

RECICLAGEM DE PILHAS PRIMÁRIAS: COMUM E ALCALINA

Helio Siqueira de Lima Júnior

Bolsista de Iniciação Científica, Eng. de Materiais, UFRJ

Ramon Veras Veloso de Araújo

Orientador, Eng^o de Minas, M. Sc.

RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados obtidos em duas etapas implantadas no âmbito do projeto de reciclagem de pilhas primárias, a saber: coleta seletiva de pilhas e abertura mecânica, em moinho de martelos.

Foram realizados 10 ciclos de amostragem, resultando na coleta de 30kg de pilhas. Na etapa de moagem, observou-se que o tamanho das pilhas tem um efeito significativo na eficiência do processo, sendo necessária uma prévia classificação do material

1. INTRODUÇÃO

As pilhas estão definitivamente presentes no dia-a-dia do homem moderno, e são amplamente utilizadas em aparelhos como rádios, brinquedos, relógios, calculadoras, telefones e computadores. Essas pilhas contêm elementos potencialmente poluentes, tais como, níquel, cromo, lítio e principalmente cádmio e mercúrio. Depois de usadas, as pilhas de uso doméstico são descartadas no lixo urbano e são encaminhadas aos aterros sanitários, as usinas de compostagem ou as usinas incineradoras. Em todos os casos, os metais poderão contaminar o meio ambiente. Introduzidos no meio ambiente aquático pela lixiviação dos aterros e dos gases de incineração, esses metais são considerados sérios poluentes ambientais. A ingestão de água e de alimentos contaminados com altos teores de metais pesados pode causar intoxicações crônicas ou intoxicações agudas que podem até levar à morte. O ideal seria que nenhuma pilha tivesse o mesmo destino do lixo urbano. Qualquer alternativa passa, portanto, pela coleta seletiva. A reciclagem surge, então, como uma solução para essa questão ambiental. Contudo a recuperação dos metais constituintes das pilhas encontra obstáculos tecnológicos e econômicos, que limitam a efetividade de programas de coleta e reciclagem. Esses programas não devem ser considerados como uma

operação tão lucrativa quanto, por exemplo, a de papéis e de latas de alumínio, mas como uma necessidade para o bem estar da sociedade.

2. OBJETIVO

O projeto reciclagem de pilhas primárias tem como objetivo o estudo de rotas tecnológicas visando a extração e recuperação dos componentes e dos metais contidos nas pilhas comum e alcalina, que são descartadas no lixo urbano, com ênfase na proteção e controle ambiental. Neste trabalho serão apresentados os resultados obtidos em duas etapas implantadas no âmbito de referido projeto: coleta seletiva e abertura mecânica de pilhas.

3. METODOLOGIA

Vale ressaltar que o escopo deste trabalho baseou-se na utilização de pilhas comuns e alcalinas, que representam mais de 90% do mercado brasileiro de pilhas, não incluindo neste estudo as pilhas botão, pilhas secundárias (níquel-cádmio, íon-lítio e etc.) e baterias de telefones celulares.

Para a realização desse trabalho o material de estudo foi obtido através da implantação de uma etapa de coleta seletiva de pilhas realizada nas dependências deste CETEM. Foram instaladas 03 caixas coletoras e a periodicidade de recolhimento das pilhas foi em torno de 30 dias, totalizando 10 ciclos de amostragem. Nesta etapa, além da obtenção de matéria-prima, foi possível levantar um perfil preliminar de distribuição das pilhas coletadas.

Nos testes de moagem foi utilizado um moinho de martelos em forma de barras, com rotação em torno de 1800rpm. As grelhas, de comprimento igual a 22cm, mas de diferentes aberturas foram adequadas e escolhidas de acordo com o tamanho e as dimensões das pilhas a serem moídas, a fim de melhorar a circulação de carga no interior do moinho e aumentar a eficiência da moagem. Em seguida foi realizada uma etapa de classificação granulométrica. Amostras do material moído (-6#) foram submetidas à análise química, para determinação de Zn, Mn, Fe, Hg, Cd, Pb e Ni.

4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Por definição, pilha é um mecanismo ou sistema que converte energia química em energia elétrica. De acordo com Ingold [1], as pilhas operam de

acordo com o mesmo princípio, isto é, a energia desenvolvida durante a reação química de oxidação e redução é diretamente transformada em energia elétrica. A reação química é produzida por dois eletrodos imersos em um eletrólito líquido ou sólido. Durante essa operação, o catodo é reduzido pela absorção de elétrons liberados pela oxidação do anodo. Sendo deslocados do anodo, os elétrons são forçados a passar por um circuito externo (por exemplo, um filamento de lanterna) onde desprendem energia.

A escolha de uma pilha é baseada em diversos fatores, tais como: preço da pilha, carga (voltagem e corrente) requerida durante o uso, vida útil da pilha, perda aceitável de voltagem, faixa de temperatura de trabalho, resistência da pilha ao vazamento e mais recentemente, facilidade de descarte da pilha usada [2].

4.1 Eletroquímica das pilhas comum e alcalina

O mecanismo eletroquímico das pilhas comum e alcalina baseia-se no mesmo princípio, contudo, cada sistema possui sua própria combinação de materiais, o que determina a qualidade, rendimento e vida útil da pilha. Segundo Genest [3], vários componentes são adicionados aos eletrodos e/ou ao eletrólito em cada tipo de pilha para controlar reações indesejáveis. Todos os tipos de pilhas primárias, com exceção, da pilha de lítio, contêm mercúrio, geralmente usado para revestir eletrodos, reduzindo a corrosão e aumentando a performance da pilha.

É importante notar que a reação em pilhas primárias (comuns e alcalinas) ocorre somente em uma direção; é irreversível e termina quando toda energia química do sistema for consumida. No caso de pilhas secundárias a reação é reversível; as pilhas podem ser recarregadas por uma fonte externa de energia.

As pilhas zinco-carbono, também chamadas de pilhas comuns, são as mais conhecidas, mais barata e menos potentes. O anodo da pilha comum é de zinco e o catodo contém dióxido de manganês. O eletrólito consiste em uma solução aquosa de cloreto de amônio. Durante a descarga, o anodo de zinco é oxidado e o catodo reduzido. Pequenas quantidades de alguns agentes inibidores, como o cloreto de mercúrio, podem ser adicionados ao eletrólito. Em média, 0,01% do peso total das pilhas comuns consiste em mercúrio [4, 5].

Reação de oxidação-redução :



Nas pilhas alcalinas, consideradas de alta performance, a reação química ocorre em meio alcalino, já que o eletrólito contém hidróxido de potássio. O catodo contém MnO_2 e o anodo consiste em zinco em pó amalgamado, tendo uma superfície porosa cerca de 100 vezes mais eficiente do que aquela encontrada em pilhas comuns, permitindo assim, maior liberação de corrente. Devido à forma particular do anodo, a pilha alcalina requer um quantidade menos significativa de mercúrio do que as pilhas comuns [6].

Reação de oxidação-redução :



Os resultados da composição típica das pilhas comuns e alcalinas encontram-se apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição das pilhas comum e alcalina [2]

Metal	Pilha Comum (% em peso)	Pilha Alcalina (% em peso)
Zn	17	14
Mn	29	22
Hg	0 – 0,2	0,02 – 0,08
Cd	0 – 0,08	0 – 0,02
Fe	16	37

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Etapa de coleta seletiva de pilhas / CETEM

A massa total de pilhas coletadas foi de cerca de 30kg de pilhas, sendo que 46,8% do total representa pilhas comuns e a quantidade de pilhas alcalinas representa cerca de 46,7% do total. De acordo com esses valores, verifica-se que as pilhas comuns e alcalinas representam mais de 93% da quantidade total de pilhas depositadas nas 03 caixas coletoras, o que mostra o domínio mercadológico desses tipos de pilhas no Brasil. Observase ainda que a quantidade de pilhas alcalinas coletadas foi equivalente a das pilhas comuns, corroborando com os dados apresentados por Nicolli [2].

Um dado importante levantado foi a quantidade de marcas de pilhas coletadas. Atualmente, no mercado nacional, são comercializadas mais de 30 marcas diferentes de pilhas comum e alcalina; sejam elas de marcas registradas (eveready, rayovac, duracell, panasonic, etc.) ou de fabricação “duvidosa”, que são vendidas em qualquer esquina das cidades brasileiras. O que indica, provavelmente, as dificuldades que os órgãos ambientais terão em fiscalizar a Resolução nº 257 do CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) [7]. A evolução da quantidade total de pilhas coletadas está representada na Figura 1.

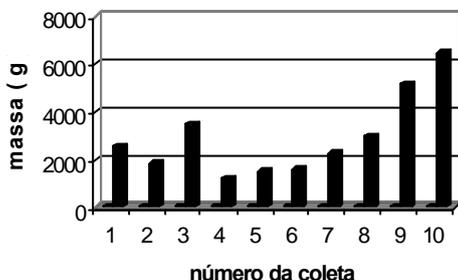


Figura 1 – Perfil da coleta seletiva de pilhas / CETEM

A Figura 2 mostra a comparação da quantidade de pilhas comuns e alcalinas ao longo do período de coleta.

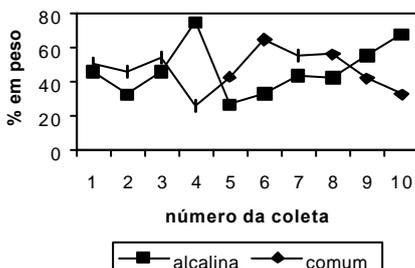


Figura 2 – Distribuição de pilhas comuns e alcalinas (% em peso)

5.2 Abertura mecânica de pilhas (moinho de martelos)

Foram realizados ensaios preliminares de moagem visando determinar alguns parâmetros operacionais (tipo, posição e aberturas das grelhas). Inicialmente realizou-se testes de moagem com pilhas comuns e alcalinas, de vários tamanhos (AA, D e C). A Figura 3 representa um teste em que utilizou-se um total de 4.715g de pilhas. Essa figura mostra a quantidade de cada tipo de pilha em relação aos tamanhos utilizados.

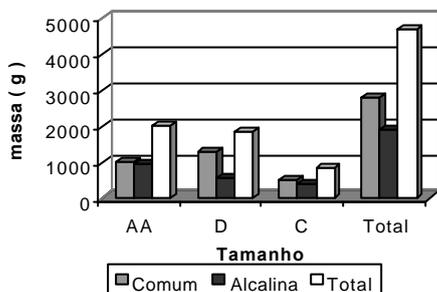


Figura 3 – Material de alimentação da moagem de pilhas tamanhos AA, D e C

Para essa variedade de tamanhos de pilha, utilizou-se uma grelha com abertura de 3mm e uma outra com abertura de 60mm. O peso total do produto de moagem foi de 4.352,2g, sendo que a carga circulante representou 28,1% (1.326,5g) do material de alimentação. A classificação granulométrica foi feita com peneiras de 1/2", 1/4", 4# e 6#. A quantidade de material em diferentes faixas granulométricas pode ser observada na Figura 4.

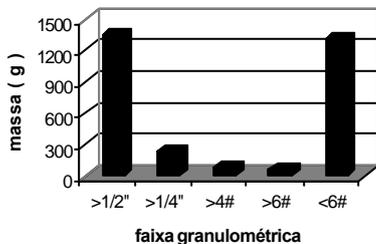


Figura 4 – Classificação granulométrica do produto da etapa I de moagem

Também foram realizados testes de moagem nos quais trabalhou-se exclusivamente com pilhas de tamanho AA. Para esse determinado tamanho de pilha optou-se por utilizar uma grelha de 3mm de abertura e outra com 15mm de abertura. Num determinado ensaio, a massa inicial de pilhas foi de 6.450,5g e após a etapa de moagem o material obtido continha 5.956,3g. A carga circulante foi 300,8g, cerca de 4,7% da quantidade inicial de pilhas. Para a realização da classificação granulométrica utilizou-se peneiras de 1/2", 1/4", 4# e 6#. A Figura 5 indica a quantidade de material em diferentes faixas granulométricas.

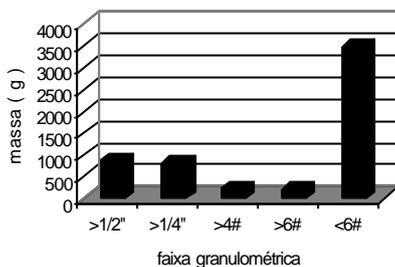


Figura 5 – Classificação granulométrica do produto da etapa II de moagem

Outros testes de moagem foram realizados utilizando pilhas comuns e alcalinas de tamanhos D e C. A Figura 6 mostra a quantidade de cada tipo de pilha em relação aos tamanhos utilizados. Neste teste foi utilizado um total de 5.125,7g de pilhas.

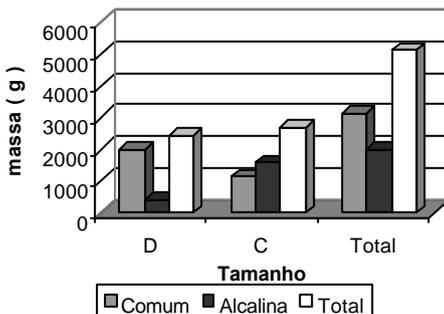


Figura 6 – Material de alimentação da moagem de pilhas, tamanhos D e C

Nessa etapa de testes, foram utilizadas no moinho grelhas de abertura igual a 3mm e outra com abertura de 60mm. O peso total de moagem foi igual a 4.953,8g, tendo a carga circulante representado 17,1% (877,3g) da quantidade inicial de pilhas. A classificação granulométrica foi feita com peneiras de 1/2", 1/4", 4# e 6#. A quantidade de material em diferentes faixas granulométricas pode ser observada na Figura 7.

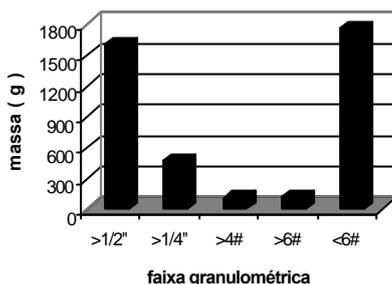


Figura 7 – Classificação granulométrica do produto da etapa III de moagem

O material acima de 6# é constituído basicamente de invólucro de aço das pilhas, caneca de zinco e partes plásticas. Na Tabela 2 está apresentado a composição química média da fração -6#.

Tabela 2 – Composição química média da fração -6#

Elementos	Zn	Mn	Fe	Hg	Cd	Pb	Ni
	19,5%	23,5%	17,0%	209ppm	43ppm	246ppm	130ppm

6. CONCLUSÃO

Os testes de moagem foram bastante satisfatórios, apresentando-se como uma alternativa a abertura unitária das pilhas. A principal observação é a necessidade de separar previamente as pilhas de tamanho D e C das pilhas AA, para serem moídas separadamente, com grelhas de menor abertura, melhorando a eficiência do processo. Constatou-se claramente uma diferença significativa, em peso, entre o total moído e o produto final alcançado, podendo ser explicada como material retido no moinho, uma vez

que, visivelmente encontramos grandes placas de material presas a parede do moinho. As partes metálicas (invólucros de aço e canecas de zinco) e plásticas das pilhas ficaram retidas nas frações acima de 1/2". Entre 4# e 6# encontra-se, basicamente, pequenas chapas de aço inox, resíduos de plástico e pedaços de grafita. Os metais pesados (Hg, Cd, Pb, Zn, Mn) estão em grande quantidade abaixo de 6#. O teor de mercúrio, nessa faixa, é, em média, de 209ppm, o que representa 209g/t. Sabendo disso, sem dúvida, um tratamento adequado deverá ser desenvolvido, sendo uma solução segura para o destino final das pilhas após seu uso.

7. PRÓXIMAS METAS

Estudar uma rota tecnológica visando a extração e recuperação dos metais pesados contidos na fração -6#. Primeiramente será investigado o processo de lixiviação clorídrica, variando-se a concentração ácida, tempo e temperatura de lixiviação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a todos deste Centro de Tecnologia Mineral que contribuíram no desenvolvimento desse trabalho, e ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica - PIBIC / CNPq.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Ingold, J.L. "Des piles comme sil en pleuvait", Hedbo société, Suíça, p 42-49, 1987.
- 2) Nicolli, F.C., "Reciclagem de Pilhas Secas – Relatório de Atividades de Pesquisa", CETEM / CNPq, Rio de Janeiro, Brasil, 89p., 1997
- 3) Genest, W. "Used Batteries Waste", Vortrag Zum Internacional Recycling Congress, Berlim, 7 p, 1986.
- 4) Boletim Comunidade Econômica Européia. "Primary Batteries in Waste and Environment, 1989.
- 5) Colin, V. et al. "Modern Batteries: an Introduction to Electro-chemical Power Source", ed. Edward Arnold, London, [n.d], 264p, 1990.
- 6) Boletim Européia. "Primary Batteries in Waste & the Environment", Berne, 24 p, 1986.
- 7) Resolução CONAMA Nº 257, de 30 de junho de 1999, Diário Oficial 22.07.1999, Ofício Nº 1.012/99, 5p, 1999.