

LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DE PILHAS ALCALINAS E ZINCO-CARBONO USADAS

Cleusa Cristina Bueno Martha de Souza e Jorge Alberto Soares Tenório

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP
Av. Prof. Mello Moraes, 2463 05508-900 São Paulo-SP, Brazil
ccbsouza@usp.br , jtenorio@usp.br

RESUMO

A questão ambiental relacionada aos resíduos sólidos tem tido destaque atualmente devido às formas de disposição final de vários tipos de resíduos, como no caso das pilhas domésticas usadas. Devido à sua versatilidade de uso são empregadas em vários equipamentos portáteis, e após o final de sua vida útil são dispostas em aterro industrial e as geradas através de consumo doméstico, são descartadas juntamente com o lixo doméstico, aumentando seu volume, e restando, portanto, como destino final para este produto o aterro sanitário ou lixão. Outrossim, pode ser reaproveitado, através da separação de seus diversos constituintes, que incluem metal, plástico e papel. Este trabalho, realizado em escala laboratorial, utilizou-se fração fina de amostras de pilhas zinco-carbono e alcalinas, preparadas previamente através de etapa inicial de tratamento físico, para caracterização do material. Os resultados da etapa inicial de tratamento do material através de lixiviação ácida com ácido sulfúrico, dentro de um processo hidrometalúrgico complexo para recuperação dos metais presentes neste resíduo, objetivam o entendimento e caracterização do fenômeno de lixiviação do mesmo, bem como o comportamento de algumas variáveis durante o processo.

INTRODUÇÃO

No Brasil foram produzidas 759,504 milhões de pilhas, divididas em diversos tamanhos, conforme dados do ano de 1994, e estima-se que a partir de 1996 esta produção tenha aumentado de 5 a 10% (Abinee, 1999). As pilhas usadas podem contribuir para a poluição do solo e do lençol freático, sendo que a contaminação é provocada principalmente pelo transporte dos metais provenientes do líquido percolado das pilhas dispostas em aterros. Os impactos ao meio ambiente provocado pelos metais pesados são detalhadamente abordados na literatura (Lindqvist, 1995).

Este assunto proporcionou uma série de mudanças de atitudes no setor industrial. As empresas procuram

minimizar as quantidades de metais pesados usados na composição das pilhas, bem como se responsabilizam pelos resíduos gerados dentro de seu processo produtivo. A compreensão da gravidade do problema trouxe incentivo à coleta e remoção das pilhas dos demais resíduos domésticos, e à pesquisa de técnicas de como reciclá-la, principalmente nos países desenvolvidos. As pilhas podem ser considerados materiais recicláveis, devido à quantidade de metal que possuem. A obtenção dos metais proporcionaria, por outro lado, vantagens do ponto de vista econômico, pois uma vez recuperados, poderiam retornar ao processo produtivo das pilhas, como matéria-prima, ou serem empregados com outras finalidades. Em países, como Japão e Estados Unidos, existem centros de coleta, onde a comunidade participa voluntariamente, depositando todo tipo de pilha em contêineres especiais, sendo que propostas têm sido estabelecidas com o propósito de transportar e tratar as pilhas usadas.

Atualmente, a reciclagem é uma alternativa para resolver o problema de disposição de pilhas usadas. Além de proporcionar retorno econômico através de recuperação de materiais com valor comercial, contribuem para a minimização de resíduos e preservação ambiental. A entrada em vigor da norma ISO 14000 torna obrigatório, a todas as empresas, o respeito aos padrões ambientais. Estas devem ser responsáveis pelos resíduos produzidos e sendo assim devem investir em técnicas que permitam o tratamento e disposição dos materiais resultantes do produto descartado, ao final de sua vida útil.

Diversos processos de reciclagem de pilhas têm surgido e em sua maioria específicos para cada tipo, tratados na maioria dos países industrializados. Normalmente os processos seguem uma linha hidrometalúrgica ou pirometalúrgica. O tratamento envolvendo técnicas hidrometalúrgicas é considerado um eficiente método para recuperação de metais de resíduos e comparado com as técnicas pirometalúrgicas possui algumas vantagens, como baixo custo, recuperação dos agentes lixiviantes e redução da poluição do ar.

CARACTERÍSTICAS DAS PILHAS

Pilhas primárias ou células secas são aquelas não recarregáveis. Incluem-se neste grupo as pilhas zinco-carbono e alcalinas. Estes tipos de pilhas são as mais usadas devido ao seu baixo custo e boa performance. Estas são dispositivos de armazenamento de energia química e conversoras de energia. Uma célula primária transforma a energia química, enquanto está sendo descarregada (Kiehne, 1988). A composição química de uma pilha varia à medida que ela descarrega. O eletrólito é consumido durante a descarga de uma pilha primária de eletrólito aquoso, e as reações eletroquímicas resultam em uma série de produtos.

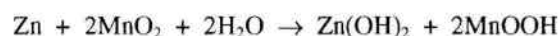
A reação de descarga da pilha zinco/carbono é dada por:



Se as células são descarregadas à baixa tensão, alguns óxidos e hidróxidos de manganês também podem ser formados. As reações eletroquímicas mostradas são simplificadas com relação ao processo real provável (Ullmann's, 1990).

As pilhas alcalinas possuem maior regulação de tensão que as pilhas zinco-carbono e maior capacidade de carregar corrente, por esta razão a tensão decresce vagarosamente menos durante as descargas. O eletrólito é uma solução aquosa concentrada de hidróxido de potássio (KOH) com aproximadamente 40% em peso.

A reação global de descarga da pilha alcalina pode ser descrita como (Levy, 1994):



PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Objetivos: Para o caso em estudo o objetivo foi avaliar a influência de algumas variáveis específicas na lixiviação, e verificar o comportamento do Zn neste processo, estudando-se a influência de algumas variáveis sobre o processo de lixiviação.

Pré-tratamento- As amostras de pilhas utilizadas neste estudo consistiam de pilhas alcalinas e secas descarregadas provenientes de diversos fabricantes, de todos os modelos e tamanhos. O tratamento preliminar das pilhas consistiu no desmantelamento das mesmas, resumindo-se em uma seqüência de tratamento e separação usadas em técnicas de tratamento de minérios, consequentemente gerando as frações finas empregadas nos ensaios de caracterização e lixiviação.

Caracterização- As amostras de ambas as pilhas foram submetidas à análise por difração de raios X e espectrometria de absorção atômica, fornecendo a seguinte composição média, obtidas de dois lotes de cada tipo de pilha, mostrada na Tabela I:

Tabela I. Composição química das pilhas.

| Metais/ | Pilha | |
|-------------------------------|------------|---------------|
| | Alcalina | Zinco-carbono |
| Zn | 20-22% | 8.5-13% |
| Mn | 44-46% | 47-53% |
| K | 4.7% | - |
| Fe | 0.36% | 1.6-2.3% |
| Pb | 0.02-0.04% | 0.04% |
| Hg | 1ppm | 0.36 ppm |
| Cd | 0.06 ppm | 0.39 ppm |
| Outros (incluindo grafite) | +30% | + 37% |

Lixiviação- As amostras a serem ensaiadas foram submetidas previamente à secagem na etapa de tratamento preliminar. As quantidades a serem empregadas no ensaio foram pesadas em balança semi-analítica e mantidas em um dessecador. As soluções de ácido sulfúrico empregadas como agente lixiviante foram preparadas através da diluição de ácido sulfúrico 98% p.a. Os ensaios de lixiviação foram executados em recipiente de vidro (becker) contendo a solução lixiviante, de ácido sulfúrico diluído, onde foi acrescentada uma quantidade de amostra sobre agitador magnético com aquecimento, adicionando-se a solução ácida e a fração fina das pilhas, com controle de pH. A separação sólido/líquido foi feita através de filtração à vácuo, gerando um resíduo, retido no filtro de papel e um filtrado (lixiviado).

Cerca de 90% da produção industrial de Zn é feita hidrometalurgicamente, sendo que, inicialmente os minérios de Zn são ustulados para conversão à óxido de Zn e então lixiviados utilizando-se como agente o ácido sulfúrico. O Zn presente na fração fina de pilha alcalina está na forma de óxido de zinco e, sendo que é solúvel em ácido sulfúrico a baixas concentrações (0,3 a 0,5%), (Bard, s/d) e (Liddel, 1945), empregou-se nos experimentos concentrações diluídas de ácido. No caso da pilha zinco-carbono, compostos de zinco, como Zn_2MnO_4 , $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, foram identificados. Estes ensaios foram conduzidos como parte de um processo complexo de recuperação de Zn hidrometalurgicamente para recuperação de Zn e Mn presentes nestes tipos de pilhas usadas.

Os testes foram conduzidos a temperaturas entre 25-70°C. Concentração de ácido sulfúrico variou entre 0,3-0,7 % (v/v) de acordo com a hidrometalurgia do zinco e o tempo total de lixiviação 1 a 4 h.

RESULTADOS

Concentração de ácido sulfúrico. O aumento da extração de Zn foi observada com o aumento da concentração de ácido sulfúrico, para os dois tipos de pilhas, como mostrado na Figura 1. Concentrações diluídas de ácido podem ser usadas para o tratamento do pó preto das duas pilhas, com boa eficiência de extração, chegando a quase 100%, numa relação sólido/líquido de 1/60. Observa-se que à concentração de ácido sulfúrico a 0,7% v/v a extração de Zn é praticamente total. A existência de vários compostos de Zn, além de outros compostos, com comportamentos químicos diferentes, fez com que a concentração empregada para a lixiviação mais eficiente fosse um pouco mais elevada e diferentes àquelas recomendadas pela literatura, variando de 0,3- 0,5%. A pilha zinco carbono possui compostos de Zn, que possuem tanto solubilidade em água, quanto em ácido, portanto mais fácil a sua dissolução a concentrações menores.

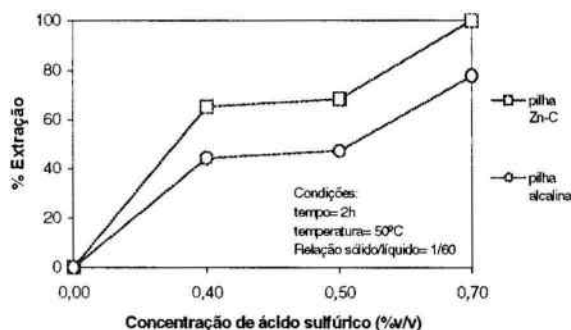


Figura 1. Eficiência de extração de zinco da fração fina dos dois tipos de pilhas através de lixiviação ácida.

tempo- A extração de Zn é aumentada com o tempo de lixiviação. Para concentrações maiores como a 0,7% v/v o rendimento está acima de 80%, mesmo a tempo de residência menores (Figura 2). Para concentrações menores de ácido o tempo é essencial para a extração do metal, sendo que gira em torno de 40-50%, para os dois tipos de pilhas até 3 horas; a partir desta temperatura há aumento acentuado, chegando-se a 70-80%.

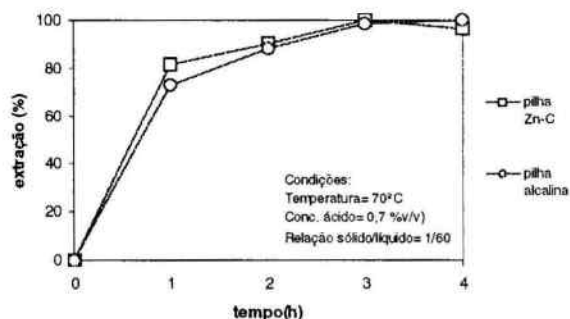


Figura 2. Relação entre % extração e tempo de ensaio de lixiviação.

Temperatura. A temperaturas mais altas, é observado o aumento da extração do zinco. Temperaturas abaixo da ambiente não possuem grande influência na extração do metal. Temperaturas a partir de 50°C são suficientes para extrair pelo menos 80% do zinco. Como observado por (Gilchrist,1989), a lixiviação à temperatura ambiente é normalmente baixa e a taxa de reação química e a solubilidade dos compostos é aumentada pela temperatura.

Lixiviação de outros metais. Não foi detectada a presença de metais Pb, Hg, Cd e Fe no lixiviado, pois a concentração diluída de ácido não foi suficiente para a solubilização dos mesmos. K foi dissolvido, mas a sua presença na solução não interfere nas etapas subsequentes de purificação e eletrodeposição. Uma parte do Mn foi dissolvido, provavelmente o Mn (III e IV) presentes na amostra, que devem ser removidos posteriormente da solução.

CONCLUSÕES

Este trabalho discutiu e demonstrou a separação seletiva do Zn e o ácido sulfúrico como um processo de recuperação de zinco da fração fina das pilhas. O processo em escala laboratorial demonstrou através dos resultados indicam que a lixiviação com ácido sulfúrico é viável para recuperação de Zn, considerando como variáveis a concentração de ácido, temperatura e relação

sólido/líquido durante a lixiviação. O ácido sulfúrico a baixas concentrações é capaz de dissolver o ZnO com o aumento da temperatura, sendo que o processo remove totalmente o Zn da amostra como sulfato de zinco. Uma etapa de purificação é necessária para remover as impurezas da solução e uma etapa de eletrodeposição eletrolítica seria necessária para a recuperação final de Zn e Mn final. Esta análise deverá ser explorada em estudos futuros.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp), pelo suporte financeiro para realização desta pesquisa (Projetos nº 98/10882-9 e 98/01227-7).

REFERÊNCIAS

- ABINEE (Associação Brasileira da Indústria Eletro-Eletrônica). Comunicação pessoal com autor. Maio 1999.
- BARD, A.J. ENCYCLOPEDIA OF ELECTROCHEMISTRY OF THE ELEMENTS. New York. Marcel Dekker Inc., v.1.p. 1-61.s.d.
- GILCHRIST, J. D. Extraction Metallurgy. (London, Pergamon Press, 1989), 183-185).
- KIEHNE, H.A. Batteries, an overview and outlook. In: KIEHNE, H.A. Portable batteries. Hannover, Expert/Verlag, 1988.p. 1-4.
- LEVY, S.C. Battery hazards and accident prevention. New York, Plenum Press, 1994. Part III, p.135-55: Aqueous electrolyte batteries.
- LINDQVIST, O. Environmental impact of mercury and other heavy metals. Journal of Power Sources. 1995, v. 57, p. 3-7.
- LIDDEL, D.M. Handbook of non-ferrous metallurgy. Recovery of metals. (New York, McGraw Hill Book Company, Inc., 1945), 379-443.
- ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. New York, E.U.A., VCH Publishers, 1990. V.A3 p. 352-61.