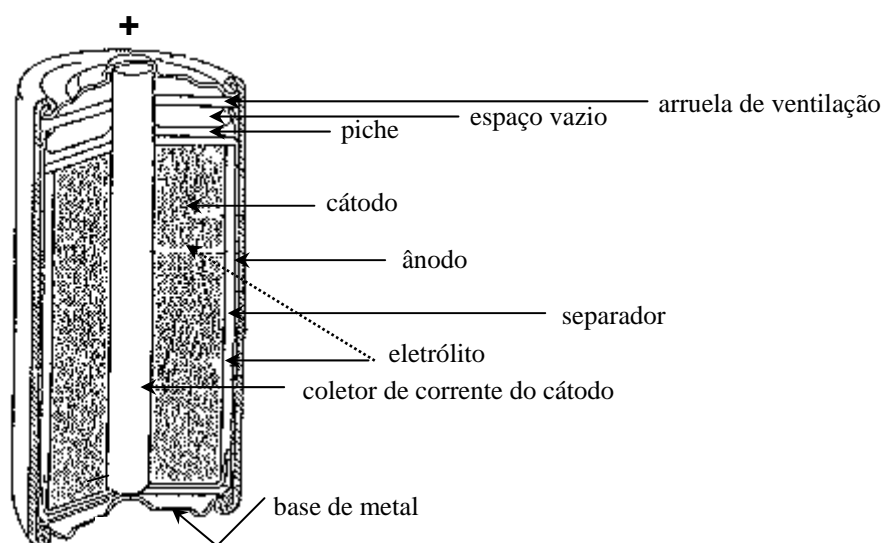


FIGURA 1 - Seção transversal da pilha cilíndrica Leclanché
FONTE - FRANZESE & BHARUCHA, 1984.

A construção da pilha cilíndrica cloreto de zinco difere da Leclanché na válvula de escape. O bastão de carbono, na pilha cloreto de zinco, é selado com cera para impedir a entrada de ar, necessária para o tipo Leclanché. Isso impede a secagem total da pilha e limita a entrada de oxigênio quando da sua estocagem. O gás hidrogênio, decorrente da corrosão do zinco, é igualmente eliminado de forma segura (McCOMSEY & FELEGYHAZI, 1986).

A seção transversal de uma pilha cilíndrica cloreto de zinco pode ser vista na FIG. 2.

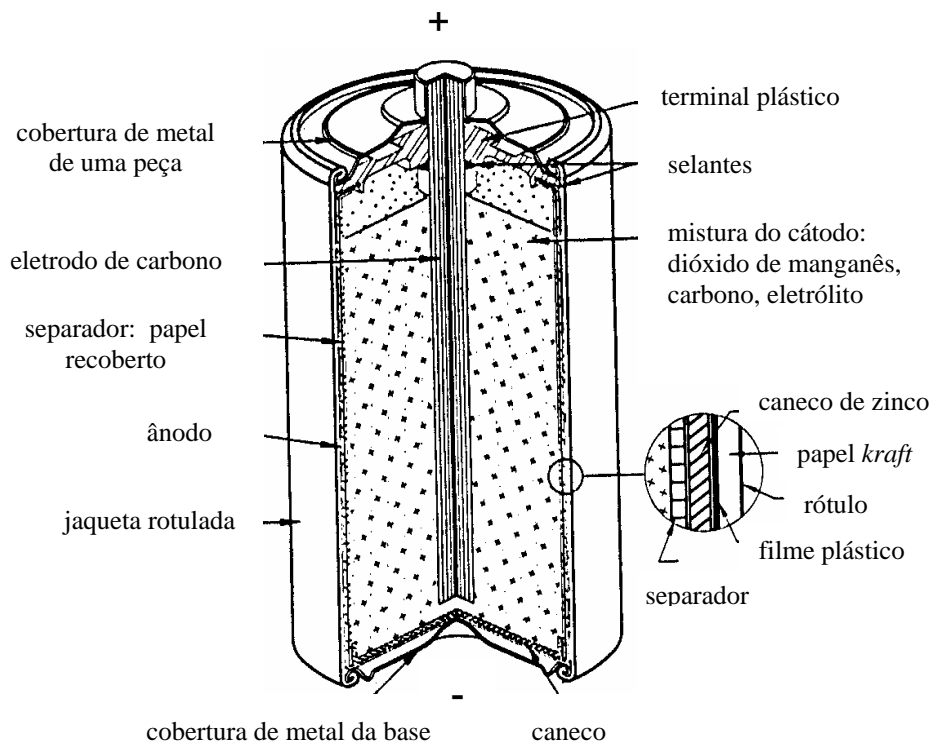


FIGURA 2 - Seção transversal da pilha cilíndrica cloreto de zinco
FONTE - McCOMSEY & FELEGYHAZI, 1994.

2.3.2.2 PILHA CHATA

As pilhas chatas são aquelas usadas na produção das baterias chatas de 9V, disponíveis no mercado. Segundo McCOMSEY & FELEGYHAZI (1986) e FRANZESE & BHARUCHA (1984), nessas pilhas um eletrodo duplo é feito cobrindo-se uma placa de zinco com tinta condutiva, constituída de carbono. Na construção de uma bateria, o zinco de uma pilha está em contato com o carbono da próxima pilha. Esse recobrimento proporciona contato elétrico ao ânodo de zinco, isolamento do cátodo da próxima pilha, além de exercer ainda a função de coletor do cátodo – a mesma desempenhada pelo bastão de carbono nas pilhas cilíndricas.

Cola adesiva é colocada sobre a superfície pintada do ânodo para unir e selar essa superfície diretamente a uma tira de vinil, encapsulando a célula. Vários fabricantes têm substituído a tinta condutiva e a cola adesiva por um filme condutivo laminado de poliisobutileno, que melhor adere ao vinil, porém, ele ocupa mais espaço. Não existe câmara de expansão e bastão de carbono nessas pilhas.

A FIG. 3 mostra a seção transversal de uma pilha chata.

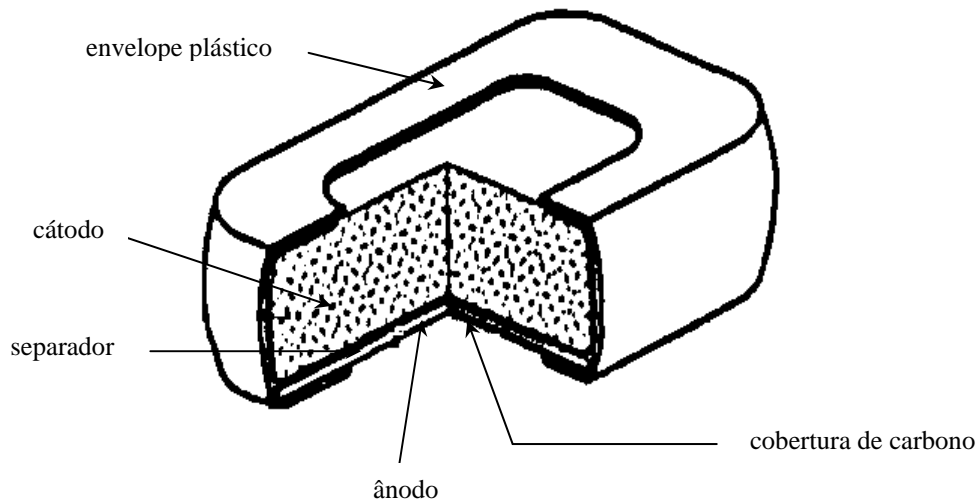


FIGURA 3 - Seção transversal da pilha chata Leclanché
FONTE - McCOMSEY & FELEGYHAZI, 1994.

As pilhas chatas possuem uma densidade de corrente maior devido ao maior espaço para a mistura catódica, proporcionado pelo projeto da pilha, a forma de empacotamento e ao menor número de contatos elétricos. A densidade de energia volumétrica de uma bateria constituída de pilhas chatas é, aproximadamente, o dobro daquela resultante da reunião de pilhas cilíndricas.

Uma tira de metal é usada para estabelecer o contato da base do conjunto de pilhas aos terminais da bateria. Todo o conjunto é encapsulado em cera ou em plástico.

O conjunto de pilhas chatas, bateria, é mostrado na FIG. 4.

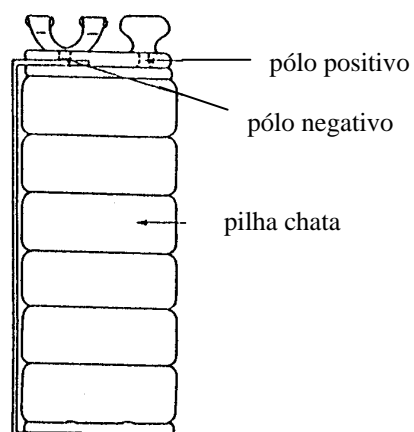


FIGURA 4 - Bateria constituída de pilhas chatas Leclanché
FONTE - FRANZESE & BHARUCHA, 1984.

2.3.3 MATÉRIAS-PRIMAS

As características e propriedades das matérias-primas utilizadas na fabricação das pilhas zinco-carbono e alcalinas de manganês podem ser vistas na TAB. 6.

TABELA 6 - Constituintes das pilhas zinco-carbono e alcalina de manganês e suas características

Matéria-prima	Pilha	
	Zinco-carbono	Alcalina de manganês
Zinco	<p>Pureza: 99,99%</p> <p>Forma do ânodo: caneco</p> <p>Forma de produção do caneco: estampagem profunda e extrusão por impacto.</p> <p>Aditivos:</p> <ul style="list-style-type: none"> * 0,03 - 0,06% Cd: aumenta a resistência mecânica e a resistência à corrosão * 0,2 - 0,4% Pb: resistência a corrosão. Enquanto insolúvel na liga de zinco, contribui para as propriedades de conformação do caneco, mas muito chumbo amolece o zinco. <p>Impurezas:</p> <p>Cu, Fe, Ni e Co: provocam a corrosão do zinco em baterias eletrolíticas. O Fe na liga torna o zinco mais duro e difícil de ser trabalhado.</p> <p>Sn, As, Sb, Mg: fazem o zinco quebradiço.</p>	<p>Pureza: 99,85 - 99,90%</p> <p>Forma do ânodo: pó</p> <p>Forma de produção do pó: eletrodeposição, destilação térmica</p> <p>Aditivos:</p> <ul style="list-style-type: none"> * 0,04 - 0,06% Pb: resistência à corrosão * ZnO: inibidor de corrosão, formador de pasta e proteção à sobrecarga * In, Bi e Al: inibidores de gás, melhoram a distribuição do Hg <p>Tamanho das partículas: 0,0075 - 0,8 mm</p> <p>Área superficial dos grãos: 0,2 - 0,4 m²/g</p> <p>Tipos de ânodo:</p> <ul style="list-style-type: none"> * Ânodo geleificado: zinco em pó é misturado ao eletrólito. Contém 0,76 g de Zn, 0,07 g de Hg no metal, 0,06 g de amido ou derivados celulósicos, poliacrílicos ou copolímeros de anidrido etileno maleico e o restante é solução de KOH. Não é suficientemente condutivo, até 30% V é zinco metálico. * Ânodo de zinco poroso: produzido pela compressão fria do pó de zinco molhado com mercúrio. Material de enchimento, removido facilmente mais tarde, (ex. NH₄Cl), e ligantes plásticos são também usados na produção de eletrodos de zinco porosos.
Dióxido de manganês	<p>Tipos:</p> <ul style="list-style-type: none"> * Dióxido de manganês natural (NMD): estrutura cristalina alfa e beta * Dióxido de manganês ativado (AMD) * Dióxido de manganês sintetizado quimicamente (CMD): estrutura cristalina delta * Dióxido de manganês eletrolítico (EMD): capacidade da pilha mais alta, usado em aplicações industriais, é o mais caro. Polarização reduzida quando comparado ao CMD e NMD 	<p>Apenas o EMD é usado</p>

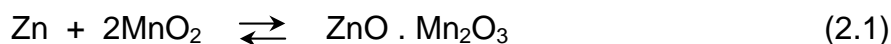
Eletrólito	Mistura de NH_4Cl e ZnCl_2	KOH altamente condutivo
Carbono preto ou pó de carbono (PC) (grafite ou negro de fumo)	<p>Grafite: ideal para drenagens contínuas ou correntes de alta intensidade</p> <p>Negro de fumo: ideal para serviços intermitentes</p> <p>Quimicamente inerte</p> <p>Propriedades:</p> <ul style="list-style-type: none"> * Melhora a condutividade do MnO_2 * Conserva o eletrólito na mistura * Promove a compressibilidade e a elasticidade da mistura preta. <p>Proporção MnO_2 e PC: 1:1 a 11:1</p>	<p>Grafite sinteticamente puro</p> <p>Baixo nível de impurezas</p>
Inibidor de corrosão	<p>Hg ou HgCl amalgamado com o zinco</p> <p>Cd e Pb estão presentes na liga de zinco</p> <p>Cromato ou dicromato de potássio formam um filme óxido no zinco protegendo-o por passivação</p> <p>Compostos orgânicos de superfície ativa</p> <p>Introduzidos na pilha através do eletrólito ou do separador</p>	ZnO amalgamado com o zinco
Coletor do cátodo	<p>Bastão de carbono</p> <p>Propriedades:</p> <ul style="list-style-type: none"> * Coletor de corrente * Canal de escape dos gases H_2 e CO_2 em pilhas com selo de piche * Resistência elétrica muito baixa * Produzido pela compressão de grafite e ligante, formado por extrusão e queima * Porosidade controlada para permitir o escape dos gases 	<p>Copo de aço niquelado</p> <p>Propriedades:</p> <ul style="list-style-type: none"> * Permite o contato elétrico dos materiais internos que geram energia * Confere sustentação * Alta qualidade
Coletor do ânodo	—	Pino de latão

Separador	<p>Pilhas Leclanché: pasta gelatinizada Pilha cloreto de zinco: papel coberto com cereal ou agente gelatinizante, em um ou ambos os lados Propriedades: * Separa fisicamente e isola eletricamente o pólo + do - * Permite a condução iônica</p>	<p>Formas fibrosas de celulose regenerada, polímeros de vinil, poliolefinas ou combinações deles Propriedades: * Ionicamente condutivo mas, eletronicamente isolante * Quimicamente inerte em concentrações alcalis sob condições de oxidação e redução * Forte, flexível e uniforme * Livre de impurezas e com alto poder de absorção</p>
Selo	<p>Piche, cera, resina ou plástico (polietileno ou polipropileno) Pilha Leclanché: material termoplástico recoberto por piche Leclanché premium e maioria das pilhas cloreto de zinco: selo plástico moldado por injeção Propriedades: * Previne a evaporação da mistura * Torna a pilha portátil * Previne a corrosão decorrente do ingresso de O₂</p>	<p>Material plástico (<i>nylon</i> ou polipropileno) combinado com algumas partes de metal, inclusive o coletor do ânodo</p>
Jaqueta	<p>Metal, papel, plástico, filmes poliméricos, papelão simples, folha metálica (sozinhos ou combinados) Propriedades: * Proporciona força (confere sustentação), proteção e previne vazamentos * Isolamento elétrico * Local para rótulo do fabricante</p>	<p>Aço litografado Aço estanhado</p>
Contatos elétricos	<p>Terminais de aço galvanizado brilhante ou latão Propriedades: * Ajuda a condutividade * Evita a exposição do zinco * Melhora a aparência da pilha</p>	<p>Peças de níquel ou estanho laminado Propriedades: * Resistentes à corrosão * Acabamento</p>

FONTE - FRANZESE & BHARUCHA, 1984; MCCOMSEY & FELEGYHAZI, 1994.

2.3.4 QUÍMICA

Há controvérsias em relação aos detalhes das reações químicas que ocorrem nos eletrodos das pilhas zinco-carbono. A reação simplificada mais divulgada é:



A eficiência da reação química depende de fatores como: concentração do eletrólito, geometria da célula, temperatura e intensidade da descarga, taxa de difusão e tipo de dióxido de manganês usado. Segundo McCOMSEY & FELEGYHAZI (1994), uma descrição mais compreensiva das reações que acontecem nas pilhas zinco-carbono é a seguinte:

1) Pilhas com cloreto de amônio como eletrólito principal

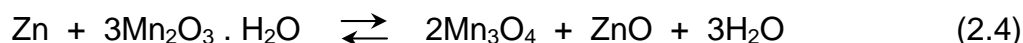
Descargas leves



Descargas pesadas



Descargas prolongadas

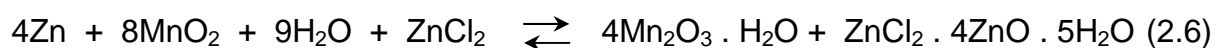


2) Pilhas com cloreto de zinco como eletrólito principal

Descargas leves ou pesadas



ou



Descargas prolongadas**2.4 PILHA ALCALINA DE MANGANÊS**

Segundo SCARR e HUNTER (1994), as pilhas alcalinas de manganês têm evoluído para uma posição dominante no mercado de baterias portáteis. Elas têm maior capacidade e uma vantagem sobre as pilhas zinco-carbono nas taxas de descarga baixa e serviço intermitente. Entretanto, seu desempenho se sobressai nas taxas de descarga alta e serviço contínuo, superando a sua concorrente em 5 vezes ou mais (KORDESCH, 1984).

A primeira pilha alcalina comercial foi produzida em 1950 (KORDESCH, 1984). O cátodo da pilha era constituído de MnO_2 e grafite em forma de *pellet*, o eletrólito foi KOH ou NaOH embebido em um separador absorvente e um ânodo de grande área superficial.

As vantagens e desvantagens das pilhas zinco-carbono e alcalina de manganês são mostradas na TAB. 7.

TABELA 7 - Vantagens e desvantagens das pilhas zinco-carbono e alcalinas de manganês

Vantagens	Desvantagens
Pilha Leclanché	
Custo baixo	Baixa densidade de corrente
Custo por Wh baixo	Desempenho fraco a baixas temperaturas
Grande variedade de formas, tamanhos, voltagens e capacidades	Resistência ruim a vazamentos em condições abusivas
Diversidade de formulações	Eficiência baixa em drenagens de corrente alta
Ampla distribuição e disponibilidade	Curta vida de prateleira
Tradição de confiabilidade	Quedas constantes de voltagem com descarga
Pilha cloreto de zinco	
Densidade de corrente mais alta que a Leclanché	Intensa formação de gases
Melhor serviço a baixas temperaturas	Sistema de selagem deve ser muito bom devido à elevada sensibilidade ao oxigênio
Boa resistência a vazamentos	—
Eficiência alta com descarga pesada	—
Pilha alcalina de manganês	
Densidade de corrente mais alta	Custo inicial mais alto que a pilha de Leclanché
Bom desempenho para descargas intermitente e contínua, taxa baixa a alta, temperatura ambiente a baixas temperaturas	Custos de operação ligeiramente mais altos
Boa vida de prateleira	—
Boa resistência a vazamentos	—
Resistência interna mais baixa	—
Eficiente quando usada continuamente	—
Boa resistência ao choque	—
Taxa de produção de gases baixa	—

FONTE - FRANZESE & BHARUCHA, 1984; KORDESCH, 1984; McCOMSEY & FELEGYHAZI, 1994; SCARR & HUNTER, 1994.

2.4.1 CONSTRUÇÃO

As pilhas alcalinas de manganês estão disponíveis no mercado nas formas cilíndricas e miniatura – botão.

2.4.1.1 PILHA CILÍNDRICA

A construção das pilhas cilíndricas alcalinas de manganês difere da zinco-carbono em vários aspectos. O dióxido de manganês usado é o eletrolítico, o ânodo de zinco é formado de zinco em pó, resultando em uma grande área superficial, e o eletrólito é o hidróxido de potássio altamente condutivo, o qual leva a uma resistência interna mais baixa. O caneco, feito de aço macio, funciona como o coletor de corrente do cátodo e recipiente. Nessas pilhas o caneco não é um material ativo na descarga da pilha, ele funciona apenas como um recipiente inerte, o qual permite o contato elétrico dos materiais contidos no seu interior para a produção de energia.

A composição típica do ânodo das pilhas alcalinas é mostrada na TAB. 8.

TABELA 8 - Composição típica do ânodo das pilhas alcalinas

Componente	%	Função
Zinco em pó	55 - 70	Reagente, condutor elétrico
35 - 52% KOH aquoso	25 - 35	Reagente, condutor iônico
Agente gelatinizante	0,4 - 2	Distribuição e imobilização do eletrólito, processabilidade da mistura
Opcionais		
ZnO	0 - 2	Inibidor da formação de gás no eletrodo, inibidor de corrosão, agente de laminação do zinco, proteção à sobrecarga
Inibidor	0 - 0,05	Inibidor da formação de gás no eletrodo
Mercúrio	0 - 4	Inibidor da formação de gás no eletrodo, condutor eletrônico, acelerador de descarga e processabilidade da mistura

FONTE - SCARR & HUNTER, 1986.

O cátodo, uma mistura de MnO_2 eletrolítico, grafite ou negro de fumo e outros aditivos, é comprimido no interior do caneco. O cátodo tem forma de cilindro oco ou pode ser moldado externamente na forma de anéis e então empurrado para dentro do caneco (SCARR & HUNTER, 1986). Revestindo internamente o cilindro oco encontram-se camadas de separador, altamente absorvente e quimicamente inerte (KORDESCH, 1984). O interior do cilindro é preenchido com uma mistura de zinco, em pó ou granular, amalgamada, eletrólito e outros aditivos formando o ânodo. Mergulhado no ânodo encontra-se inserido um coletor de metal que faz conexão com o terminal negativo através de um selo plástico de *nylon* ou polipropileno. O topo e a base da pilha são cobertas com uma placa de aço. Uma jaqueta de metal ou plástico dá o acabamento final. Entre o caneco de aço e a jaqueta externa encontra-se uma proteção isolante. A cobertura final do caneco da pilha tem as funções decorativa e resistência à corrosão.

A composição típica do cátodo das pilhas alcalinas é mostrada na TAB. 9.

TABELA 9 - Composição típica do cátodo das pilhas alcalinas

Componente	%	Função
Dióxido de manganês	79 - 85	Reagente
Carbono	7 - 10	Condutor eletrônico
35 - 52% KOH aquoso	7 - 10	Reagente, condutor iônico
Opcional		
Agente ligante	0 - 1	Integrante do cátodo

FONTE - SCARR & HUNTER, 1986.

Na FIG. 5 pode-se observar a seção transversal de uma pilha alcalina cilíndrica.

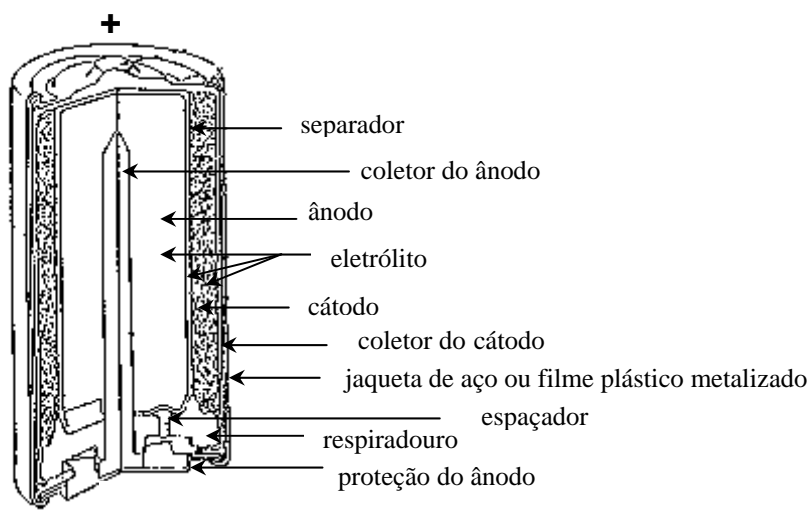


FIGURA 5 - Seção transversal de uma pilha alcalina de manganês
 FONTE - KORDESCH, 1984.

2.4.1.2 PILHA MINIATURA OU BOTÃO

Nessas pilhas um caneco de aço macio, laminado em ambos os lados com níquel, serve de base para o cátodo em forma de *pellet*. O zinco em pó, na forma de gel ou *pellet* de zinco poroso, encontra-se em outro caneco formando o topo da pilha. Contatando os dois canecos, através do topo, existem um ou mais discos circulares de separador entre eles. Para prevenir vazamentos, um selo plástico é colocado nas laterais dos dois copos.

Na FIG. 6 pode-se observar a seção transversal de uma pilha miniatura alcalina.

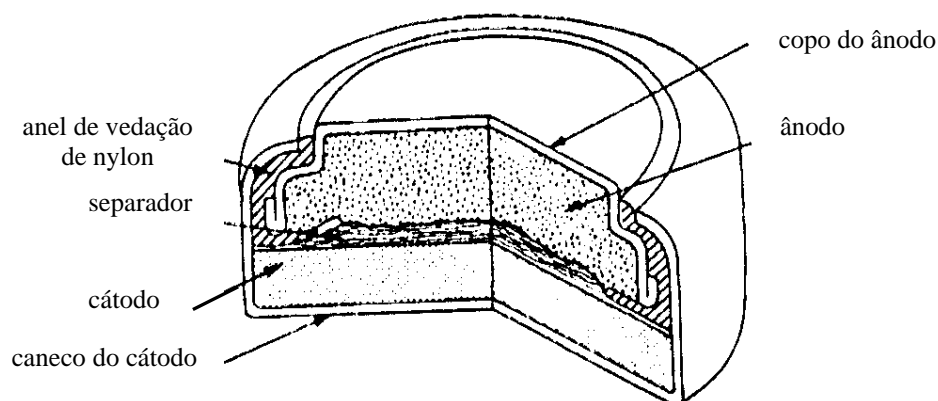


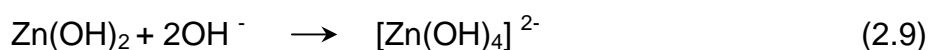
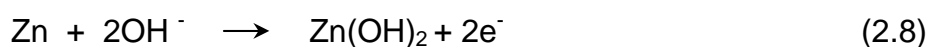
FIGURA 6 - Seção transversal da pilha miniatura alcalina
 FONTE - SCARR & HUNTER, 1986.

As características e propriedades das matérias-primas utilizadas na fabricação das pilhas zinco-carbono e alcalinas de manganês podem ser vistas na TAB. 6.

2.4.2 QUÍMICA

Os mecanismos de reação simplificada nas pilhas alcalinas de manganês, baseada em uma semi-reação de redução para o MnO_2 , são:

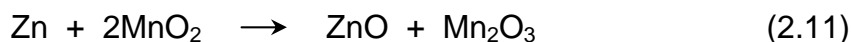
Ânodo



Cátodo



Reação média



O zinco é termodinamicamente instável em contato com soluções alcalinas, gerando hidrogênio. Quando amalgamado o seu comportamento muda completamente, sendo os efeitos prejudiciais dos metais pesados contidos como impurezas reduzidas fortemente.

Os princípios básicos dos processos empregados na reciclagem das pilhas zinco-carbono e alcalinas de manganês, na seqüência em que foram tratados no Capítulo 3, são descritos de forma sucinta no Apêndice, sendo relatado a seguir, os procedimentos experimentais.

Capítulo 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Para a execução da fase experimental da pesquisa houve a necessidade da eleição de um tipo de pilha para a coleta de dados. O critério utilizado para a escolha da pilha foi, prioritariamente, a inexistência de processo de reciclagem e a sua participação no mercado nacional. Assim, além da pilha zinco-carbono foi escolhida também a pilha alcalina de manganês, por possuírem elementos químicos comuns na sua constituição.

Para se conseguir o material necessário à realização do experimento, foi implantada na Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais a coleta seletiva de pilhas e baterias. Dois coletores específicos e identificados foram colocados no saguão de entrada dos prédios Arthur da Costa Guimarães – AG e Álvaro da Silveira – AS, em locais de fácil acesso e visibilidade e de grande fluxo de pessoas (FIG. 7 e 8).



FIGURA 7 - Cartaz da coleta seletiva de pilhas e baterias

Essa coleta foi realizada em duas etapas, dada a identificação do despreparo do povo brasileiro em participar de tais campanhas, mesmo ocorrendo dentro de universidades.



FIGURA 8 - Coletor de pilhas e baterias da 1ª etapa

Na 1ª etapa (FIG. 9) pôde-se observar um número elevado de resíduos sólidos, diferentes de pilhas e baterias, em todo o período da coleta. Resíduos tais como papéis de bala, embalagens de iogurte, copos descartáveis, pontas de cigarro, papéis rasgados e amassados foram encontrados nos oito meses de coleta.



FIGURA 9 - Alguns dos resíduos encontrados na 1ª etapa da coleta seletiva

Para dar início à 2ª etapa da coleta seletiva de pilhas e baterias, uma carta via *e-mail* foi enviada a todos os alunos e professores, usuários do Centro de Cálculo Eletrônico da Escola de Engenharia – CCE/EE, fazendo-se um apelo à colaboração de todos no sentido de colocar nos coletores apenas pilhas e baterias.

O coletor teve a sua cor alterada de verde-amarelo para azul-amarelo e a tampa foi dotada de um puxador (FIG. 10), sendo os locais de coleta os mesmos da coleta anterior, a saber: saguão de entrada dos prédios AG e AS.



FIGURA 10 - Segunda etapa da coleta seletiva de pilhas e baterias

Com o apelo feito na 2ª etapa, resíduos estranhos à coleta foram poucas vezes encontrados (FIG. 11).

A separação das pilhas e baterias obtidas na fase de coleta foi feita através de procedimento manual. Os vários tipos recolhidos foram separados em recipientes distintos, sendo as baterias de celular encaminhadas para os postos de coleta instalados pela cidade. Já as baterias de lítio, de mercúrio e prata, em menor quantidade, encontram-se no laboratório à espera de um destino adequado.



FIGURA 11 - Pilhas e baterias da 2ª etapa da coleta seletiva

Para se proceder à caracterização do material utilizado na confecção das pilhas selecionadas, fez-se a abertura manual das mesmas utilizando alicate e chave de fenda.

As várias partes das pilhas zinco-carbono e alcalina de manganês foram separadas e identificadas, podendo-se observar, na FIG. 12, bastões de carbono, caneco de zinco, latão em disco e folha, dióxido de manganês, papelão, piche e plástico usados na fabricação das pilhas zinco-carbono.



FIGURA 12 - Partes que compõem a pilha zinco-carbono

As várias partes da pilha alcalina de manganês são mostradas na FIG. 13. Nela pode-se observar o dióxido de manganês, o caneco de aço, os discos de plástico e de metal, o prego de latão, o separador, a pasta composta de zinco, hidróxido de potássio e/ou hidróxido de sódio e água, o rótulo e o isolante plástico.



FIGURA 13 - Partes que compõem a pilha alcalina de manganês

A disposição do cátodo e ânodo no interior da pilha alcalina de manganês é mostrada na FIG. 14.



FIGURA 14 - Disposição do cátodo e ânodo no interior da pilha alcalina de manganês

As metodologias específicas adotadas para a recuperação do zinco das pilhas zinco-carbono e alcalina de manganês, bem como o tratamento dado ao dióxido de manganês resultante da lixiviação, são descritas a seguir. As análises quantitativas e qualitativas da matéria-prima e dos produtos deverão ser objeto de estudos posteriores uma vez que o enfoque desse trabalho é o desenvolvimento de procedimentos para a reciclagem das pilhas em questão.

3.1 PILHA ZINCO-CARBONO

Para se proceder à recuperação do zinco neste tipo de pilha foram empregados quatro métodos específicos, dado à presença de zinco não só no caneco – ânodo – como também, misturado ao dióxido de manganês – cátodo – na forma de óxido e cloreto de zinco (McCOMSEY & FELEGYHAZI, 1991).

Para a recuperação do zinco presente no cátodo da pilha foi usado, inicialmente, a eletrólise, optando-se depois pela cristalização. Já o eletrorefino e a fusão foram empregados para a obtenção do zinco usado no ânodo.

O fluxograma de todos processos empregados na reciclagem das pilhas zinco - carbono pode ser visto na FIG. 15.

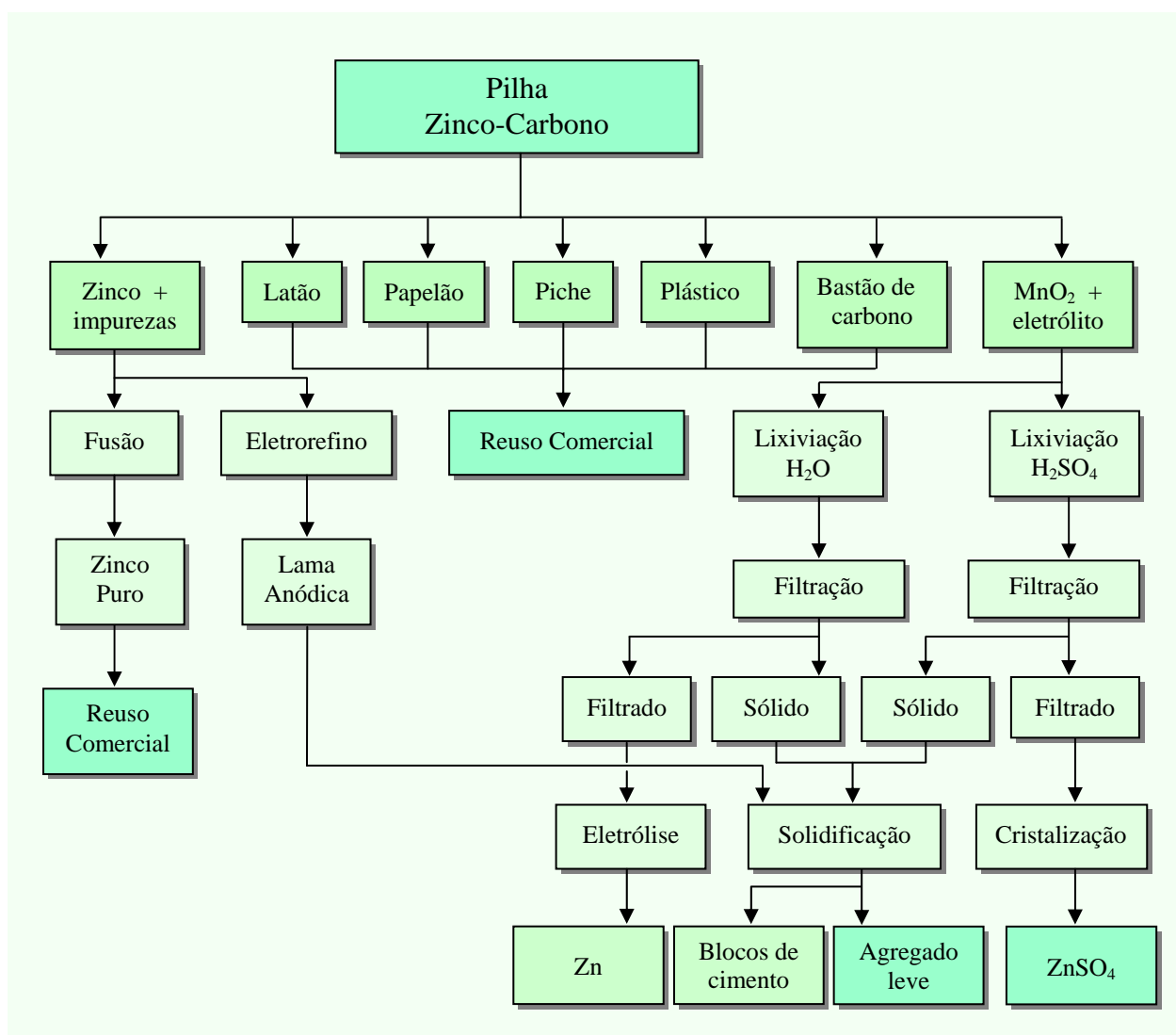


FIGURA 15 - Fluxograma da sequência de tentativas para a reciclagem da pilha zinco-carbono

ZINCO DECORRENTE DO CÁTODO

O zinco misturado ao dióxido de manganês na forma de óxido e cloreto de zinco (McCOMSEY & FELEGYHAZI, 1991) deve ser primeiramente lixiviado, para então se empregar a eletrólise ou a cristalização.

3.1.1 LIXIVIAÇÃO

A lixiviação da polpa da pilha zinco-carbono (dióxido de manganês + carbono em pó + cloreto de zinco + cloreto de amônio + óxido de zinco + mercúrio + cádmio + chumbo + ...) foi necessária para se solubilizar o zinco aí existente, permitindo-se, assim, a sua recuperação através da eletrólise e, posteriormente, através da cristalização.

A solução a ser empregada na eletrólise como eletrólito foi feita a partir da solubilização dessa polpa em água deionizada. Já para a cristalização, a lixiviação do material foi feita com uma solução de H_2SO_4 1:50, constituída de uma parte de ácido sulfúrico e 50 partes de água.

Os dois procedimentos são relatados a seguir.

3.1.1.1 SOLUBILIZAÇÃO EM ÁGUA

Toma-se aproximadamente 46 g da polpa da pilha zinco-carbono e faz-se a sua homogeneização usando gral e pistilo. O material homogeneizado é colocado em um béquer de 250 mL acrescentando-se, então, 150 mL de água deionizada.

Deixa-se a mistura em repouso por algum tempo, em média 2 h, misturando-a vez por outra, com um bastão de vidro, para permitir o total contato do sólido com a água. Após esse repouso, para acelerar a solubilização do zinco na água, faz-se o aquecimento da mistura em uma chapa aquecedora, por 30 min, a uma temperatura de 90°C, para evitar a ebulição do material com conseqüente perda de material. A mistura é deixada mais uma vez em repouso, até atingir a temperatura ambiente. Com o término do repouso, a mistura é filtrada empregando-se papel de filtro WHATMANN número 40 e velocidade de filtração média.

Fez-se necessária a substituição desse filtro por outro de maior porosidade devido ao longo tempo para a filtração do material. O filtro de marca MELITTA – usado para coar café – foi empregado, sendo utilizados dois filtros como reforço, um colocado dentro do outro.

O filtrado é novamente aquecido a uma temperatura de 90°C para evaporar a solução. Terminada essa fase, deixa-se o filtrado resfriar até a temperatura ambiente.

A montagem feita para a filtração da mistura pode ser vista na FIG. 16.



FIGURA 16 - Filtração da mistura água mais polpa da pilha zinco-carbono

3.1.1.2 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA

Neste processo emprega-se 365 g da polpa da pilha zinco-carbono, 500 mL de H_2SO_4 1:50, gral e pistilo, 1 béquer de 2 000 L, 1 béquer 250 mL, 1 funil de vidro, 2 filtros de papel MELITTA, 1 bastão de vidro e chapa aquecedora.

Promove-se a homogeneização da polpa empregando-se gral e pistilo. Em seguida, faz-se a sua transferência para o béquer de 2 000 L acrescentando-se H_2SO_4 1:50. Deixa-se a mistura em repouso por 2 h, mexendo-a de vez em quando,

com o bastão de vidro, para permitir também o perfeito contato do sólido com o líquido. Para acelerar a solubilização do zinco no ácido sulfúrico, após o repouso, faz-se o aquecimento da mistura a uma temperatura de 90°C, por 30 min. A mistura é deixada mais uma vez em repouso, até atingir a temperatura ambiente e, então, filtrada e guardada.

3.1.2 ELETRÓLISE

O material empregado na eletrólise foi um estabilizador de corrente DELTA, eletrodo de carbono – bastão de carbono da própria pilha, eletrodo de zinco – obtido do caneco da pilha, 100 mL do filtrado resultante da lixiviação com água e 1 béquer 250 mL.

O eletrodo de carbono é usado como cátodo e o eletrodo de zinco como ânodo. Como eletrólito utiliza-se o filtrado resultante da solubilização com água. A voltagem empregada nos experimentos é de 15 V e a corrente 0,2 A, em um período de 90 min. A distância entre as placas é de 2 cm.

A massa de zinco recuperada através da eletrólise é obtida pela diferença de peso do cátodo.

Na FIG. 17 é vista a cuba eletrolítica e o zinco recuperado após experimento.

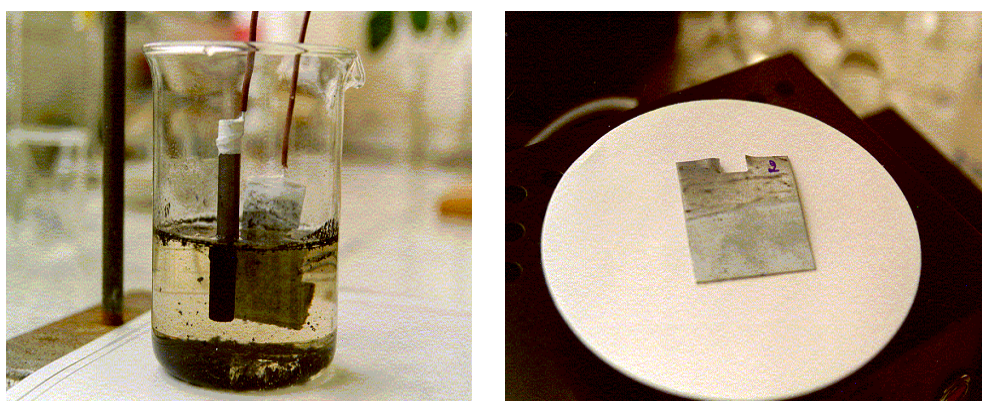


FIGURA 17 - Detalhe do banho eletrolítico e eletrodo com zinco recuperado

3.1.3 CRISTALIZAÇÃO

Neste processo empregou-se 200 mL do filtrado resultante da lixiviação com H_2SO_4 1:50, 1 béquer 250 mL e chapa aquecedora.

O volume do filtrado é reduzido de 200 mL para 50 mL mantendo-se a solução a 80°C. Em seguida, o filtrado é deixado em repouso para formação dos cristais.

Após a formação dos cristais faz-se a identificação do zinco. Para isso alguns cristais são colocados em um tubo de ensaio e água é acrescentada até completa dissolução dos mesmos. Amônia, gota a gota, é adicionada até formação de um precipitado branco – indicativo da presença do zinco. Observando-se o precipitado, mais algumas gotas de amônia são acrescentadas até se observar o completo desaparecimento do precipitado.

As amostras obtidas na cristalização foram observadas em microscópio eletrônico de varredura.

ZINCO PROVENIENTE DO ÂNODO

Para se recuperar o zinco do caneco das pilhas zinco-carbono foi realizado o eletrorefino e a fusão.

3.1.4 ELETROREFINO

A célula de refino foi montada utilizando-se como ânodo uma placa feita do caneco de zinco, com área de 19,3 cm², espessura de 0,442 ± 0,109 mm e de massa conhecida. Como cátodo é usado também uma placa feita do caneco de zinco, de mesma área e espessura, limpa – o resíduo é retirado com o auxílio de uma lixa de granulometria 300. A massa do cátodo é determinada antes de se iniciar o experimento. Como eletrólito utiliza-se uma solução 2 g/L de sulfato de zinco heptahidratado em ácido sulfúrico 1:50 depositada em um béquer de 250 mL.

A distância entre os eletrodos é de 1,5 cm. Usando-se um estabilizador de corrente ELEKTRA é empregada uma corrente de 0,1 A e uma voltagem inicial de 0,5 V, por 2h30min. À medida que o zinco purificado vai se depositando sobre o cátodo a voltagem reduz para 0,3 V.

O esquema da célula de eletrorefino do zinco é visto na FIG. 18.

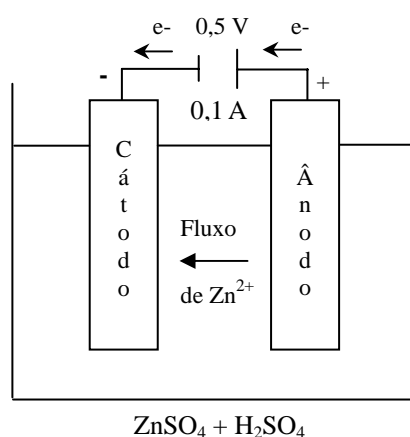


FIGURA 18 - Esquema da célula de eletrorefino

A FIG. 19 mostra a célula de eletrorefino montada para o experimento.



FIGURA 19 - Célula de eletrorefino

Foi ainda realizado o eletrorefino empregando-se correntes de 0,2 A e 0,5 A.

3.1.5 FUSÃO

Neste processo foi empregada balança analítica digital SARTORIUS BASIC – capacidade máxima 200 g, mufla com controle automático de temperatura QUIMIS, recipiente de porcelana, cloreto de amônio – NH_4Cl e canecos de zinco – sucata.

A sucata de zinco é pesada e colocada no cadinho de porcelana. Sobre ela é

depositado o NH_4Cl (MANTELL, 1950; PEHLKE, 1973) na proporção de 1:1 – 6,0 g de sucata e 6,0 g de NH_4Cl ; o sal espalha-se pela superfície e ao redor, não havendo submersão. Esse conjunto é levado à mufla à temperatura de 500 °C. Após a fusão, retira-se o material do forno e espera-se esfriar para que o zinco solidifique.

A FIG. 20 mostra a sucata de zinco antes e após a fusão.



FIGURA 20 - Sucata de zinco antes e após a fusão

A fusão da sucata de zinco foi feita ainda nas proporções 2:1 e 3:1.

TRATAMENTO DADO AO DIÓXIDO DE MANGANÊS

O resíduo de MnO_2 , resultante da solubilização e lixiviação com H_2O e H_2SO_4 , respectivamente, foi inertizado através do processo de solidificação.

3.1.6 SOLIDIFICAÇÃO

Inicialmente foi feita a solidificação em matriz de cimento, optando-se, depois, pela vitrificação. Argila, água, cimento e resíduo – MnO_2 lixiviado – foram usados na solidificação em matriz de cimento, e na vitrificação foi utilizada solução de amido

10%, resíduo e vidro moído. Os dois métodos são descritos a seguir.

3.1.6.1 MATRIZ DE CIMENTO

Para a realização da solidificação em matriz de cimento foi empregada a metodologia descrita por LANGE (1998), que consiste na mistura da “torta” resultante do tratamento dos efluentes líquidos industriais da indústria de galvanoplastia com cimento. Neste trabalho, a torta foi substituída pelo resíduo – MnO_2 lixiviado, seco em estufa à temperatura de 90°C e peneirado em malha de diâmetro 0,59 mm.

Para a confecção dos corpos de prova preparou-se primeiramente cada componente da mistura da seguinte maneira:

Preparação dos componentes da mistura

Material

- Amassadeira
- Balança Marte, carga máxima 1,61 kg
- Béqueres de 100, 250 e 2000 mL
- Espátula
- Estufa com controle automático de temperatura
- Gral e pistilo
- Moinho de bolas FRITSCH
- Peneira de malha 0,59 mm
- Provetas de 100 mL
- Recipiente de plástico para a pesagem
- Vaselina pastosa neutra SIDEPAL

Cimento Portland Composto CAUÊ-CPII-E-32

Estocado em recipientes de plástico, certifica-se de que todo o material encontra-se na granulometria desejada. De acordo com a composição estipulada (TAB. 10), promove-se a pesagem do material e sua separação para posterior adição à mistura.

Resíduo Sólido

Realiza-se a secagem do resíduo em estufa, à temperatura de 90°C, durante 24 h. Seco, o resíduo aglomera-se formando blocos de pedregulhos, tornando-se necessária a sua trituração, empregando-se gral e pistilo. Em seguida, promove-se o peneiramento do mesmo. Terminada esta fase é feita a pesagem (TAB. 10), sendo o material separado para posterior adição à mistura. A quantidade estabelecida para cada componente se deu com base na análise dos resultados do Ensaio de Resistência à Compressão de LANGE (1998).

TABELA 10 - Quantidades de cada componente presentes nas amostras

Nº	Data	Nº de corpos	Cimento (g)	Água (mL)	Resíduo (g)	Argila (g)	M Total (g)
1	29/11/2000	3	90	30	150	30	300
2	29/11/2000	3	105	45	105	45	300
3	1/12/2000	3	140	87,5	87,5	35	350
4	4/12/2000	6	200	120	60	20	400
5	21/1/2000	9	225	150	100	25	500
6	21/1/2000	9	250	150	75	25	500

Argila

A argila, seca em estufa à temperatura de 90°C, durante 24 h, é triturada utilizando-se apenas o gral e pistilo, por se tratar de um material macio. Em seguida, é feito o peneiramento, obtendo a granulometria compatível com a dos demais materiais, e a pesagem (TAB. 10). O material também é acondicionado em recipientes até a sua incorporação à mistura.

A TAB. 11 apresenta as percentagens de cada componente utilizadas para a formulação das seis diferentes amostras.

TABELA 11 - Porcentagem de cada componente presente nas amostras

Nº	Data	Nº de corpos	Cimento (%)	Água (%)	Resíduo (%)	Argila (%)	M Total (%)
1	29/11/2000	3	30	10	50	10	100
2	29/11/2000	3	35	15	35	15	100
3	1/12/2000	3	40	25	25	10	100
4	4/12/2000	6	50	30	15	5	100
5	21/1/2000	9	45	30	20	5	100
6	21/1/2000	9	50	30	15	5	100

O preparo da massa é feito utilizando-se da amassadeira. O cimento é adicionado primeiro e, em seguida, o resíduo e os demais componentes secos. Promove-se a mistura inicial do material, de forma a estabelecer o primeiro contato dos componentes e, em seguida, adiciona-se água destilada, aos poucos, não esquecendo-se de manter uma mistura contínua da massa.

Finalizada a adição de água continua-se com a mistura da massa, de forma a conseguir a homogeneização de todo o material.

Com o auxílio da espátula é feito o enchimento dos moldes cilíndricos em PVC, de altura 40 cm e diâmetro 4,5 cm, lubrificadas com vaselina para evitar o agarramento da massa. Promove-se a compressão da massa moldada, de forma a evitar a presença de vazios após a secagem, e aguarda-se aproximadamente 24 h para se retirar o cilindro de moldagem. Os corpos de prova são, então, mantidos à temperatura ambiente até a realização dos ensaios.

Na FIG. 21 pode-se observar as amostras feitas com o resíduo de MnO₂ lixiviado e cimento.

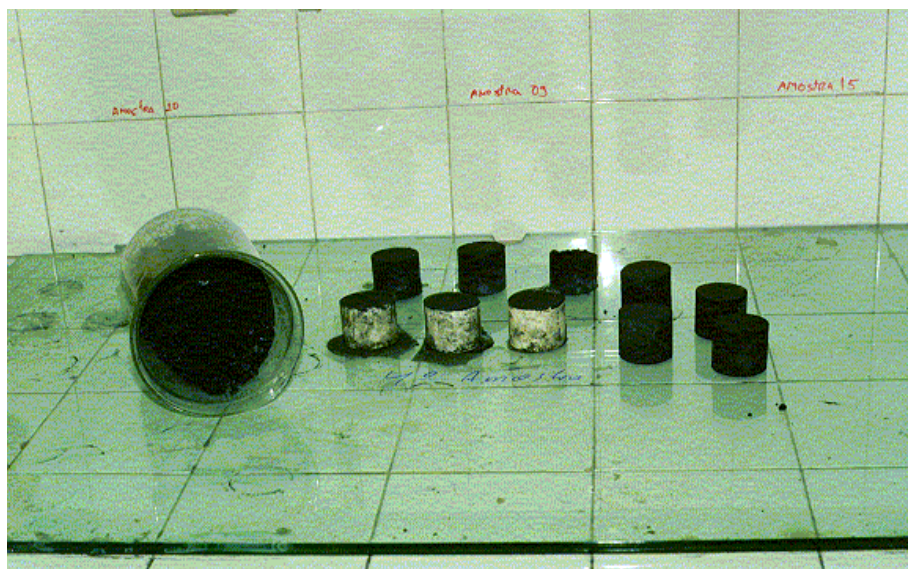


FIGURA 21 - Matrizes feitas com dióxido de manganês lixiviado e cimento

3.1.6.2 VITIRIFICAÇÃO

Para a confecção dos corpos de prova a serem vitrificados é necessário preparar cada componente da mistura da seguinte maneira:

Material

- Amido de milho MAIZENA
- Amassadeira
- Balança analítica digital SARTORIUS BASIC, capacidade máxima 200 g
- Balão volumétrico de 100 mL
- Béqueres de 250 e 2000 mL
- Espátula
- Estufa com controle automático de temperatura
- Moinho de bolas FRITSCH
- Mufla QUIMIS, com controle automático de temperatura
- Peneira de malha 0,59 mm
- Recipiente de plástico para a pesagem

Resíduo

O tratamento dado ao MnO_2 é o mesmo empregado na solidificação em matriz de cimento, a saber:

- (i) secagem em estufa à temperatura de 90°C , durante 24 h;
- (ii) trituração com gral e pistilo;
- (iii) pesagem;
- (iv) armazenamento.

Solução de amido 10%

Pesa-se 10 g de amido e faz-se a sua dissolução com água destilada em um pequeno béquer. Transfere-se o diluído para um balão volumétrico e completa-se o volume para 100 mL.

Vidro

O vidro empregado nesse processo é o cálcico-sódico e para isso foram utilizadas embalagens de café solúvel. As embalagens, lavadas e secas, são quebradas e o material é então levado ao moinho de bolas – velocidade de rotação 170 rpm, duração 5 min, bolas e recipiente de corindão – Al_2O_3 – para que se tenha uma granulometria fina. O vidro moído é peneirado e, em seguida, acondicionado para posterior adição à mistura. A TAB. 12 apresenta as quantidades de cada componente usadas na vitrificação. A desconsideração da solução de amido na massa total se deve a sua total perda quando da sinterização.

TABELA 12 - Quantidades de cada componente presentes nas amostras

Amostra	Data	Nº de corpos	Resíduo (g)	Vidro (g)	Sol. amido 10% (mL)	Relação Resíduo/ Vidro
1	28/9/2000	4	25	25	10	1:1
2	4/10/2000	4	7,5	42,5	10	1:5,7
3	16/10/2000	4	5	45	10	1:9
4	28/10/2000	4	2,5	47,5	10	1:19

As percentagens de cada componente utilizadas para a formulação das quatro diferentes amostras encontram-se na TAB. 13. Aqui, também, não se leva em conta a solução de amido.

TABELA 13 - Porcentagem de cada componente presente nas amostras

Amostra	Data	Nº de corpos	Resíduo (%)	Vidro (%)	Sol. Amido 10% (mL)	Relação Resíduo/Vidro
1	28/9/2000	4	50	50	10	1:1
2	4/10/2000	4	15	85	10	1:5,7
3	16/10/2000	4	10	90	10	1:9
4	28/10/2000	4	5	95	10	1:19

O preparo da massa é feito utilizando-se da amassadeira. Promove-se a mistura do material seco e, em seguida, adiciona-se a solução de amido, aos poucos, não esquecendo de se estabelecer uma mistura contínua da massa.

Finalizada a adição da solução de amido, permanece-se com a mistura até se obter uma massa homogênea. Faz-se então o enchimento manual dos moldes cilíndricos em aço carbono, com uma altura de 9,1 cm e diâmetro interno e externo de 5,1 e 7,6 cm, respectivamente. Para fazer a compressão da mistura dentro do molde, de forma a evitar a presença de vazios após a secagem, é utilizado um êmbolo de mesmo material, altura de 19,5 cm e diâmetro 5,0 cm. Realizada a compressão da massa o cilindro de moldagem é retirado e os corpos de prova são levados à estufa para secagem.

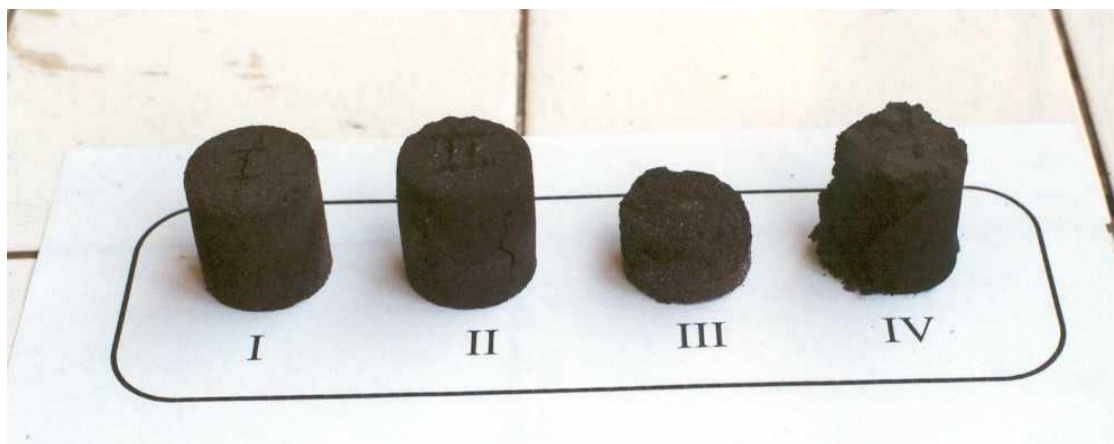
Os moldes confeccionados para a moldagem dos corpos de prova podem ser vistos na FIG. 22.



FIGURA 22 - Moldes de aço carbono para confecção dos corpos de prova

Os corpos de prova são colocados no interior da mufla e aquecidos a 900°C por 1 h. Transcorrido este tempo, a mufla é desligada e o material é deixado no seu interior até atingir a temperatura ambiente.

As amostras feitas com dióxido de manganês lixiviado e vidro, antes e após sinterização, são mostradas na FIG. 23.



(a)



(b)

FIGURA 23 - Vitrificação:

- a) antes da queima
- b) após a queima

3.2 PILHA ALCALINA

Para a recuperação do zinco neste tipo de pilha foi necessária a lavagem da polpa, ânodo, com água comum, dado à presença de zinco, na forma de grânulos, disperso em uma pasta constituída de amido, eletrólito e metais pesados. Neste tipo de pilha, ao contrário da pilha zinco-carbono, o cátodo – dióxido de manganês + ... – circunda o ânodo (McCOMSEY & FELEGYHAZI, 1991).

O fluxograma do processo global de reciclagem das pilhas alcalinas pode ser visto na FIG. 24.

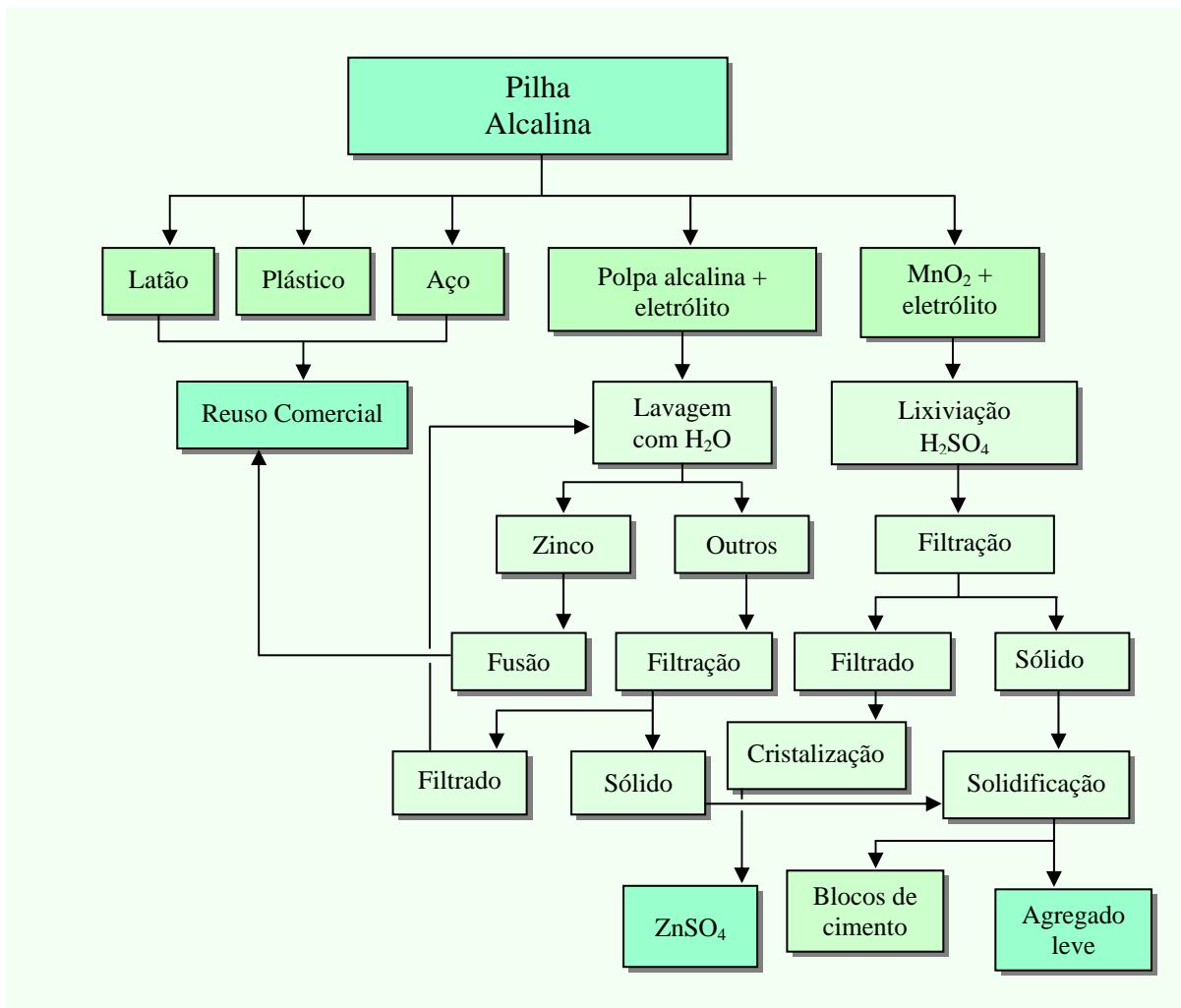


FIGURA 24 - Fluxograma da sequência de tentativas para a reciclagem da pilha alcalina

O processo de recuperação do zinco e tratamento dado ao MnO₂ são descritos a seguir.

ZINCO PROVENIENTE DO ÂNODO

Para a recuperação do zinco encontrado nas pilhas alcalinas foi empregado também o processo da fusão.

3.2.1 FUSÃO

A palavra polpa também será usada aqui para identificar a pasta a ser lavada, constituída de zinco, amido, eletrólito e metais pesados. Uma vez aberta a pilha a polpa é retirada e colocada em um béquer de 250 mL para lavagem repetida com água, de forma a separar todo o zinco do restante do material. A água resultante da lavagem é filtrada e os sólidos retidos no filtro são levados para secar em estufa à temperatura de 90°C, sendo empregados, posteriormente, no processo de solidificação. O filtrado é reutilizado em novas lavagens. O zinco separado é levado para fusão juntamente com o zinco extraído das pilhas zinco-carbono, em mufla de controle automático de temperatura QUIMIS, à temperatura de 500°C, empregando-se como fundente NH_4Cl na proporção 1:1.

TRATAMENTO DADO AO DIÓXIDO DE MANGANÊS

O tratamento dado à massa de MnO_2 da pilha alcalina é o mesmo adotado para o resíduo de MnO_2 da pilha zinco-carbono resultante da lixiviação com H_2SO_4 1:50, a saber, a solidificação em matriz de cimento e a vitrificação. Sendo o processo igual para os dois materiais optou-se por juntar o MnO_2 das duas pilhas, antes de proceder a lixiviação com H_2SO_4 1:50, de forma a economizar tempo, mão-de-obra e matéria-prima.

3.2.2 MATRIZ DE CIMENTO

A solidificação em matriz de cimento é feita como descrito no item 3.1.6.1.

3.2.3 VITRIFICAÇÃO

A inclusão na vitrificação é feita como descrito no item 3.1.6.2.

Os resultados obtidos nos experimentos aqui realizados serão apresentados e discutidos no capítulo 4.

Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Visando analisar os resultados obtidos nos experimentos empregados na reciclagem das pilhas zinco-carbono e alcalina de manganês o presente capítulo é subdividido nos seguintes tópicos:

- (i) zinco proveniente do cátodo;
- (ii) zinco proveniente do ânodo;
- (iii) dióxido de manganês.

4.1 ZINCO PROVENIENTE DO CÁTODO

Como mencionado no Capítulo 3, dois métodos foram testados para a obtenção do zinco do cátodo das pilhas, a saber: eletrólise e cristalização.

4.1.1 ELETRÓLISE

Os ensaios de eletrólise com a solução resultante da solubilização da polpa em água revelam a formação de pequenas bolhas de hidrogênio e a deposição do metal ao redor do cátodo – eletrodo de zinco, a liberação de cloro gasoso, a deposição de bolhas de oxigênio ao redor do ânodo – eletrodo de carbono – e o seu consumo.

As bolhas de hidrogênio formadas ao redor do cátodo decorrem da redução das moléculas de água presentes no eletrólito, conforme a reação:



O metal depositado ao redor do cátodo é resultante da redução do íon zinco presente no eletrólito, como mostra a reação:



A recuperação do zinco nos experimentos realizados pode ser vista na TAB. 14. Esse zinco, uma vez raspado do cátodo, foi fundido em um recipiente de porcelana, à temperatura de 500°C, temperatura superior à de fusão do zinco: 419,50°C (MERCK INDEX, 1996), 420°C (METALS HANDBOOK, 1975), 464,55°C (PERRY, GREEN, MALONEY, 1984).

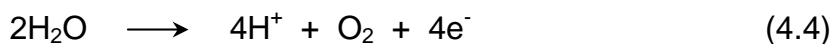
TABELA 14 - Massa de zinco recuperada na eletrólise

Coleta	Zinco recuperado (g)
14/10/1999	0,0935
15/10/1999	0,2181
18/10/1999	0,1838

O cloro gasoso liberado durante o experimento resulta da oxidação dos íons Cl^- presentes no eletrólito, conforme a reação:



A formação de bolhas de oxigênio ao redor do ânodo e o seu consumo decorrem da oxidação das moléculas de água presentes no eletrólito como mostra a reação:



A eletrólise do zinco é bastante difícil, quando comparada à do cobre, por ser ele um elemento menos nobre que este, exigindo assim controles especiais. No processo industrial Siemens-Halske – Anaconda (KANGRO & RECK, 1965), as soluções para a recuperação eletrolítica do zinco devem ser extremamente puras, o que é conseguido tratando-se o eletrólito ácido com pó de zinco, para precipitar todas as impurezas mais nobres que o zinco. A solução neutra obtida é então acidificada com H_2SO_4 , devendo ter a composição aproximada de 80 g/L de zinco na forma de sulfato, 30 g/L de ácido sulfúrico e gelatina ou cola vegetal para obter uma superfície lisa de deposição. No final do processo eletrolítico a solução contém 50 g/L de zinco e 160 g/L de ácido sulfúrico.

Os recipientes empregados são de madeira ou concreto, revestidos com chumbo. Os ânodos são de chumbo puro ou uma liga com 99% de Pb e 1% de Ag. Os cátodos são chapas de alumínio de 3 mm.

A eletrólise dura cerca de 1 dia, tornando-se a formação de hidrogênio excessiva após esse período. A densidade de corrente varia durante o processo de 350 a 740 A/m^2 e a tensão aplicada é de 3,2 a 3,8 V. A solução é mantida a uma temperatura de 40 a 50°C, havendo um rendimento de corrente maior que 90% e a pureza do zinco obtido é de 99,98%. A distância entre os eletrodos é de 0,4 cm.

4.1.2 CRISTALIZAÇÃO

Os resultados dos testes de identificação do zinco nos cristais, obtidos a partir da lixiviação da polpa contendo o dióxido de manganês das pilhas zinco-carbono e alcalinas de manganês com H_2SO_4 1:50, confirmam a formação de cristais de sulfato de zinco – ZnSO_4 .

A partir desses resultados foi realizado, para a obtenção do ZnSO_4 , o tratamento conjunto do material das duas pilhas, não se observando nenhum inconveniente.

A FIG. 25, obtida com o Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV, mostra o crescimento romboédrico de um dos cristais formados durante a cristalização, típico do sulfato de zinco (KLEBER, 1990).

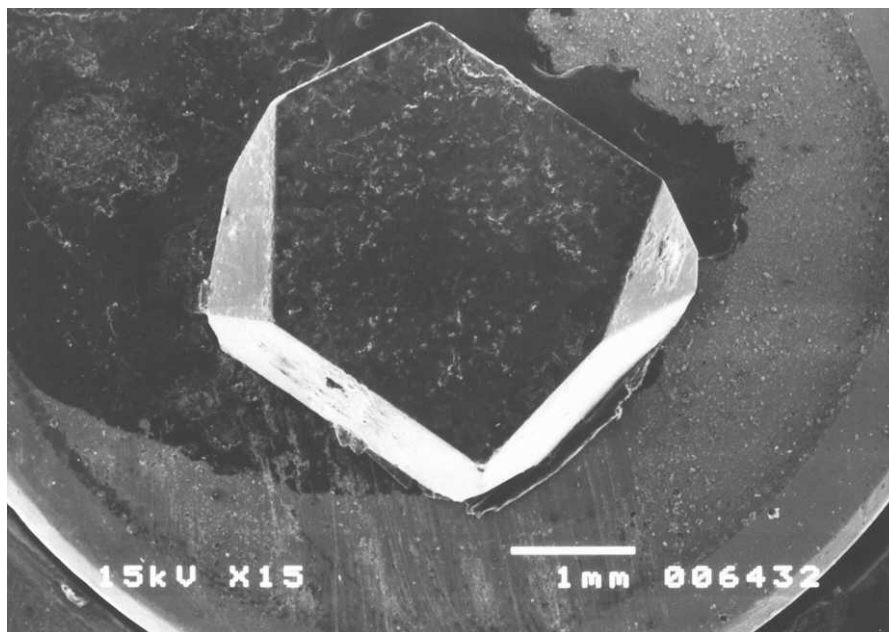


FIGURA 25 - Cristais de sulfato de zinco de classe 222, romboédrico disfenóide

4.2 ZINCO PROVENIENTE DO ÂNODO

Os dois procedimentos testados para a obtenção do zinco do ânodo das pilhas foram: o eletrorefino e a fusão.

4.2.1 ELETROREFINO

A princípio, tentou-se aplicar o eletrorefino na recuperação do zinco do ânodo das pilhas zinco-carbono. Entretanto, observou-se que esse processo exigia o controle de diversas variáveis – o que viria a encarecer o custo do mesmo – além de não se aplicar na recuperação do zinco granulado das pilhas alcalinas de manganês.

Os resultados dos testes realizados encontram-se na TAB. 15. Análisisando

os resultados, comprova-se a deposição do zinco do ânodo na placa de zinco do cátodo, em ambos os lados, havendo, porém, um crescimento dendrítico na borda inferior da placa, possivelmente devido à elevada densidade de corrente, como apresentado na FIG. 26.

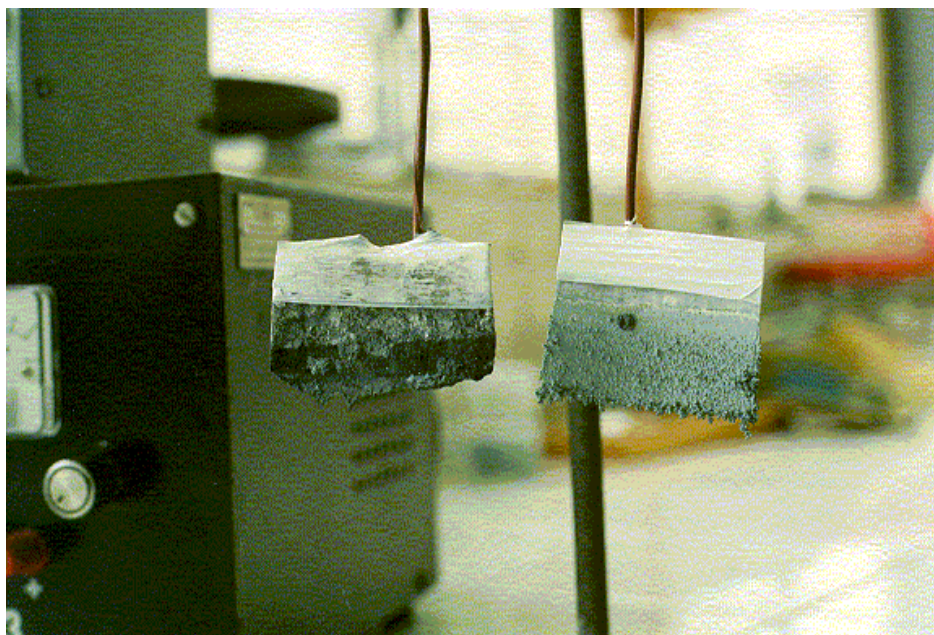


FIGURA 26 - Ânodo e cátodo da célula de refino após experimento

TABELA 15 - Resultados dos testes de eletrorefino

<i>I</i> (A)	Pi _{ânodo} (g)	Pi _{cátodo} (g)	Pf _{ânodo} (g)	Pf _{cátodo} (g)	Tempo (s)	Distância (cm)
0,1	4,0043	4,3756	3,6726	4,6540	9000	1,5
	3,1048	3,1981	2,7202	3,4727		
	2,6602	3,2951	2,3095	3,5786		
	2,2788	2,6887	1,9517	2,9769		
	1,9487	3,8255	1,6165	4,1088		
0,2	3,1721	3,8713	2,2091	4,4035	9000	1,5
	3,6440	3,3595	2,7843	3,8764		
	4,2935	3,9920	3,1477	4,5666		
	4,4320	3,2887	3,5724	3,8632		
	4,4469	3,8231	2,7716	4,3759		
0,5	2,6390	4,4215	0,8294	5,7563	9000	1,5
	3,2663	4,0348	1,2708	5,4842		
	3,4935	3,6996	1,8341	5,0530		
	4,4778	5,1255	2,6133	6,3936		
	3,8362	4,6886	2,3637	6,0412		

Observa-se a dissolução do ânodo, constituído de zinco impuro, e a deposição de zinco no cátodo como metal puro. Foram realizados cinco experimentos para cada uma das correntes, com uma duração de 2h30min.

Com base no peso inicial e final do cátodo obteve-se a massa de zinco do ânodo nele depositada. Nota-se que há uma diferença no peso inicial e final do ânodo com relação à quantidade depositada no cátodo, concluindo-se que as impurezas aderidas à placa que constitui o ânodo, encontram-se depositadas no fundo da célula eletrolítica ou dissolvidas no eletrólito, não sendo transportadas para o cátodo.

Constata-se com os cálculos da densidade e eficiência de corrente (TAB. 17), que o zinco é melhor recuperado a uma corrente de 0,1 A – a eficiência de corrente mostrou-se da ordem de 92% para uma densidade de corrente no cátodo de 0,3 A/dm².

Teoria da Eletrodeposição

A equação 4.5 nos dá a massa do metal depositada em um intervalo de tempo dt .

$$dm = \frac{M \cdot I \cdot dt}{n \cdot F} \quad (4.5)$$

onde dm é a massa do metal depositada no intervalo de tempo dt (g), M o átomo-grama do metal depositado (g), I a corrente empregada (A), dt o tempo de eletrorecuperação (s), n a valência do íon metálico e F a constante de Faraday (96 494 C).

A massa de zinco teórica a recuperar para as correntes testadas é mostrada na TAB. 16.

TABELA 16 - Massa teórica de zinco a recuperar

I (A)	Massa teórica (g)
0,1	0,3049
0,2	0,6098
0,5	1,5245

O cálculo da densidade de corrente é expresso pela equação:

$$d = \frac{I}{A_p} \quad (4.6)$$

onde d é a densidade de corrente, I a corrente aplicada e A_p toda a área de deposição da placa, ou seja:

$$A_p = b \cdot h \quad (4.7)$$

onde A_p é a área de deposição da placa, b a medida da base e h a altura da placa. Como ocorre a deposição do zinco nos dois lados da placa, multiplica-se o resultado encontrado por dois.

A eficiência de corrente é calculada usando-se a equação,

$$Efc = \frac{M_2}{M_1} \quad (4.8)$$

onde Efc é a eficiência do processo, M_1 a massa teórica calculada pela lei de Faraday e M_2 a massa do metal recuperada no experimento.

A eficiência de recuperação em função da densidade de corrente é mostrada na TAB. 17.

TABELA 17 - Eficiência de corrente

I (A)	d (A/dm ²)	Eficiência de corrente (%)	Média (%)
0,1	0,30	91	92
		90	
		93	
		95	
		92	
0,2	0,52	87	90
		85	
		94	
		94	
		91	
0,5	1,30	87	89
		95	
		89	
		85	
		88	

4.2.2 FUSÃO

A fusão do zinco laminado e em grânulos – decorrente das pilhas zinco-carbono e alcalinas de manganês, respectivamente – com NH_4Cl nas proporções 1:1, 2:1, 3:1

mostrou que, quando se tem até duas partes de sucata de zinco para uma de NH_4Cl , o zinco fundido aglomera-se todo no fundo do recipiente, devido à força da tensão superficial, formando uma massa compacta.

A diferença entre o peso de zinco antes e após fusão, mostrada na TAB. 18, deve-se às impurezas que se encontram aderidas à sucata de zinco. Essas impurezas, uma vez fundido o zinco, ficam retidas no NH_4Cl , com o qual formam uma massa escura solúvel em água. Essa massa deve ser tratada separadamente.

TABELA 18 - Massa de zinco recuperada na fusão

Proporção	Zinco laminado (g)	Zinco granulado (g)	Cloreto de amônio (g)	Zinco recuperado (g)	Percentagem de recuperação (%)
1:1	5,0526	5,0053	10,0580	5,2604	52
	5,0441	5,0063	10,0504	5,6258	56
	5,0534	5,0341	10,0875	6,5741	65
2:1	5,1093	5,0694	5,0894	5,4616	54
	5,1038	5,0694	5,0866	5,2360	51
	5,1034	5,0694	5,0864	5,8309	57
3:1	5,1841	5,1246	3,4362	6,0316	59
	5,1843	5,1246	3,4363	5,3795	52
	5,1854	5,1246	3,4367	5,0735	49

Durante a fusão do zinco observa-se a exaustão de gases que devem ser captados e lavados. Os resíduos da lavagem dos gases devem ser submetidos também a um tratamento em separado.

A percentagem de zinco recuperado é da ordem de 57%.

4.3 DIÓXIDO DE MANGANÊS

4.3.1 SOLIDIFICAÇÃO EM MATRIZ DE CIMENTO

Foram escolhidas para a solidificação em matriz de cimento as percentagens de

mistura que apresentaram maior resistência nos Ensaio de Resistência à Compressão em LANGE (1998).

A amostra que apresentou maior resistência à compressão⁷ foi a de número 5 (TAB. 19), na qual foram empregados 225 g de cimento, 150 mL de água da torneira, 100 g de resíduo e 25 g de argila, também seca e peneirada em malha de diâmetro 0,59 mm.

TABELA 19 - Valores da resistência⁽¹⁾ para cada amostra a temperatura de 23°C e 50% de umidade

Amostra	Carga 1 (mPa)	Carga 2 (mPa)	Carga 3 (mPa)	Carga 4 (mPa)	Média (mPa)
	15/1/2000	15/3/2000	12/5/2000	13/7/2000	
1	2,121	1,973	1,267	0,834	1,549
	2,373	2,086	1,534	0,623	1,654
2	1,307	1,059	0,938	0,561	0,966
	1,315	1,357	1,124	0,487	1,070
3	0,822	1,592	1,264	0,867	1,136
	1,780	1,565	1,279	0,964	1,397
4	2,456	2,655	1,862	1,384	2,089
	1,541	2,368	1,175	1,156	1,560
5	7,052	5,264	3,133	2,883	4,583
	12,690	4,231	2,322	1,197	5,110
	10,480	7,812	4,156	3,009	6,364
6	11,120	2,589	1,917	1,662	4,322
	10,370	1,732	0,744	1,796	3,661
	10,230	5,658	3,358	1,823	5,267

1 - Aparelho: Instron Corporation Series IX Automated Materials Testing System 7.43.00

Observou-se que as amostras submetidas ao teste de compressão nas primeiras 24 h apresentaram bons resultados – amostras 5 e 6. Houve uma perda gradativa de resistência mecânica nos meses posteriores para todas as amostras, o que pode ser

⁷ A resistência à compressão é determinada através de uma carga axial a um corpo de provas, que no nosso caso apresenta uma forma cilíndrica.

atribuído ao retardamento das reações hidráulicas do cimento. Possivelmente, o

manganês pode ter causado esse retardamento e o rompimento da matriz de cimento pela baixa hidratação da alita e belita (CONNER, 1990).

Após 6 meses de produção dos corpos de cimento, a amostra 5 apresentou um resultado considerado satisfatório – 3 mPa – para amostras solidificadas (LANGE, 1997). Estudos deverão ser feitos para melhorar a formulação e também análises de lixiviação para determinar ou avaliar a estabilidade dos resíduos químicos tratados quando em contato com soluções aquosas, permitindo-se, assim, verificar o grau de imobilização dos contaminantes.

4.3.2 VITRIFICAÇÃO

As características dos corpos levados para queima são mostradas na TAB. 20.

TABELA 20 - Características dos corpos de prova antes da queima

Nº	Vidro (%)	Massa (g)	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Volume (cm ³)
I	50	47,91	32,9	35,5	29,33
II	50	46,45	33,1	36,9	31,75
III	50	46,68	33,1	35,8	30,80
IV	50	26,94	32,9	20,2	17,17
V	85	48,73	33,2	39,5	34,19
VI	85	48,80	33,3	41,6	36,23
VII	85	48,47	33,3	39,6	34,49
VIII	85	45,00	33,4	37,1	32,50
IX	90	50,49	33,3	43,4	37,79
X	90	50,36	33,3	40,8	35,53
XI	90	48,55	33,3	42,1	36,67
XII	90	49,24	33,2	46,0	39,82
XIII	95	38,98	33,1	36,5	31,40
XIV	95	38,88	32,9	35,8	30,43
XV	95	49,01	33,3	42,9	37,36
XVI	95	49,01	33,2	46,6	40,34

Na TAB. 21 são apresentadas as características dos corpos de prova após a queima.

TABELA 21 - Características dos corpos de prova após a queima

Nº	Vidro (%)	Massa (g)	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Volume (cm ³)
I	50	42,87	33,40	34,50	30,21
II	50	40,89	34,00	37,20	33,76
III	50	36,09	34,00	36,50	33,14
IV	50	23,45	32,9	21,4	18,19
V	85	46,13	39,90	40,10	50,14
VI	85	45,58	49,40	44,60	85,48
VII	85	45,98	33,10	39,00	33,56
VIII	85	41,54	41,90	39,40	54,32
IX	90	47,96	34,95	43,70	41,80
X	90	48,20	36,20	40,60	41,79
XI	90	44,55	42,20	43,40	60,70
XII	90	45,69	41,10	47,70	63,28
XIII	95	35,91	36,40	36,90	38,40
XIV	95	37,37	44,30	39,50	60,88
XV	95	44,80	37,60	44,00	48,86
XVI	95	42,53	34,50	43,00	40,20

Os resultados apresentados indicam um aumento de volume das amostras com a queima, porém, os corpos com um percentual de vidro abaixo de 85% quebram-se facilmente e não é possível se obter um agregado leve. Os corpos trincam durante a queima e a expansão é bastante reduzida porque quase não há a formação de poros. Com teores de vidro entre 85 e 90% observa-se a formação dos poros mas, a expansão é ainda pequena. Já os corpos contendo 95% de vidro são bastante porosos; a expansão é acentuada, acompanhada de uma correspondente diminuição da densidade.

Na sinterização dos corpos com vidro também deve ser levado em conta o eventual desprendimento de gases que pode ser da ordem de 30% do material de partida (TIEFEL, 1994). Os gases de exaustão devem ser tratados a fim de se evitar contaminação ambiental.

Capítulo 5 – CONCLUSÕES

Este trabalho atendeu aos objetivos propostos quanto a:

- (i) dar um destino ambientalmente aceitável às pilhas zinco carbono e alcalinas de manganês, uma parcela negligenciada do lixo doméstico;
- (ii) recuperar materiais valiosos a partir deste resíduo sólido;
- (iii) gerar resíduos que possam ser depositados de forma segura;
- (iv) minimizar o volume de pilhas que chega aos aterros sanitários e a contaminação do lixo com metais pesados, resguardando, assim, o aproveitamento do lixo na fabricação de composto.

As conclusões mais relevantes obtidas com esse trabalho são assim sumariadas:

. As pilhas ácidas e alcalinas podem ser decompostas em frações:

- (i) aço estanhado;
- (ii) aço niquelado;
- (iii) carbono;
- (iv) dióxido de manganês;
- (v) latão;
- (vi) papelão;

- (vii) piche;
 - (viii) plástico;
 - (ix) sucata de zinco metálico.
-
- . O zinco oxidado presente no cátodo das pilhas pode ser lixiviado com solução diluída de ácido sulfúrico e o sulfato de zinco pode ser cristalizado na forma pura como heptahidrato.
 - . O zinco do ânodo das pilhas pode ser recuperado através da fusão, obtendo-se o zinco metálico.
 - . O dióxido de manganês presente no cátodo das pilhas, após lixiviação para retirada do ZnO, pode ser vitrificado resultando em um agregado leve.
 - . Estes produtos são matérias-primas que podem ser recicladas ao processo produtivo.
 - . O aço niquelado, estanhado e latão, carbono, papelão, piche e plástico podem ser reprocessados e retornados ao processo ou usados para outros fins.
 - . Alguns dos resíduos gerados devem ser dispostos de forma segura:
 - (i) o filtro usado na lixiviação do dióxido de manganês deve ser classificado, segundo a Norma Técnica ABNT/ NBR 10 004, para que possa ser avaliado o seu destino e a forma de tratamento e/ou disposição final;
 - (ii) o líquido resultante da lavagem do ânodo da pilha alcalina de manganês deve ser usado para o mesmo propósito, tendo-se o cuidado de filtrá-lo para remoção de sólidos decorrentes do processo de lavagem. Tanto o filtro empregado quanto o sólido retido devem ser classificados segundo a

Norma Técnica ABNT/NBR 10 004, para que possa ser avaliado o destino e a forma de tratamento e/ou disposição final dos mesmos;

- (iii) os separadores (formas fibrosas de celulose regenerada, polímeros de vinil, poliolefinas ou combinações deles) resultantes das pilhas alcalinas de manganês devem ser lavados com solução diluída de ácido sulfúrico. Uma vez secos os separadores podem ser descartados no lixo e o ácido empregado na lavagem dos mesmos pode ser empregado na lixiviação do MnO_2 ;
- (iv) as luvas empregadas no manuseio das pilhas devem ser acondicionadas em recipiente plástico com tampa e incineradas ou descartadas em aterro industrial;
- (v) os aventais usados pelo corpo técnico devem ser lavados em lavanderia especializada, licenciada pelo órgão ambiental competente.

Sugere-se para a continuidade desse trabalho:

- (i) projetar uma máquina para a realização das operações mecânicas de decomposição da pilha;
- (ii) otimizar o processo de fusão do zinco;
- (iii) estudar o melhor tratamento a ser dado aos efluentes atmosféricos decorrentes da fusão do zinco e da vitrificação do dióxido de manganês;
- (iv) otimizar a separação do zinco das pilhas alcalinas.

Recomenda-se alterar a Resolução CONAMA nº 257 de forma a não permitir o descarte das pilhas zinco-carbono, alcalinas de manganês, botão e moeda no lixo doméstico.

Capítulo 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, Ann Patchak, AMOS, C. Kenna. Batteries. In: LUND, Herbert F. *Recycling Handbook*. New York: McGraw-Hill, 1993. p.19.1-19.32.
- ALLOWAY, B. J. *Heavy metal in soils*. Glasgow: Chapman & Hall, 1990. 339 p.
- ANDERSON, M. A., HAM, R. K., STEGMANN, R., STANFORTH, R. *Toxic and hazardous waste disposal*, v.2, R. B. Pojasek, Ann Arbor: Ann Arbor Science, 1979. p.145-167.
- ARSDALE, George D. Van. *Hidrometalurgia de metales comunes*. Mexico: UTEHA, 1965. 383p. Cap. 5: Purificacion de la solucion y recuperacion del metal.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. *Pilhas e Acumuladores Elétricos*. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. (NBR 7039).
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. *Pilhas Elétricas*. Rio de Janeiro: ABNT, 1986. (NBR 9514).
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. *Resíduos Sólidos - Classificação*. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. (NBR 10 004).
- BRENNIMAN, Gary R. et al. Automotive and household batteries. In: KREITH, Frank. *Handbook of Solid Waste Management*. New York: McGraw-Hill, 1994. p.9.149-9.162.
- CHOU, A. C., EATON, H. C., CARTLEDGE, F. W., TITTLEBAUM, M. E. A transmission electron microscopic study of solidified/stabilised organics. *Hazardous Waste Hazardous Materials*, v.5, p.145-153, 1988.
- CIMINELLI, Virgínia Sampaio T. *Introdução aos processos hidrometalúrgicos*. Belo Horizonte: DEMET/UFMG, 1993. Cap. 7: Recuperação do Metal, p.96. (Notas de aula).

- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. *Resíduos sólidos industriais*. São Paulo: CETESB/ASCETESB, 1985. Cap 3: Tratamento, p. 32-41.
- CONNER, J. R. *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Waste*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.
- CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução n. 257 de 30 de jun. 1999. *Diário Oficial [Imprensa Nacional]*, Brasília, n.139, p.28-29, 22 jul. 1999. Seção 1.
- DEAN, John A. *Lange's Handbook of Chemistry*. New York: McGraw-Hill, 1979.
- DIVISÃO DE SAÚDE DO TRABALHADOR DA SECRETARIA DE SAÚDE DO RS. Riscos dos metais. *Proteção*, v.6, n.30, p.178-186, jun. 1994.
- DUART, Solange. Rio ganha sistema para coleta do lixo 'hi-tech'. *O Globo*, Rio de Janeiro, 5 jul. 1998, p.28.
- EL KORCHI, T., MELCHINGER, K., KOLVITES, B., GRESS, D. The effect of heavy metals and organics solvents on the microstructure of cement based hazardous waste. In: INTERNACIONAL CONFERENCE CEMENT MICROSCOPY, 8, 1986, Orlando. Anais... p.132-144.
- FISHBEIN, Bette. *Industry Program to Collect Nickel-Cadmium (Ni-Cd) Batteries* [online]. 1998, [cited May 1998]. Available from World Wide Web: <<http://www.informinc.org/battery.html>>.
- FRANZESE, Kenneth, BHARUCHA, Navnit. The Zinc-Carbon (Leclanché) Cell. In: LINDEN, David. *Handbook of Batteries and Fuel Cells*. New York: McGraw-Hill, 1984. Cap.5.
- FREITAS, Érica de. Conama regulamenta recolhimento. *Saneamento Ambiental*, São Paulo, n.63, p.7-8. mar.2000.
- FOUST, Alan S. et al. *Principles of Unit Operations*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. Cap.19: Crystallization, p.516-540.
- GRIMBERG, Elizabeth, BLAUTH, Patricia. Coleta Seletiva. *Reciclando Materiais, Reciclando Valores. Pólis – Estudos, Formação e Assessoria em Políticas Sociais*. São Paulo: Pólis, 1998. n.31, 104p.
- HILLS, C. D., SOLLARS, C. J., PERRY, R. Poisoning of OPC during solidification of toxic wastes. *Cement Industry Solutions to Waste Management*, Calgary, p.23-44. [R. W. Piggott]. Canadian Portland Cement Association, 7-9 Oct. 1992^(b).
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE, Rio de Janeiro. *Contagem da população – 1996* [online]. 1998. Available from World Wide Web: <http://www.ibge.gov.br/ibge/estatisticaxpopulação/contagem/características/btab1.shtm>.

- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS – IPT, São Paulo. *Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado*. 1. ed. São Paulo: CEMPRE, 1995.
- KANGRO, W., RECK, Max. *Angewandte Elektrochemie*. Braunschweig: Georg Westermann Verlag, 1965. Cap. 4: Elektrochemie der Metalle, p.85-117.
- KLEBER, Will. *Einführung in die Kristallographie*. 17.Aufl. Berlin: Verlag Technik GmbH, 1990. p.71.
- KORDESCH, Karl V. Alkaline Manganese Dioxide Cells. In: LINDEN, David. *Handbook of Batteries and Fuel Cells*. New York: McGraw-Hill, 1984. Cap.7, p.7.1-7.17.
- LANGE, Liséte C. et al. A tecnologia de solidificação/estabilização aplicada ao tratamento de resíduos industriais. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v.3, p.55-66, jan./ jun. 1998.
- LANGE, Liséte C. et al. Preliminary investigation into the effects of carbonation on cement-solidified hazardous wastes. *Environmental Science & Technology*, v.30, p.25-30, 1996.
- LEÃO, M.; VIEIRA, M. R. Redução da Carga Poluidora Gerada em Curtumes através de Melhorias no Processo Industrial. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19, 1997, Foz do Iguaçu. *Anais...* Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997. p.691-700.
- LUÍS, Antônio Carvalho de Sales. *Eletroquímica: Experiências, Leis e Conceitos Fundamentais*. São Paulo: Fundação Salim Farah Maluf, 1986.
- LYZNICKI, James M. et al. Automotive and household batteries. In: *Handbook of Solid Waste Management*. New York: McGraw-Hill, 1994. p.9.149-9.163.
- MANTELL, C. L. *Industrial Electrochemistry*. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1950. 781p.
- MARTINS, Samuel. Campanha contra o lixo tóxico. *Jornal do Brasil*, Rio de Janeiro, 2 fev. 2000. Caderno Brasil, p.6.
- MCCABE, Warren L., SMITH, Julian C. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 3rd ed. Auckland: McGraw-Hill, 1976. Cap.28: Crystallization, p.852-894
- MCMICHEL, F.C., HENDERSON, C. Recycling batteries. *IEEE Spectrum*, p.35-42, Feb. 1998.
- MCCOMSEY, Dennis W., FELEGYHAZI, William B. Zinc-carbon cells (Leclanché and Zinc Chloride cell systems). In: LINDEN, David. *Handbook of Batteries*. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1994. Cap.8, p.8.1-8.43.

- MELLO, Sueli. Motorola do Brasil - Meio Ambiente como parte da qualidade. *Saneamento Ambiental*, São Paulo, n.63, p.50. mar.2000.
- MENDES, Athos Amós, SILVA, Jairo Leal. Minério de Manganês de Carajás para Utilização em Pilhas Eletroquímicas. *REM: R. Esc. Minas*, Ouro Preto, v.47, n.2, p.112-7, abr./jun. 1994.
- METALS HANDBOOK. 8th ed. Ohio: ASM, v.1, p.1169,1975.
- PEHLKE, Robert D. *Unit processes of extractive metallurgy*. New York: American Elsevier, 1973. Cap. 7: Electrometallurgy, p.201-225
- PERRY, John H., CHILTON, Cecil H., KIRKPATRICK, Sidney D. *Chemical Engineer's Handbook*. 4th ed. Tokyo: McGraw-Hill, 1963. p.25.25-25-30: Electrochemical Cells.
- PERRY, John H., CHILTON, Cecil H., KIKPATRICK, Sidney D. *Chemical Engineer's Handbook*. 4th ed. Tokyo: McGraw-Hill, 1963. p.17.7-17.23: Crystallization.
- PERRY, Robert H., GREEN, Don W., MALONEY, James O. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. 6th ed. New York: McGraw-Hill, 1984. p.23-40.
- PLETCHER, Derek, WALSH, Frank C. *Industrial Electrochemistry*. 2nd. ed. London: Chapman and Hall, 1990. 653p.
- POON, C. S., PETERS, C. J., PERRY, R. Mechanisms of metal stabilisation by cement - based fixation processes. *The Science of the Total Environment*, v. 41, p.55-71, 1985.
- ROCCA, Alfredo Carlos C et al. *Resíduos Sólidos Industriais*. 2.ed. rev. ampl. São Paulo: CETESB, 1993. p.14.
- ROSENSTOCK, L., CULLEN, M. R. *Textbook of Clinical Occupational and Environmental Medicine*. Philadelphia: W. B. Saunders Company, 1994. Cap.30.
- ROY, A., EATON, H., CARTLEDGE, F. TITTLEBAUM, M. Solidification/stabilisation of hazardous waste: evidence of physical encapsulation. *Environmental Science & Technology*, v.26, p.1349-1353, 1991.
- SANTOS, Cláudio dos. Resolução do Conama regulamenta disposição final de pilhas e baterias. *Revista Meio Ambiente Industrial*, São Paulo, n.20, p.94-98, set./out. 1999
- SCARR, Robert F., HUNTER, James C. Alkaline-Manganese Dioxide Cells. In: LINDEN, David. *Handbook of Batteries*. 2nd. ed. New York: McGraw-Hill, 1994. Cap.10.
- SCHARF, Regina. Pilhas e baterias viram pisos. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, 1.mar. 2000. Caderno Nacional, p.A-9.

- SCHARF, Regina. Baterias velhas voltam às fábricas. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, 13 mar.2000. Caderno Nacional, p.A-10.
- SIENKO, Michell J., PLANE, Robert A. *Chemistry*. 2nd. ed. New York: McGraw-Hill, 1961.
- SILVA, Paulo Furtado da. *Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas*. Belo Horizonte: Imprensa Universitária/UFGM, 1981. 355p.
- SLABAUGH, W. H., PARSONS, T. D. *Química Geral*. 2.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. 1983, 267 p.
- TICIANELLI, Edson A., GONZALEZ, Ernesto R. *Eletroquímica Princípios e Aplicações*. São Paulo: EDUSP, 1998. 224p.
- TCHOBANOGLIOUS, George, THEISEN, Hilary, VIGIL, Samuel A. *Integrated Solid Waste Management*. Singapore: McGraw-Hill, 1993. p.762-763.
- TIEFEL, Hilmar. *Entsorgung von Reststoffen am Beispiel von Eindampfkristallisat einer Sickerwasser – Reinigungsanlage*. BERICHTE AUS WASSERGÜTE - UND ABFALLWIRTSCHAFT, München: Technische Universität München, n.116, 1994. 160p.
- THE MERCK INDEX. 12th ed. USA: Merck&Co. 1996. 360 p.
- THEODORE, Louis, MCGUINN, Young C. *Pollution Prevention*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. p.195-196.

APÊNDICE

1. ELETRÓLISE

A eletrólise é o processo pelo qual uma corrente elétrica gerada por um potencial elétrico externo, efetua uma transformação química. Na FIG. 27 é mostrado um circuito típico de eletrólise.

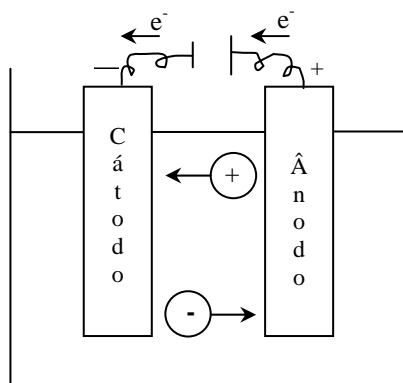


FIGURA 27 - Célula eletrolítica

As duas linhas verticais na parte superior do diagrama representam uma bateria, sendo a mais longa o terminal positivo e a mais curta o negativo. O circuito elétrico é composto pelas linhas enroladas, fios condutores, usualmente feitos de cobre, e pelo condutor eletrolítico, o eletrólito, contendo íons positivos e negativos com liberdade de movimento. O ponto ou superfície de contato entre esses dois tipos de condutores é denominado eletrodo. Quando a bateria entra em funcionamento, cria-

se um campo elétrico que força os elétrons pelos fios nas direções indicadas pelas setas. Os elétrons se acumulam no eletrodo da esquerda, sendo retirados no eletrodo da direita. Para que o circuito se complete reações eletroquímicas envolvendo perda ou ganho de elétrons, devem acontecer. O processo pelo qual alguma molécula ou íon aceita elétrons é dito redução, e o eletrodo, da esquerda, onde ocorre a redução é chamado sempre de cátodo. Quando a molécula ou íon liberta elétrons tem-se a oxidação. O eletrodo no qual ocorre a oxidação, da direita, é sempre chamado de ânodo. As duas reações são mostradas a seguir:

Processo de oxidação, ânodo



Processo de redução, cátodo



Para que o processo de redução no cátodo seja contínuo, deve haver um movimento de íons em sua direção. Esses íons são positivos e chamados cátions. Simultaneamente, os íons negativos, ânions, movem-se para o ânodo.

1.1 ASPECTOS QUANTITATIVOS DA ELETRÓLISE

O pesquisador inglês Michael Faraday estabeleceu, no começo do século XIX, através de experimentação, a relação quantitativa entre a quantidade de corrente elétrica e a extensão da oxidação e redução. Faraday verificou que o peso do elemento depositado ou liberado em um eletrodo é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade que passa através do eletrólito. Mostrou também que a mesma quantidade de eletricidade libera o mesmo número de equivalentes-grama de um elemento. Assim, a quantidade de prata liberada no cátodo pela passagem de 20 Coulomb de carga elétrica através de uma solução de sal de prata é o dobro da

quantidade que é obtida quando da passagem de 10 Coulomb. A passagem da mesma quantidade de eletricidade através de uma solução de sal de prata, sal de cobre, sal de ferro, sal de zinco e um ácido, libera quantidades de prata, cobre, ferro, zinco e hidrogênio proporcionais ao seu peso equivalente. Tais observações foram chamadas Leis de Faraday (SLABAUGH e PARSONS 1983; SIENKO e PLANE, 1961; PLETCHER e WALSH, 1990; MANTELL, 1950).

O número de gramas de um elemento que é liberada pela passagem de 1 coulomb de eletricidade através do eletrólito é chamado equivalente eletroquímico. De acordo com as leis de Faraday, equivalentes eletroquímicos são proporcionais aos equivalentes químico. A quantidade mínima de eletricidade requerida para liberar um equivalente-grama de um elemento é denominado Faraday – F e 1 Faraday corresponde a 96 494 Coulomb. Na prática observa-se que é necessário muito mais que isso, devido a fatores como:

- (i) separação de mais de um elemento, não considerado, pelo eletrodo;
- (ii) ocorrência de reações secundárias nos eletrodos;
- (iii) perdas mecânicas dos produtos da eletrólise.

1.2 POTENCIAL DE ELETRODO

Segundo SILVA (1981), um metal ao ser mergulhado em uma solução aquosa de seus íons fica sujeito a um sistema de natureza elétrica e química, resultando em uma diferença de potencial entre as fases sólida e líquida a que chamamos de potencial eletroquímico.

Diante dessa diferença de potencial o sistema tende a evoluir espontaneamente, até atingir um estado de equilíbrio – há um intercâmbio contínuo de íons metálicos entre as duas fases, mas a velocidade de intercâmbio em uma direção será diferente daquela em direção oposta; predominará aquela que diminua a energia livre do sistema.

A energia livre de um sistema eletroquímico é alterado ao variar a concentração iônica da solução. O mesmo ocorre com o potencial do eletrodo; o valor desse potencial é expresso pela equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (\text{A.3})$$

em que E é o potencial do eletrodo, E^0 o potencial do eletrodo padrão, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta, n número de equivalentes oxidados ou reduzidos, F a constante de Faraday e Q a relação das concentrações reais de íons existentes numa célula eletroquímica.

A passagem de um íon do metal para a solução é provocada pela existência de um campo elétrico denominado campo aplicado, \vec{E}^a . No início da dissolução, o campo aplicado é mais intenso mas vai enfraquecendo à medida que os íons passam para a solução. O metal fica eletrizado negativamente atraindo os íons positivos da solução, dando origem a uma dupla camada elétrica, conhecida como dupla camada de Helmholtz. À medida que os íons do metal são transportados para a solução, pela ação do \vec{E}^a , gera-se um campo eletrostático \vec{E}^e , o qual é sempre dirigido das cargas positivas para as cargas negativas, como mostra a FIG. 28. Pode-se observar que o \vec{E}^e tem sentido contrário ao \vec{E}^a .

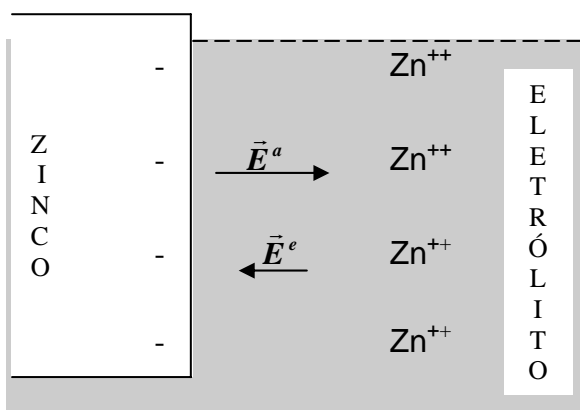


FIGURA 28 - Equilíbrio eletroquímico
FONTE - LUÍS, 1986.

À medida que os íons passam para a solução, as intensidades dos dois campos, \vec{E}^a e \vec{E}^e , variam de modo diferente – o campo \vec{E}^a vai enfraquecendo e o campo \vec{E}^e vai fortalecendo – atingindo-se um estado tal que \vec{E}^e e \vec{E}^a são iguais e opostos:

$$\vec{E}^a + \vec{E}^e = 0 \quad (\text{A.4})$$

Atinge-se então o equilíbrio eletroquímico ou termodinâmico.

Esse equilíbrio pode ser destruído à custa de ações exteriores, as quais podem fortalecer o campo \vec{E}^a ou o campo \vec{E}^e . No primeiro caso, o campo \vec{E}^a passa a preponderar sobre o campo \vec{E}^e e, conseqüentemente, prossegue a dissolução do metal e a sua corrosão eletroquímica; neste caso, o fortalecimento do campo \vec{E}^a é realizado à custa da saída de elétrons para um circuito exterior, FIG. 29. É o que ocorre nas pilhas elétricas, o campo \vec{E}^a é dirigido do eletrodo negativo para o eletrólito e prepondera sobre o campo \vec{E}^e , de sentido oposto.

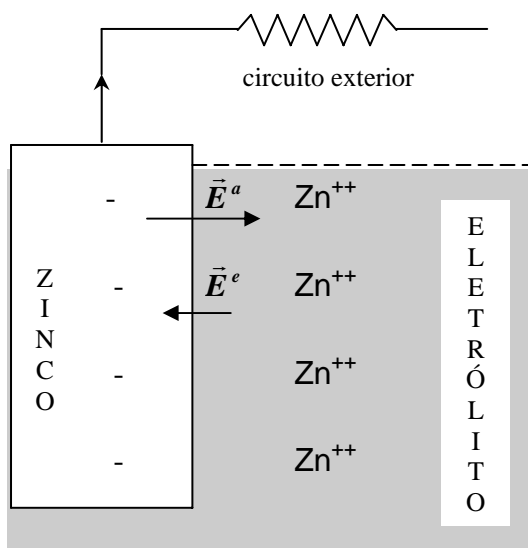


FIGURA 29 - Pilha elétrica
FONTE - LUÍS, 1986.

Se as ações exteriores se traduzirem por um fortalecimento do campo \vec{E}^e , os íons

tendem a se depositar sobre a lâmina do metal; esse fortalecimento consiste em fornecer elétrons, provenientes de uma fonte exterior em quantidade tal que neutraliza a carga elétrica dos íons depositados, FIG. 30. Isso se observa na eletrólise, o campo \vec{E}^e é dirigido do eletrólito para o eletrodo negativo e prepondera sobre o campo \vec{E}^a .

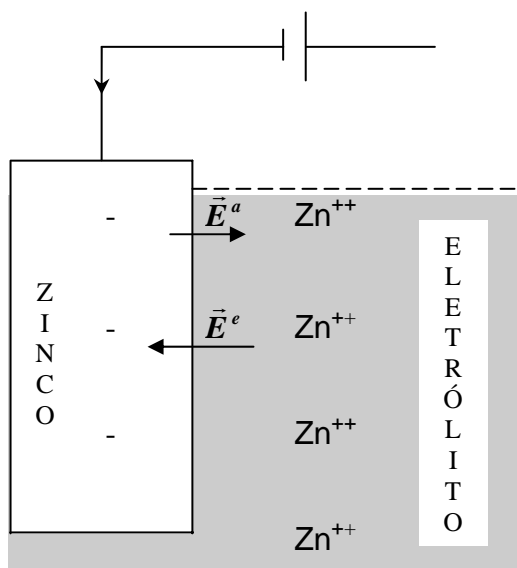


FIGURA 30 - Eletrolisador
FONTE - LUÍS, 1986.

Não sendo possível medir o potencial de eletrodo entre o metal e a solução de seus íons – somente o potencial de uma célula, onde se tem 2 eletrodos, é que pode ser medido – foi escolhido o eletrodo de hidrogênio como padrão. A este potencial atribui-se convencionalmente o valor zero, a qualquer temperatura.

Os dados da TAB. 22 se referem aos potenciais de alguns metais. Ela foi construída tomando-se como padrão o eletrodo de hidrogênio e empregando-se as condições do estado padrão, isto é, mergulhando-se os metais em soluções de seus íons de concentração 1M, 1 atmosfera de pressão e a 25°C e ordenando-os em relação ao potencial de hidrogênio. Os sinais atribuídos aos eletrodos são os dos potenciais-padrão de oxidação, que estão de acordo com as recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (SILVA, 1981).

TABELA 22 - Potenciais normais dos metais

Reação	Potencial em volt
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	- 2,954
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Rb}$	- 2,925
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	- 2,924
$\text{Ca}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	- 2,76
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2,714
$\text{Zn}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,763
$\text{Cr}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0,557
$\text{Fe}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Cd}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	- 0,401
$\text{Ni}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0,23
$\text{Sn}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0,136
$\text{Pb}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0,122
$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2$	0,000
$\text{Cu}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,344
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,797
$\text{Hg}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	0,798
$\text{Au}^{+++} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,36

FONTE - MANTELL (1950).

Quanto maior o valor negativo do potencial maior é a tendência do metal a perder elétrons e formar íons positivos, oxidando-se facilmente. Deduz-se pois que um metal desloca o outro de uma solução quando o seu potencial normal de eletrodo é mais negativo que o do segundo metal.

O valores dos potenciais apresentados acima referem-se a metais puros, não recobertos por camadas de óxido ou outras substâncias, imersos em solução a concentração padrão de seus íons e a temperatura constante de 25°C. O que se

observa, no entanto, é que as condições encontradas na prática são bastante diferentes uma vez que os metais puros quase não são usados, alguns metais formam camadas de óxidos extremamente aderentes e protetoras em sua superfície, o que lhes confere um potencial efetivo mais nobre (positivo) do que o indicado na tabela, normalmente os íons encontram-se em contato com vários íons diferentes dos seus.

1.3 POLARIZAÇÃO

Para que a eletrólise ocorra, os elétrons devem passar do ânodo para o cátodo através de um circuito elétrico externo ligando os dois eletrodos. A corrente dentro da célula consiste de íons positivos, cátions, que se deslocam para o cátodo e íons negativos, ânions, que se deslocam para o ânodo. A diferença algébrica do potencial dos respectivos eletrodos é igual a força eletromotriz, voltagem, da célula e pode ser descrita como:

$$E = E_c - E_a \quad (A.5)$$

Ao retirar corrente de uma célula para uso qualquer, certos efeitos irreversíveis ocorrem junto aos eletrodos que tendem a se opor à direção do fluxo de corrente. A esse fenômeno é dado o nome de polarização. Devido a esse fenômeno, o potencial de solução do ânodo torna-se mais catódico e o do cátodo, mais anódico; levando a um decréscimo constante da diferença de potencial entre os eletrodos o que acarreta a diminuição da quantidade de corrente no circuito fechado.

Segundo SILVA (1981), pode-se atribuir o fenômeno da polarização a três causas:

- (i) polarização por concentração
- (ii) sobrevoltagem de hidrogênio
- (iii) presença de camadas na superfície do eletrodo

Uma breve descrição acerca das causas da polarização é feita a seguir:

1.3.1 POLARIZAÇÃO POR CONCENTRAÇÃO

As concentrações iônicas no eletrólito no decorrer da eletrólise tornam-se diferentes do resto da solução original nas proximidades dos eletrodo, acarretando um gradiente de concentração – isso resulta da lentidão com que os íons se difundem nas vizinhanças dos eletrodos. A polarização pode ser afetada pela agitação da solução junto aos eletrodos e pela concentração das espécies iônicas que se difundem no meio (SILVA, 1981). Um aumento da agitação favorece a difusão dos íons pela diminuição do gradiente de concentração.

1.3.2 SOBREVOLTAGEM DO HIDROGÊNIO (POLARIZAÇÃO POR ATIVAÇÃO)

Metais com potencial de eletrodo acima do potencial do hidrogênio, ver TAB. 21, teoricamente deveriam desprender hidrogênio quando em contato com uma solução aquosa. Na prática, o que se observa no entanto, é que o hidrogênio antes de se desprender como gás tem uma considerável resistência adicional a superar. A diferença entre o valor real do potencial – potencial de eletrodo em que se observa o desprendimento do gás – e o valor teórico desse potencial é conhecida como sobrevoltagem do hidrogênio.

Atribui-se a sobrevoltagem do hidrogênio à polarização da superfície metálica pelo hidrogênio atômico eletricamente neutro. Esse gás, decorrente da reação entre o metal e o meio, é firmemente adsorvido pela superfície metálica, onde se acumula como hidrogênio atômico. Quando as pequenas quantidades de hidrogênio monoatômico adsorvidas na superfície metálica, reagirem para formar hidrogênio molecular o hidrogênio se desprenderá como gás ou se dissolverá na solução.

1.3.3 RESISTÊNCIA DAS CAMADAS (POLARIZAÇÃO ÔHMICA)

Durante o processo de eletrólise pode se formar sobre a superfície dos eletrodos uma camada protetora decorrente as reações do eletrodo e da ação do meio, que

impedem o contato do metal com o eletrólito. Isso acarreta um aumento de resistência no ânodo e reduz a velocidade de difusão dos reagentes e dos produtos ao redor dos eletrodos e no eletrólito, provocando um aumento de polarização dos eletrodos muitas vezes maior do que se a camada não estivesse presente.

1.4 CONDUTÂNCIA

Nos processos de eletrólise existem resistências ôhmicas as quais levam à perda de energia e liberação de calor. Os contatos, conexões e junções há resistências de contato que podem ser minimizadas por um bom processo de fabricação. Assim como o eletrodo, o eletrólito é também um condutor no sistema. O eletrólito apresenta resistência ôhmica. A passagem de corrente pelo eletrólito causa modificações químicas nos eletrodos, que são os pontos ou áreas de contato no circuito.

Para um condutor de seção transversal uniforme em toda a sua extensão, a resistência é diretamente proporcional ao comprimento e inversamente proporcional à área, como mostra a equação.

$$R = r \cdot \frac{l}{A} \quad (\text{A.6})$$

onde R representa a resistência, r a resistência específica, l o comprimento e A a área do condutor.

Se o comprimento do condutor for dado em cm e a sua área em cm^2 o valor da resistência resultante é expresso em ohms por centímetro e corresponde à resistência específica.

$$r = \frac{RA}{l} \quad (\text{A.7})$$

Se a condutividade é o recíproco da resistência, a condutividade específica leva à mesma relação para resistência específica. De acordo com a lei de Ohm:

$$V = R \times I \quad (\text{A.8})$$

onde V é a voltagem, R a resistência e I a densidade de corrente

Fazendo,

$$\frac{1}{R} = \frac{I}{E} \quad (\text{A.9})$$

tem-se a condutividade específica k igual a:

$$k = \frac{Il}{EA} \quad (\text{A.10})$$

a qual corresponde à corrente fluindo através do eletrólito a um potencial de 1 V.

Segundo MANTELL (1950), a condutividade de uma solução depende da natureza do eletrólito, da concentração da solução e da temperatura. O aumento da concentração leva ao aumento da condutividade específica.

1.5 APLICAÇÕES DOS PROCESSOS ELETROQUÍMICOS

A eletrólise tem como principais aplicações a recuperação de certas substâncias elementares a partir de matérias-primas naturais. O cloro, o sódio e o hidrogênio são obtidos pela eletrólise de uma solução de NaCl fundido ou aquoso. Quase todo o alumínio é obtido atualmente eletrolisando-se uma solução de Al_2O_3 dissolvido em criolita fundida. No estado de fusão, também o MgCl_2 é eletrolisado dando magnésio e cloro (SLABAUGH e PARSONS, 1983).

Segundo THEODORE e McGUINN (1992), o processo eletrolítico pode ser usado para recuperar metais pesados, incluindo metais tóxicos decorrentes de soluções aquosas concentradas. A eletrólise não é comum para o tratamento de esgotos domésticos ou viscosos – decorrentes da produção de alcatrão – e, para o tratamento de lixo, é limitada devido aos altos custos. Uma aplicação freqüente é a

recuperação de metais de águas residuárias, como cobre, para reciclagem ou reuso. O custo da energia empregada na eletrólise pode ser de 10 a 15% do custo da operação. Emissões gasosas podem ocorrer e exigem tratamento para serem eliminadas na atmosfera, para o caso de serem perigosas.

A aplicação mais comum da eletrólise para o tratamentos de resíduos é a remoção parcial de metais pesados decorrentes de soluções de decapagem de cobre (THEODORE e McGUINN, 1992).

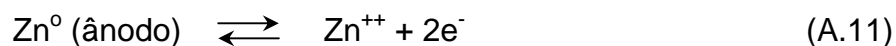
2. ELETROREFINO

Segundo PEHLKE (1973), o eletrorefino é usado por toda indústria metalúrgica como o principal método de refino de metais como cobre, níquel e chumbo. Metais preciosos, presentes como impurezas no minério, podem também ser recuperados como subprodutos – aproximadamente 75% da produção primária, mundial, de prata se dá como um subproduto do refino do cobre e chumbo (MANTELL, 1950; PEHLKE, 1973). Esse processo é praticado ainda na purificação de outros metais tais como prata, ouro, ferro, estanho e cobalto (MANTELL, 1950), sendo mais comum que a recuperação eletrolítica dos metais (PLETCHER & WALSH, 1990).

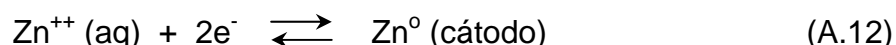
O eletrorefino é normalmente realizado fazendo-se passar uma corrente através de uma solução iônica, onde encontram-se mergulhados um ânodo, constituído de um metal “M” impuro e um cátodo de mesmo metal “M”, puro. O ânodo é eletroquimicamente dissolvido no eletrólito formando íons do elemento a ser purificado. Esses íons são então transportados através do eletrólito para o cátodo, onde são depositados como átomos, ocorrendo assim o refinamento do material do ânodo (PEHLKE, 1973; ARSDALE, 1965).

As reações decorrentes do refinamento do zinco, obtido a partir das pilhas zinco-carbono, são mostradas abaixo:

O zinco é dissolvido, mediante uma reação eletroquímica, no ânodo. Dois elétrons são transferidos de acordo com a reação,



- (i) Os cátions Zn^{++} em solução migram para o cátodo.
- (ii) Os elétrons liberados no ânodo são conduzidos para o cátodo através do circuito externo.
- (iii) Os elétrons e os cátions Zn^{++} se combinam novamente na superfície do cátodo, produzindo zinco metálico que se deposita nesta superfície, como mostra a reação,



As impurezas presentes no metal do ânodo podem permanecer nele, dissolverem-se no eletrólito, contaminando-o, ou depositarem-se no fundo da célula eletrolítica na forma de lodo anódico (MANTELL, 1950; PLETCHER & WALSH, 1990). A filtração do eletrólito permite a remoção da lama. Para reutilizar o eletrólito é necessário purifica-lo – por exemplo por cementação⁸, neutralização ou precipitação. O procedimento específico depende da concentração e do tipo de impurezas no eletrólito. O processamento da lama e do eletrólito permite a recuperação dos metais de interesse. A FIG. 31 é uma síntese do processo total.

⁸ Consiste na precipitação do metal em solução na forma metálica, através da oxidação de um outro metal mais eletropositivo (CIMINELLI, 1993)

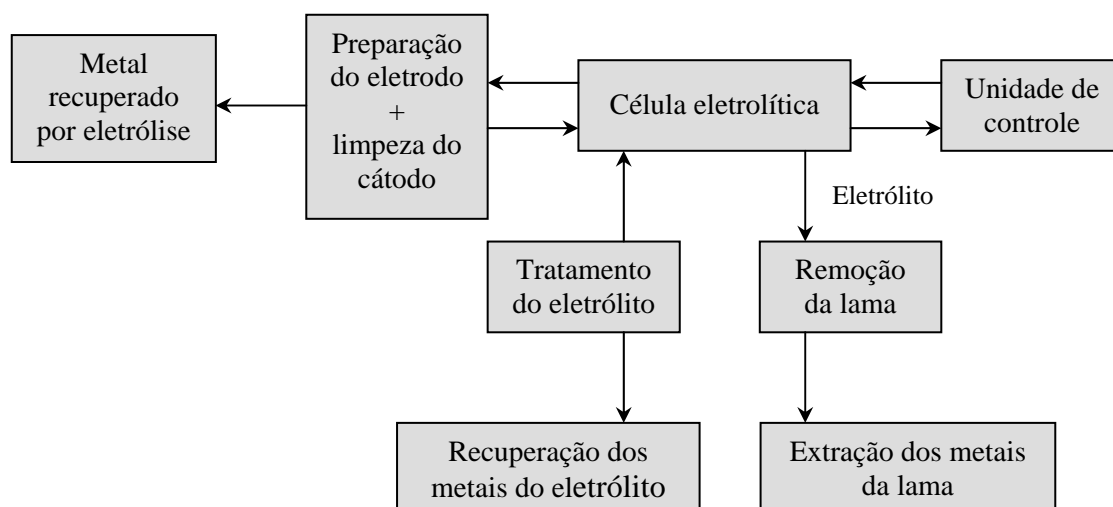


FIGURA 31 - Processo hidrometalúrgico que engloba a etapa eletrolítica para o refinamento de um metal e a recuperação de outros elementos
FONTE - PLETCHER & WALSH, 1990.

Os fatores técnicos mais importantes no eletrorefino são: a pureza do cátodo, a taxa de produção e o consumo específico de energia. Esses fatores são influenciados primeiramente pela qualidade do ânodo, condições do eletrólito e densidade de corrente do cátodo (PLETCHER & WALSH, 1990). Os parâmetros para o eletrorefino de alguns metais são mostrados na TAB. 23.

TABELA 23 - Parâmetros para alguns processos de eletrorefino

Metal	Concentração dos componentes no Eletrólito (g.dm ⁻³)	I (mAcm ⁻²)	Voltagem da célula (V)	T (°C)	Eficiência da corrente (%)	Impurezas metálicas	
						Lama	Solução
Cu	CoSO ₄ (100 - 140) H ₂ SO ₄ (180 - 250)	10 - 20	0,15 - 0,3	60	95	Ag, Au, Ni, Pb, Sb	Ni, As, Fe, Co
Ni	NiSO ₄ (140 - 160) NaCl (90) H ₃ BO ₃ (10 - 20)	15 - 20	1,5 - 3,0	60	98	Ag, Au, Pt	Cu, Co
Co	CoSO ₄ (150 - 160) Na ₂ SO ₄ (120 - 140) NaCl (15 - 20) H ₃ BO ₃ (10 - 20)	15 - 20	1,5 - 3,0	60	75 - 85	—	Ni, Cu
Pb	Pb ⁺² (60 - 80) H ₂ SiF ₆ (50 - 100)	15 - 25	0,3 - 0,6	30 - 50	95	Bi, Ag, Au, Sb	—
Sn	Na ₂ SnO ₃ (40 - 80) NaOH (8 - 20)	5 - 15	0,3 - 0,6	30 - 50	65	Pb, Sb	—

FONTE - PLETCHER & WALSH, 1990.

Como pode ser visto na TAB. 22, a densidade de corrente para obter metais puros é sempre baixa. Com exceção do estanho, as eficiências de corrente são boas e as voltagens da célula podem ser baixas. No processo ideal a voltagem da célula é necessária apenas para direcionar a corrente através do eletrólito uma vez que no eletrorefino a reação no cátodo é o inverso daquela que acontece no ânodo. Na prática, reações de sobrevoltagem estão associadas ao cátodo e ânodo. Os consumos de energia são relativamente baixos – da ordem de 200 - 1500 kWh/t metal. O tempo de residência do metal na célula é de 21 - 28 dias (PLETCHER & WALSH, 1990).

3. CRISTALIZAÇÃO

Segundo McCABE e SMITH (1976), a cristalização é a formação de partículas sólidas dentro de uma fase homogênea; ela pode ser efetuada a partir de um vapor, de um sólido fundido ou de uma solução. Processos de cristalização ocorrem na natureza em larga escala, desde a formação da neve e do gelo até a formação de rochas ígneas, de argilominerais, precipitação de carbonato de cálcio no mar, biocristalização de ossos, dentes, conchas, etc. A cristalização é importante como uma operação unitária industrial uma vez que muitas substâncias são comercializadas na forma de cristais.

A produção de cristais usa métodos que vão desde os mais simples – através do resfriamento de tabuleiros contendo soluções concentradas quentes – até os mais complexos como a cristalização contínua, que visam a obtenção de produtos com partículas de dimensões, forma, teor de umidade e pureza muito uniformes.

A cristalização permite a obtenção de substâncias químicas puras, sólidas, a partir de soluções relativamente impuras. Em termos de exigências energéticas a cristalização requer muito menos energia para a separação que a destilação ou muitos outros métodos de purificação; além de poder ser efetuada em temperaturas relativamente baixas (PERRY et al., 1963).

A maior parte das aplicações industriais da cristalização visa geralmente a

purificação de um produto e a obtenção de um certo estado granulométrico caracterizado pela distribuição de tamanho e forma dos cristais – as propriedades dos produtos dependem criticamente do estado granulométrico. Dependendo da aplicação, propriedades tais como: cor, alvura, facilidade de escoamento, solubilidade, ausência de partículas muito finas dentre outras são de grande importância.

O cristal pode ser definido como um sólido composto por átomos, moléculas ou íons dispostos numa configuração ordenada e repetitiva. As distâncias e os ângulos entre as partículas de uma substância definida são constantes e fornecem uma figura característica de difração de raio X, de onde se pode determinar os seus respectivos parâmetros. Quando um cristal cresce sem o impedimento de outros cristais ou de outros sólidos, a sua forma poliédrica pode manter-se fixa – é o que se chama um cristal invariante (FOUST, 1980). A seção transversal de um cristal invariante durante o crescimento pode ser visto na FIG 32.

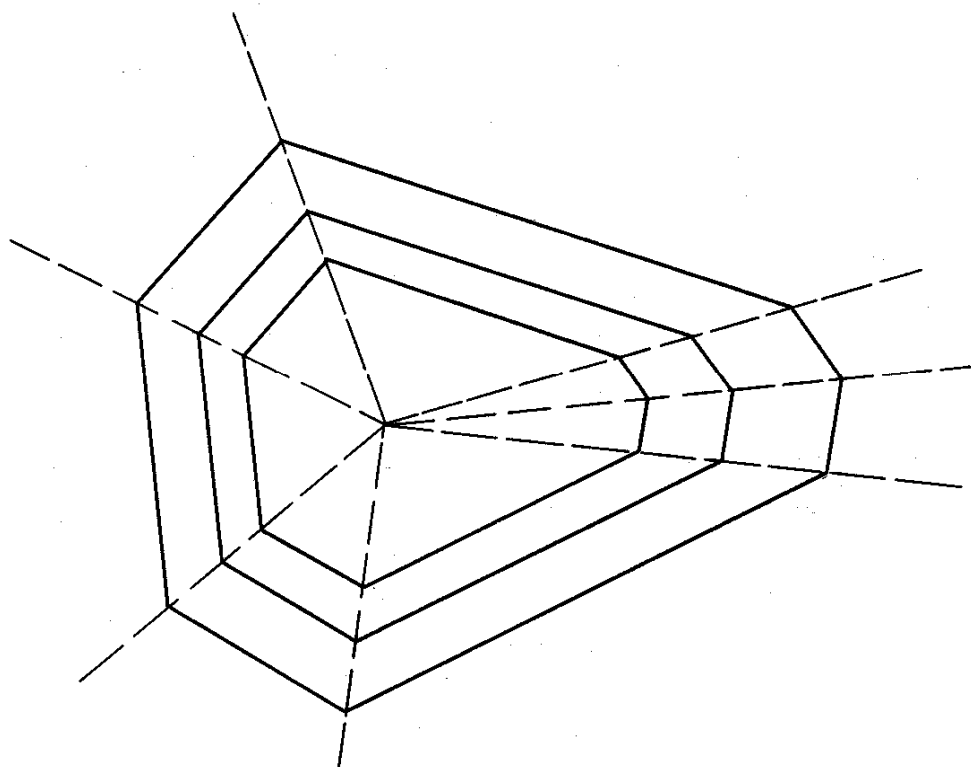


FIGURA 32 - Crescimento de um cristal invariante
FONTE- McCABE e SMITH, 1976.

Num desses cristais, uma única dimensão pode ser usada para caracterizar o volume, a área superficial total ou outros parâmetros como a área superficial por unidade de volume. A existência de potenciais não-homogêneos provoca o crescimento mais rápido do cristal numa dimensão do que em outra resultando em distorções do mesmo.

Formação do cristal

O processo de cristalização a partir de uma solução consiste essencialmente de duas etapas que de forma geral progridem ao mesmo tempo mas que podem ser, em certo grau, controladas independentemente. São elas:

- (i) formação de pequenos núcleos de partículas ou nucleação;
- (ii) crescimento dos núcleos.

A força motriz comum aos dois processos, de nucleação e de crescimento, é a supersaturação⁹ que se refere à quantidade de soluto presente na solução comparada com a quantidade que estaria presente na solução mantida durante um período de tempo muito longo em contato com a fase sólida. Esta última quantidade é a solubilidade no equilíbrio, numa temperatura e numa pressão determinadas.

Supersaturação

Segundo PERRY et al. (1963), a supersaturação pode ser expressa como um coeficiente,

$$S = \frac{\text{partes do soluto}/100 \text{ partes do solvente}}{\text{partes do soluto em equilíbrio}/100 \text{ partes do solvente}} \geq 1,0$$

onde S corresponde à supersaturação.

⁹ Tanto a nucleação quanto o crescimento não ocorrem em soluções saturadas ou insaturadas.

Segundo McCABE e SMITH (1976), a supersaturação é a diferença de concentração entre a solução supersaturada na qual o cristal está crescendo e a solução em equilíbrio com o cristal, à mesma temperatura. A supersaturação pode ser gerada por um ou mais de três métodos:

- (i) se a solubilidade da solução aumenta fortemente com o aumento na temperatura – é o caso de muitos sais inorgânicos comuns e substâncias orgânicas – uma solução orgânica se torna supersaturada pelo simples resfriamento.
- (ii) se a solubilidade depende pouco da temperatura – é o caso do sal comum – a supersaturação pode ser gerada pela evaporação de uma parte do solvente.
- (iii) se nem o resfriamento nem a evaporação levam ao resultado pretendido – no caso em que a solubilidade é muito alta – a supersaturação pode ser gerada adicionando um terceiro componente que poderá agir fisicamente formando com o solvente original uma mistura na qual a solubilidade do soluto é repentinamente reduzida. Este processo é conhecido como salinização.
- (iv) ou se uma precipitação quase completa é necessária, um novo soluto pode ser criado quimicamente pela adição de um terceiro componente que irá agir com o soluto original e formar uma substância insolúvel. Esse processo é chamado precipitação.

Nucleação

De acordo com FOUST et al. (1980), a cristalização principia com um mecanismo de nucleação pelo qual se forma um pequeno cristal. Em um líquido homogêneo o processo principia pela associação ocasional de moléculas do soluto, provocada pelo movimento caótico normal das moléculas. Na maioria das vezes esse aglomerado se dissocia, ainda pela ação da atividade molecular normal; no entanto, em alguns casos, pode-se juntar ao aglomerado moléculas adicionais e ele principia a assumir o espaçamento regular das moléculas e a formar uma nova fase. Nesse ponto o aglomerado é denominado um embrião – nucleação primária ou homogênea.

O embrião tem normalmente uma vida curta e redissolve com facilidade em decorrência do gradiente de concentração favorecer a transferência de massa do

embrião para a solução. A adição de maior número de moléculas ao embrião torna-se mais provável à medida que a supersaturação aumenta; o embrião cresce e se estabiliza e forma-se um núcleo¹⁰ do cristal. Uma vez que o núcleo de um cristal esteja bem formado, a sua tendência é crescer – a investigação da termodinâmica das superfícies mostra que a solubilidade dos cristais diminui à medida que as suas dimensões aumentam. Tanto a nucleação homogênea quanto a heterogênea¹¹ ocorrem em grau pequeno no magma¹² de um cristalizador.

A nucleação secundária ou de contato ocorre pela formação de novos núcleos nas superfícies e arestas de “sementes” de cristal presentes no magma, seguida pela quebra e afastamento desses núcleos, e também, pela formação de núcleos em áreas de baixo teor de energia, nas vizinhanças das superfícies dos cristais ou das superfícies do cristalizador (FOUST et al., 1980). Ela ocorre em condições de baixa supersaturação sendo extremamente sensível a ocorrência de impactos (McCABE e SMITH, 1976).

Crescimento do cristal

Do ponto de vista geométrico um cristal é um sólido limitado por planos. A forma e o tamanho desse sólido são funções dos ângulos interfaciais e das dimensões lineares das faces. Cada face de um cristal em crescimento ou em dissolução, à medida que se afasta ou se aproxima do centro do cristal, mantém o paralelismo com a sua posição inicial, em consequência da constância dos seus ângulos – é o que se chama de princípio do deslocamento paralelo das faces (PERRY et al., 1963). A velocidade em que uma face se move na direção perpendicular à sua posição inicial é a taxa de crescimento dessa face.

O termo “hábito cristalino” do ponto de vista industrial refere-se aos tamanhos

¹⁰ As moléculas que formam um núcleo devem não só aglutinar-se, resistindo à tendência de redissolução, mas também devem ficar orientadas numa rede fixa (PERRY et al., 1963).

¹¹ Segundo FOUST et al. (1980), a nucleação heterogênea é a nucleação sobre partículas insolúveis muito pequenas.

¹² Na cristalização industrial a partir de solução a mistura das fases “licor mãe e cristais de todos os tamanhos” – a qual ocupa o cristalizador e é depositada como um produto – é chamada de magma (McCABE e SMITH, 1976).

relativos das faces do cristal. Apesar de nenhuma lei geral controlando o hábito de um cristal ter sido descoberta, o hábito de diversos produtos é de grande importância – os cristais em plaquetas são muito difíceis de lavar durante a filtração ou a centrifugação; os cristais longos, aciculares, tendem a quebrar-se facilmente durante a centrifugação e a secagem; os cristais entrelaçados ou complicados quebram com mais facilidade no transporte que aqueles de hábito grosseiro e compacto; as partículas esféricas, formadas pelo atrito durante o crescimento, provocam menores dificuldades quanto à formação de tortas que os cristais cúbicos ou de outras formas compactas (PERRY et al., 1963).

O hábito de um cristal pode ser modificado por pequenas quantidades de substâncias estranhas. Pronunciada alteração no hábito cristalino pode ser observada quando da modificação do ambiente de alcalino para ácido ou pela adsorção seletiva de corantes pelas diferentes faces de um cristal. A presença de outros ânions e cátions solúveis tem, freqüentemente, o mesmo efeito. Na TAB. 24 encontram-se alguns aditivos e os seus efeitos.

TABELA 24 - Algumas impurezas que modificam o hábito do cristal

Material cristalizado	Aditivo(s)	Efeito	Concentração
Ba(NO ₂) ²	Mg, Te ⁺⁴	ajuda o crescimento	-
NaCl	Uréia	forma octaedros	pequena
Na ₂ CO ₃ . H ₂ O	Ca ⁺² e Mg ⁺²	aumenta a densidade	400 ppm
NH ₄ Cl	Mn, Fe, Cu, Co, Ni, Cr	ajuda o crescimento	pequena
(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄ , SO ₂	cristais aglomerados	1000 ppm
MgSO ₄ . 7H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇	ajuda o crescimento	5%
ZnSO ₄ . 7H ₂ O	bórax	ajuda o crescimento	-
Pentaeritritol	solvente de acetona	forma placas	-
Naftaleno	do ciclohexano	forma agulhas	-
KNO ₂	Fe	ajuda o crescimento	pequena

FONTE - Adaptado de PERRY et al., 1963.

O princípio da superposição é uma lei geométrica referente ao crescimento do cristal. Ela se baseia na velocidade de crescimento das diferentes faces do cristal –

faces diferentes têm velocidade de translação diferentes. No crescimento de um cristal sobrevivem somente as faces que têm a velocidade de translação mais baixa; na dissolução as sobreviventes são as faces que têm as velocidades de translação mais elevadas. Por exemplo, na FIG 33 pode-se observar a seção reta de um cristal em crescimento. Os polígonos que aparecem na figura representam os diversos estágios no crescimento do cristal. As faces que crescem lentamente são marcadas pela letra A – velocidades de translação baixas – e as que crescem rapidamente são marcadas pela letra B – velocidades de translação elevadas. A partir dessa figura torna-se evidente que as faces B tendem a desaparecer à medida que são “superpostas” pelas faces A, mais lentas..

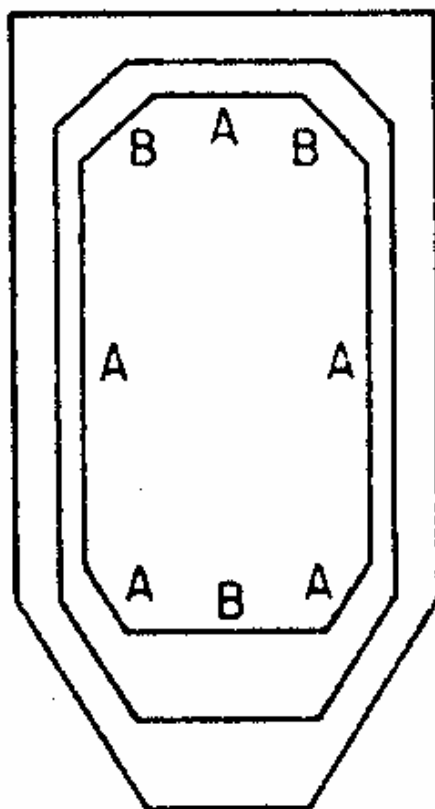


FIGURA 33 - Princípio da superposição
FONTE – PERRY et al., 1963.

Lei ΔL para crescimento do cristal

McCABE e SMITH (1976) mostraram que todos os cristais geometricamente similares e de mesmo material em uma mesma solução crescem a uma mesma taxa. Esse crescimento é medido como um aumento no comprimento ΔL , em mm, na dimensão linear de um cristal. Desde que todos os cristais estejam sujeitos às mesmas condições, esse aumento independe do tamanho inicial dos cristais.

Embora essa lei não seja aplicável a todos os casos, ela é razoavelmente precisa em situações em que se tem cristais menores que 50 mesh – 0,3 mm.

Aplicações da cristalização

Do ponto de vista ambiental a cristalização é uma operação potencial no tratamento de efluentes – por precipitação ou evaporação são retirados e eventualmente concentrados componentes de soluções para se obter resíduos sólidos ou produtos que possam ser reciclados. A cristalização de sulfatos de cobre, ferro, cádmio, zinco, níquel e de cloretos de ferro a partir de soluções de decapagem da indústria metalúrgica e soluções usadas na produção de circuitos eletrônicos são alguns exemplos. Materiais radioativos ou metais pesados podem ser incluídos em cristais estáveis e serem descartados ou até reutilizados em forma de materiais de construção.

4. SOLIDIFICAÇÃO

A tecnologia de solidificação também conhecida como encapsulamento, estabilização ou fixação consiste em estabilizar os resíduos perigosos e transformá-los em materiais menos poluentes, através da adição de aglomerantes e processos físicos (CETESB, 1985). Sob o ponto de vista técnico esse processo melhora as características físicas e facilita o manuseio do resíduo, reduz a mobilidade dos componentes tóxicos para o meio circundante, limita a solubilidade de qualquer constituinte do resíduo e permite obter um produto tratado com resistência mecânica e integridade estrutural (CETESB, 1985; LANGE et al., 1998).

Os termos solidificação/estabilização (S/E) são empregados concomitantemente. A distinção técnica entre eles reside no fato de que a solidificação refere-se à técnica que transforma o resíduo líquido, pastoso ou sólido em um monólito de alta integridade estrutural – esse processo não envolve necessariamente uma interação química entre o resíduo e os agentes solidificantes. Já a estabilização refere-se ao processo de conversão do resíduo para uma forma quimicamente mais estável. Esta conversão pode acontecer durante a solidificação, e quase sempre envolve reações físico-químicas para transformar o contaminante em uma forma menos móvel e tóxica (LANGE et al., 1998).

De acordo com o tipo de agente solidificante utilizado, os sistemas de S/E podem ser classificados em sete grupos:

- (i) matrizes de cimento (CPS, CPS e materiais pozolânicos, etc.)
- (ii) matrizes de cal (cal, cal e materiais pozolânicos, etc.)
- (iii) materiais absorventes (argilas, serragem, etc.)
- (iv) materiais termoplásticos
- (v) polímeros estabilizados termicamente
- (vi) vitrificação
- (vii) materiais cerâmicos

A S/E em matrizes de cimento e vitrificação são abordadas a seguir.

4.1 MATRIZ DE CIMENTO

A S/E em matrizes de cimento é particularmente eficiente para resíduos com elevados teores de metais tóxicos (CETESB, 1985). A tecnologia envolvida neste processo requer materiais disponíveis *in locu*, resíduo *in natura*, utilização de equipamentos comuns para manuseio e mistura do cimento além de baixo consumo de energia – o que barateia o processo quando comparado com tratamentos de alta-energia, tais como vitrificação e incineração (CETESB, 1985; LANGE et al., 1998).

Outra vantagem é a possibilidade de tratamento de resíduos metálicos *in situ*, isto é, onde os rejeito foram indevidamente dispostos. O uso de outros materiais

considerados como resíduos, como escória de alto-forno, cinzas volantes e outros aditivos inorgânicos também podem ser incorporados ao processos de S/E, pois além de apresentarem boa compatibilidade com o cimento, trazem outros benefícios como a minimização na disposição dos mesmos.

Segundo LANGE (1998), a solidificação em matrizes de cimento baseia-se na formação de uma matriz de silicato ou alumino-silicato – decorrente da reação de hidratação do cimento – dentro da qual os componentes dos resíduos são incorporados. Quando apropriadamente preparado o produto solidificado deve permitir apenas a liberação gradual dos componentes tóxicos para o meio ambiente (ANDERSON et al., 1979).

A S/E em matrizes de cimento tem como base a reação de hidratação do cimento. A cimentação da mistura resíduo/cimento inicia-se quando a água é adicionada, diretamente ou já como parte do resíduo. O aluminato tricálcico (C_3A) presente no cimento hidrata quando em contato com a água provocando um rápido endurecimento da mistura. Vários tipos de cimentos têm sido utilizados nos processos de S/E, porém, os cimentos Portland foram os que obtiveram uma aplicação mais substancial nesta tecnologia (CONNER, 1990).

No Brasil, o cimento Portland de uso mais comum é o cimento Portland simples – CPS. Ele é composto de 4 fases principais, como mostra a TAB 25, porém, as fases alita e belita são as que mais contribuem para o desenvolvimento da resistência estrutural.

TABELA 25 - Composição do cimento Portland

Fase	Composição (%)	Fórmula	Nomenclatura
Alita	50 - 70	Ca_3SiO_5	C_3S
Belita	15 - 30	Ca_2SiO_4	C_2S
Aluminato tricálcico	5 - 10	$Ca_3Al_2O_6$	C_3A
Ferro aluminato tetracálcico	5 - 15	Ca_2AlFeO_5	C_4AF

FONTE - TAYLOR, 1990.

Para melhorar e modificar o desempenho do concreto diferentes misturas ou preparos químicos têm sido usados; o primeiro material utilizado foi o cloreto de

cálcio em 1885. Hoje, muitos outros aditivos têm sido desenvolvidos para promover modificações na estrutura do concreto, eles agem como impermeabilizantes, agentes aceleradores/retardadores, etc. Apesar de serem usados em pequenas quantidades, em alguns casos eles podem ter efeitos prejudiciais nas propriedades gerais do concreto (LANGE, 1996,1998).

A S/E de resíduos perigosos com CPS envolve a exposição de pequenas quantidades de cimento com grandes quantidades de resíduos, podendo resultar na interferência do processo de hidratação. Estudos feitos em laboratório têm demonstrado que muitos resíduos ditos adequados para serem solidificados em matrizes de cimento apresentaram efeitos devastadores às reações de hidratação do cimento Portland além de causarem a lixiviação dos seus componentes tóxicos para o meio ambiente (HILLS et al., 1992_(b)). Isso mostra que existem limitações, ainda não bem definidas, na aplicação do cimento Portland na tecnologia de S/E.

A solidificação de diferentes constituintes químicos encontrados em resíduos industriais e suas interferências tem sido estudada por inúmeros cientistas, de forma a definir metodicamente as interações de um constituinte particular com a pasta de cimento (POON et al., 1985; EL KORCHI et al., 1986; CHOU et al., 1988; ROY et al., 1991). Isso tem permitido a separação dos constituintes prejudiciais ao processo daqueles não prejudiciais possibilitando o pré-tratamento ou rejeição dos primeiros. A compatibilidade de alguns resíduos com a tecnologia de S/E em matrizes de cimento é apresentada na TAB. 26.

TABELA 26 - Compatibilidade de alguns resíduos com a tecnologia de S/E em matrizes de cimento

Componente do resíduo	Compatibilidade
Metais pesados	Compatível
Materiais radioativos	Compatível
Oxidantes inorgânicos	Compatível
Resíduos ácidos inorgânicos	O cimento neutraliza os ácidos
Solventes orgânicos e óleos	Muitos impedem o endurecimento
Sólidos orgânicos (plástico, resina, alcatrão)	Boa. Pode aumentar a durabilidade

FONTE - LANGE, 1998.

O pré-tratamento de alguns materiais inorgânicos metálicos é necessário e permite:

- (i) a redução química do cromo hexavalente para o estado trivalente – menos solúvel e menos tóxico;
- (ii) a eliminação de contaminantes problemáticos como a destruição do cianeto ou eliminação da amônia;
- (iii) a degradação de complexos solúveis de níquel para níquel iônico;
- (iv) a remoção de sais higroscópicos como Na_2SO_4 por extração aquosa.

Para a remoção de materiais orgânicos voláteis existe uma grande variedade de opções para o pré-tratamento:

- (i) extração;
- (ii) biodegradação;
- (iii) oxidação química;
- (iv) lavagem do solo;
- (v) remoção térmica;
- (vi) adição de absorventes como argilas, carbono ativado, cinzas volantes, etc. antes da mistura.

A seleção dos agentes solidificantes, dos aditivos e do pré-tratamento para um certo resíduo requer uma cuidadosa consideração dos seus componentes pois, o tratamento de um resíduo com múltiplos contaminantes pode tornar-se tão complexo que o processo S/E pode passar a ser apenas um dos tratamentos aplicados dentro de um sistema de tratamento.

Segundo LANGE (1996, 1998), os fundamentos teóricos que suportam a tecnologia da S/E em matrizes de cimento são muitas vezes excessivamente simplificados. A complexidade dos resíduos industriais e os possíveis mecanismos de interferência resíduos/agentes solidificantes não têm sido avaliados adequadamente. O atual nível de conhecimento relacionado à fixação dos constituintes dos resíduos é limitado, principalmente no que diz respeito a estudos de longo prazo.

4.2 VITRIFICAÇÃO

A vitrificação é um processo de inertização de resíduos contendo óxidos metálicos, através da sua incorporação à estrutura de um vidro – que pode ser obtido de vidros reciclados – por meio da fusão ou da sinterização¹³. A incorporação do resíduo por meio da fusão ocorre a altas temperaturas enquanto a sinterização exige temperaturas menores.

Várias vantagens podem ser observadas na incorporação por sinterização a baixa temperatura:

- (i) menor consumo de energia;
- (ii) fornos mais baratos;
- (iii) evita-se a decomposição e evaporação de parte do resíduo;
- (iv) dispensa o uso de cadinho.

As temperaturas típicas de sinterização oscilam entre 750 e 1 000°C enquanto as temperaturas de fusão encontram-se acima dos 1 350°C.

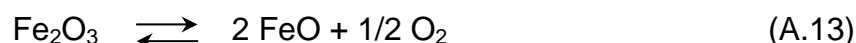
A vitrificação pode ser efetuada combinando o resíduo com cinzas vulcânicas tais como pozolana ou *trass*, cinzas volantes de centrais térmicas a base de carvão, escórias de alto forno e escórias da queima de lixo.

4.2.1 MATERIAIS EXPANDIDOS OU ESPUMAS DE VIDRO

Os materiais expandidos são materiais inorgânicos não-metálicos com alta porosidade, baixa densidade e geralmente bons isolantes acústicos e térmicos. Eles podem ser usados como agregado leve em concretos e em outras aplicações onde leveza e propriedades isolantes são vantajosas.

¹³ Processo de consolidação que ocorre a temperaturas inferiores ao ponto de fusão.

Uma argila é chamada de expansiva quando aumenta de volume ao ser submetido a um aquecimento muito rápido – o fenômeno é atribuído à liberação de gás na faixa de temperatura em que a argila começa a fundir, entrando em um estado chamado de piroplástico. Nas argilas expansivas mais comuns o aumento de volume é atribuído à liberação de oxigênio devido à ocorrência da reação:



A expansão de argilas é efetuada em larga escala na produção de agregados leves para concreto. LOW (1982) descreve a obtenção de um novo material de construção com boas características de isolamento térmico utilizando como matéria prima básica vidro cálcico-sódico obtido de garrafas usadas. O pó desse vidro é misturado a pó de mica – muscovita ou flogopita.

Inicialmente o vidro é granulado por britagem e impacto para obter um tamanho máximo de partícula de 0,5 mm. Em seguida o granulado é submetido a moagem em um moinho de bolas, sendo a fração entre 150 e 300 μm misturada com mica de mesma faixa granulométrica. Adiciona-se à mistura 6% de água como agente umectante. Os corpos de prova são conformados sob pressão em um molde. A queima é realizada entre 700 e 1000°C com tempos entre 15 e 120 min.

A desidroxilação da mica fornece vapor de água que dentro do vidro viscoso semi-líquido forma bolhas que se expandem por aquecimento. Mediante um resfriamento rápido o material expandido se torna sólido sem maior contração. A partir de um certo limite o aumento do teor de mica na mistura faz com que a quantidade de líquido formado não seja mais suficiente para molhar toda a superfície das partículas de mica resultante em um material mais denso e menos poroso.

A densidade do material expandido obtido por este procedimento varia entre 750 e 850 kg/m^3 e a condutividade térmica é cerca de 0,165 W/mK. A temperatura máxima a que pode ser submetido é 500°C. O material não absorve água por capilaridade.