

CLEUSA CRISTINA BUENO MARTHA DE SOUZA

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS HIDROMETALÚRGICOS NA
RECICLAGEM DE PILHAS**

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em
Engenharia.

CONSULTA
FT-1803

São Paulo
2003

OK



**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
TERMO DE JULGAMENTO
DE
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO**

Aos 19 dias do mês de março de 2003, às 14:00 horas, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, presente a Comissão Julgadora, integrada pelos Senhores Professores Doutores Jorge Alberto Soares Tenório, orientador da candidata, José Deodoro Trani Capocchi, Andréa Moura Bernardes, Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli e Juliano Peres Barbosa, iniciou-se a Defesa de Tese de Doutorado do(a) Sr(a) **CLEUSA CRISTINA BUENO MARTHA DE SOUZA.**

Título da Tese: **"APLICAÇÃO DE PROCESSOS HIDROMETALÚRGICOS NA RECICLAGEM DE PILHAS"**

Concluída a arguição, procedeu-se ao julgamento na forma regulamentar, tendo a Comissão Julgadora considerado (a) candidato(a):

- Prof.Dr. Jorge Alberto Soares Tenório (*aprovado*)
- Prof.Dr. José Deodoro Trani Capocchi.....(*aprovado*)
- Prof.ª.Dr.ª. Andréa Moura Bernardes.....(*aprovado*)
- Prof.ª.Dr.ª. Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli.....(*aprovado*)
- Prof.Dr. Juliano Peres Barbosa..... (*aprovado*)

Para constar, é lavrado o presente termo, que vai assinado pela Comissão Julgadora e pela Secretária de Pós-Graduação.

São Paulo, 19 de março de 2003.
A COMISSÃO JULGADORA

[Assinatura]

[Assinatura]

[Assinatura]

[Assinatura]

Secretária: Maria Cristina Vigolo *[Assinatura]*
Obs.: Resolução 4476, de 17.09.1997 Altera dispositivos do Regimento Geral da USP Art.109 - Imediatamente após o encerramento da arguição da dissertação ou da tese cada examinador expressará seu julgamento em sessão secreta, considerando o candidato **aprovado** ou **reprovado**.
Homologado pela C.P.G. em reunião realizada 22/04/03.

156 p.

CLEUSA CRISTINA BUENO MARTHA DE SOUZA

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS HIDROMETALÚRGICOS NA
RECICLAGEM DE PILHAS**

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em
Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Livre-Docente
Jorge Alberto Soares Tenório

São Paulo
2003

“Descobri como é bom chegar quando se tem paciência. E para se chegar, onde quer que seja, aprendi que não é preciso dominar a força, mas a razão. É preciso, antes de mais nada, querer”.

Friedrich Nietzsche

*Ao nenê que está por vir e ao Gilberto, que
têm sido a razão e incentivo para
continuar.*

AGRADECIMENTOS

À memória de meu pai Antônio e à minha mãe Tosiko, pela dedicação para comigo desde sempre e a lição de vida que me deixaram.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, pela orientação.

À empresa Microlite, pelo fornecimento de parte das amostras de pilhas usadas no trabalho.

Ao Prof. Dr. Henrique Khan e à Geóloga Gabriela Campos Fronzaglia do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelas análises de difração de raios-X.

Ao Prof. Dr. José Deodoro Trani Capocchi do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e à Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes do Departamento de Materiais- Escola de Engenharia- da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelas sugestões e críticas apresentadas no exame de Qualificação.

Ao Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin pela utilização do microscópio eletrônico de varredura.

À Prof. Dra. Neusa Alonso-Falleiros pelas facilidades oferecidas em seu laboratório e pelas sugestões.

Ao Prof. Dr. Stephan Woly nec e Prof. Erberto Gentile do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelas discussões e pela solicitude.

Aos técnicos químicos Pedro Toyoda, Cláudia Scordamaglia e Gisele Costa e à Enga. Denise Corrêa de Oliveira pelo apoio nos ensaios de laboratório durante a elaboração deste trabalho.

Aos técnicos metalurgistas Ariane Roberta de Oliveira Macena e Gilson Ferreira Rosa pela ajuda na organização das amostras.

Aos meus colegas da pós-graduação pela convivência agradável e momentos divertidos durante todo o período de estudo.

À Kátia Martorano e Risomá Chaves pela amizade constante, pelo auxílio e trocas de experiências que passamos juntas.

Às Sras. Clélia de L. L. Meguerditchian, Dionete de Oliveira e ao Gilberto Martins pelo apoio à pesquisa bibliográfica e revisão das referências bibliográficas.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela concessão de bolsa de estudo e auxílio financeiro que viabilizaram esta pesquisa.

E a todos que direta ou indiretamente auxiliaram este trabalho.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar as diversas etapas do tratamento hidrometalúrgico da fração fina de pilhas usadas dos tipos zinco-carbono e alcalinas, obtida através do tratamento físico. A etapa inicial do trabalho consta de caracterização da fração <0,208 mm, objetivando-se sua análise química; esta etapa revelou que Zn e Mn eram os principais metais presentes, sendo que a totalidade destes era de 66% e 55% para a pilha alcalina e zinco-carbono, respectivamente. Na etapa de lavagem da amostra, determinou-se a quantidade de sais solúveis de cada pilha, onde foram constatados 9,7% de materiais solúveis para a pilha alcalina e 7,5% para a pilha zinco-carbono. A etapa de lixiviação consistiu de duas etapas, empregando-se ácido sulfúrico como agente lixiviante. Na 1ª etapa lixiviou-se a fração <0,208 mm a diferentes concentrações ácidas, temperatura e tempo e observou-se que o emprego de solução diluída de ácido de 0,13 M foi suficiente para extração de Zn de ambos os tipos de amostra, numa porcentagem de 99%, sendo que Mn e Fe foram também solubilizados; uma 2ª etapa de lixiviação, com o objetivo de extração do manganês remanescente do resíduo da 1ª etapa de lixiviação com a adição de agente redutor (H_2O_2), extraiu quase a totalidade do manganês presente. Na etapa de purificação, o objetivo foi verificar a eliminação do Fe, através de controle de pH e precipitação do MnO_2 da solução oriunda da 1ª etapa de lixiviação. A precipitação química na forma de MnO_2 , pelo uso de agente oxidante, NaOCl na solução da 1ª etapa de lixiviação, chegou a valores de 98% e 88% para a pilha alcalina e Zn-C, respectivamente. Como etapa final, estudou-se o efeito do parâmetro densidade de corrente, na eficiência de corrente catódica e anódica, na eletrodeposição de Zn e MnO_2 , das soluções de sulfato de manganês e de zinco purificadas. Verifica-se que eficiências de corrente podem chegar a valores máximos de 80% e 86%, catódica e anódica respectivamente.

Cleusa Cristina Bueno Martha de Souza

APLICAÇÃO DE PROCESSOS HIDROMETALÚRGICOS NA RECICLAGEM DE
PILHAS

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

ERRATA

PÁGINA	LINHA	ONDE SE LÊ	LEIA-SE
8	13	pilhas domésticas descartadas	pilhas domésticas
8	15	são calculadas que de	são calculadas que
88	18	até 50%	até 50°C
88	20	concentração ácida	temperatura
139	2	relação sólido/líquido maior	relação sólido/líquido menor

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1	INTRODUÇÃO TEÓRICA	1
1.1	RESÍDUOS SÓLIDOS	1
1.2	RESÍDUO PERIGOSO	4
1.3	RECICLAGEM DE METAIS	5
1.4	PILHAS USADAS E A QUESTÃO AMBIENTAL	8
1.4.1	<i>Quadro atual</i>	11
1.4.2	<i>Tratamento, recuperação e reciclagem</i>	12
1.4.3	<i>Processos de tratamento hidrometalúrgicos</i>	13
1.5	CARACTERÍSTICAS DAS PILHAS PRIMÁRIAS	14
1.5.1	<i>Pilhas secas zinco-carbono</i>	14
1.5.1.1	Componentes das células e materiais	16
1.5.2	<i>Pilhas alcalinas</i>	19
1.5.2.1	Componentes da célula e materiais	20
1.6	HIDROMETALURGIA DO ZINCO	21
1.6.1	<i>Preparação do concentrado e ustulação</i>	21
1.6.2	<i>Lixiviação</i>	23
1.6.3	<i>Purificação</i>	24
1.6.4	<i>Eletrodeposição do zinco</i>	27
1.7	HIDROMETALURGIA DO DIÓXIDO DE MANGANÊS	30
1.7.1	<i>Produção de MnO₂ eletrolítico</i>	31
2	OBJETIVOS	34

3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	OBTENÇÃO DE AMOSTRA	36
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA	38
3.3	DETERMINAÇÃO DE SAIS SOLÚVEIS	39
3.4	ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO	39
3.4.1	<i>Aparato experimental</i>	40
3.4.2	<i>Metodologia de ensaio</i>	40
3.4.3	<i>Lixiviação da fração fina</i>	41
3.4.3.1	Pilha alcalina	41
3.4.3.2	Pilha zinco-carbono	41
3.4.4	<i>Lixiviação do resíduo</i>	43
3.4.4.1	Pilha alcalina	44
3.4.4.2	Pilha zinco-carbono	44
3.5	ENSAIOS DE PURIFICAÇÃO	44
3.5.1	<i>Aparato experimental</i>	47
3.5.2	<i>Metodologia de ensaio</i>	47
3.5.3	<i>Precipitação de MnO₂</i>	48
3.6	ENSAIOS DE ELETRÓLISE	49
3.6.1	<i>Aparato experimental</i>	51
3.6.2	<i>Metodologia de ensaio</i>	52
3.6.3	<i>Seleção e preparo dos eletrodos</i>	53
3.6.4	<i>Eficiência de corrente</i>	54
3.6.5	<i>Composição dos eletrólitos</i>	55
3.6.6	<i>Condição dos ensaios</i>	56
3.6.6.1	Pilha alcalina	56
3.6.6.2	Pilha zinco-carbono	56
3.6.7	<i>Análise e observação dos depósitos</i>	56
3.7	ENSAIOS À RELAÇÃO SÓLIDO/LÍQUIDO MENOR	59
3.7.1	<i>Pilha alcalina</i>	60
3.7.2	<i>Pilha zinco-carbono</i>	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62

4.1	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA	62
4.1.1	<i>Pilha alcalina</i>	62
4.1.2	<i>Pilha zinco-carbono</i>	66
4.2	DETERMINAÇÃO DE SAIS SOLÚVEIS	72
4.2.1	<i>Pilha alcalina</i>	72
4.2.2	<i>Pilha zinco-carbono</i>	74
4.3	ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO DA FRAÇÃO FINA	75
4.3.1	<i>Pilha alcalina</i>	75
4.3.2	<i>Pilha zinco-carbono</i>	87
4.4	ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO DO RESÍDUO	95
4.4.1	<i>Pilha alcalina</i>	95
4.4.2	<i>Pilha zinco-carbono</i>	98
4.5	ENSAIOS DE PURIFICAÇÃO	105
4.5.1	<i>Precipitação de MnO₂</i>	106
4.5.1.1	<i>Pilha alcalina</i>	106
4.5.1.2	<i>Pilha zinco-carbono</i>	109
4.5.2	<i>Neutralização da solução</i>	111
4.6	ENSAIOS DE ELETRÓLISE	112
4.6.1	<i>Eletrólito-Soluções 1ª etapa de lixiviação</i>	112
4.6.1.1	<i>Pilha alcalina</i>	114
4.6.1.2	<i>Pilha zinco-carbono</i>	124
4.6.2	<i>Eletrólito-Soluções purificadas com NaOCl</i>	127
4.6.2.1	<i>Pilha alcalina</i>	127
4.6.2.2	<i>Pilha zinco-carbono</i>	130
4.6.3	<i>Eletrólito-Soluções purificadas da 2ª etapa de lixiviação</i>	133
4.6.3.1	<i>Pilha alcalina</i>	133
4.7	ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO A RELAÇÃO SÓLIDO/LÍQUIDO MENOR	135
4.7.1	<i>Pilha alcalina</i>	135
4.7.2	<i>Pilha zinco-carbono</i>	137
5	CONCLUSÕES	140

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução da quantidade de mercúrio nas pilhas alcalinas.	9
Figura 2. Evolução da quantidade de mercúrio e cádmio nas pilhas zinco-carbono ¹⁸	10
Figura 3. Seção transversal de uma pilha zinco-carbono(a) e alcalina (b) ³⁹	18
Figura 4. Fluxograma básico do processo hidrometalúrgico do zinco ⁴³	22
Figura 5. Fluxograma básico do processo hidrometalúrgico para o tratamento e recuperação de metais das pilhas usadas.	36
Figura 6. Fluxograma simplificado do processo de tratamento preliminar das pilhas usadas que permitiu a obtenção de amostra utilizada nos ensaios.	37
Figura 7. Esquema da aparelhagem experimental empregada nos ensaios de lixiviação.	41
Figura 8. Aparato experimental empregado nos ensaios de purificação.	48
Figura 9. Esquema do arranjo experimental empregado nos ensaios de eletrólise. ...	52
Figura 10. Espectro de difração de raios-X, apresentando os principais compostos identificados na amostra da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilha alcalina....	63
Figura 11. Espectro de difração de raios-X da fração <0,208 mm (-65 Tyler mesh) de pilhas zinco-carbono desmanteladas.	67
Figura 12. Extração de sais solúveis da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas alcalinas com relação à taxa sólido/líquido, mostrando o pH final da solução. .	73
Figura 13. Extração de sais solúveis da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilha alcalina com relação ao tempo.	73

Figura 14. Efeito da concentração molar de ácido sulfúrico na extração de metais da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas alcalinas. Condições (a) T= 70°C; t=2h; (b) 70°C; t=4h.	78
Figura 15. Efeito da concentração molar de ácido sulfúrico na extração de metais da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas alcalinas. Condições (a) T= 50°C; t=2h; (b) 50°C; t=4h.	79
Figura 16. Diagrama de Pourbaix para o sistema Zn- H ₂ O ⁷³	80
Figura 17. Efeito do tempo na extração de Zn nos ensaios de lixiviação da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilha alcalina.	81
Figura 18. Efeito do tempo na extração de metais nos ensaios de lixiviação da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilha alcalina. (a) Mn; (b) Fe.	82
Figura 19. Efeito do tempo na extração de metais nos ensaios de lixiviação da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilha alcalina. Condição: (a) 0,13M; Rel sol/liq 1/60; 50°C; (b) 0,13M; Rel sol/liq 1/60; 70°C:.....	83
Figura 20. Efeito da temperatura na extração de Zn nos ensaios de lixiviação da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas alcalinas.....	85
Figura 21. Efeito da temperatura na extração de Mn nos ensaios de lixiviação da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas alcalinas.....	85
Figura 22. Efeito da temperatura na extração de Fe nos ensaios de lixiviação da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas alcalinas.....	86
Figura 23. Efeito da concentração de ácido sulfúrico na extração de metais da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas Zn-C. (a) t= 2h, T=50°C; (b) t= 2h, T= 70°C.	89
Figura 24. Efeito da temperatura na extração de metais da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas Zn-C. (a) Zn; (b) Mn.....	90

Figura 25. Efeito da temperatura na extração de Fe da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas Zn-C.....	91
Figura 26. Efeito do tempo na extração de Fe da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas Zn-C. Condições: Conc. Ácido 0,13 M, rel. sólido/líquido=1/60 g/ml. ..	92
Figura 27. Efeito do tempo na extração de metais da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas Zn-C. Condições: Conc. Ácido 0,13 M, rel. sólido/líquido=1/60 g/ml. (a) Zn; (b) Mn	93
Figura 28. Efeito do tempo na extração de metais da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas Zn-C. Condições: Temperatura: 50°C; rel. sólido/líquido=1/60 g/ml. (a) Zn; (b) Mn	94
Figura 29. Efeito do tempo na extração de Fe da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas Zn-C. Condições: Temperatura: 50°C; rel. sólido/líquido=1/60 g/ml.	95
Figura 30. Espectro de difração de raios-X. (a) fração -65 mesh pilha alcalina (tal qual); (b) resíduo após lixiviação.....	96
Figura 31. Diagrama de Pourbaix para o sistema Mn- H ₂ O ⁷⁶	97
Figura 32. Efeito do tempo na extração de Mn do resíduo de pilhas alcalinas com a adição de H ₂ O ₂ estequiométrico.....	99
Figura 33. Efeito da temperatura na extração de Mn do resíduo de pilhas alcalinas, com adição de H ₂ O ₂ em excesso.....	100
Figura 34. Efeito concentração molar na extração de Mn do resíduo de pilhas alcalinas, com adição de H ₂ O ₂ em excesso.	100
Figura 35. Espectro de difração de raios-X. (a) fração < 0,208 mm (-65 mesh) da pilha zinco-carbono (tal qual); (b) resíduo após lixiviação.	101

Figura 36. Efeito da temperatura na extração de Mn do resíduo de pilhas Zn-C, com adição de H ₂ O ₂ (em excesso), para suas condições de concentração da solução.	102
Figura 37. Efeito da concentração de ácido na extração de Mn do resíduo de pilhas Zn-C, com adição de H ₂ O ₂ (em excesso), para duas condições de temperatura.	103
Figura 38. Efeito da concentração de ácido na extração de Fe do resíduo de pilhas Zn-C, com adição de H ₂ O ₂ (em excesso), para duas condições de temperatura.	104
Figura 39. Espectro de raios-X do precipitado obtido após adição de reagente NaOCl à solução lixiviada de pilha alcalina.....	107
Figura 40. Efeito do tempo na extração de Mn, na forma de precipitado da solução lixiviada de pilha alcalina.....	108
Figura 41. Efeito da temperatura na extração de Mn, na forma de precipitado da solução lixiviada de pilha alcalina.....	108
Figura 42. Espectro de raios- X do precipitado obtido após adição de reagente NaOCl à solução lixiviada de pilha Zn-C.....	110
Figura 43. Efeito do tempo na extração de Mn, na forma de precipitado da solução lixiviada de pilha Zn-C.....	110
Figura 44. Efeito da temperatura na extração de Mn, na forma de precipitado da solução lixiviada de pilha Zn-C.....	111
Figura 45. Espectro de difração de raios-X do depósito encontrado no fundo da cuba eletrolítica, durante ensaio de eletrodeposição simultânea para Zn e MnO ₂ empregando-se como eletrólito solução oriunda da 1 ^a etapa de lixiviação. Ensaio 3ELPA.....	115

Figura 46. Imagem de elétrons secundários. Aspecto do depósito de Zn.....	116
Figura 47. Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente catódica e anódica nos ensaios de redução eletrolítica simultâneas para os eletrólitos oriundos das soluções da 1ª etapa de lixiviação de pilha alcalina. Condições (T= amb, t=1 h).....	117
Figura 48. Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente catódica e anódica nos ensaios de redução eletrolítica simultâneas para os eletrólitos oriundos das soluções da 1ª etapa de lixiviação de pilha alcalina. Condições (T= 40°C, t=1 h).....	117
Figura 49. Comparação entre depósitos de Zn. (a) depósito de uma solução sintética de ZnSO ₄ ; (b) depósito de ensaio de redução eletrolítica de solução da 1ª etapa de lixiviação de pilha alcalina- Ensaio E1PA200-60.....	121
Figura 50. Curvas de polarização esquemáticas para as reações catódicas de redução de H e Zn.	123
Figura 51. Imagem de microscópio eletrônico de varredura. (a) Depósito de Zn. (b) Depósito de MnO ₂ . Ensaio 1EPS.....	125
Figura 52. Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente catódica e anódica de solução lixiviada de pilha zinco-carbono. Condição (T= amb, t= 1 h).	126
Figura 53. Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente catódica e anódica de solução da 1ª etapa de lixiviação de pilha zinco-carbono. Condição (T= 40°C, t= 1 h).....	126
Figura 54. Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente catódica de eletrólito oriundos de solução lixiviada de pilha alcalina purificada com NaOCl. Condição (T= amb, t= 1 h).	128

Figura 55. Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente catódica de solução lixiviada de pilha alcalina purificada com NaOCl. Condição (T= 40°C, t= 1 h).....	129
Figura 56. Imagem de microscópio óptico. Depósito de Zn. Ensaio 5PreIIPS. Aumento 100X.....	131
Figura 57. Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente catódica e anódica nos ensaios de redução eletrolítica com as soluções de pilha zinco-carbono purificadas com NaOCl. Condições (T= amb, t= 1 h).....	132
Figura 58. Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente catódica e anódica nos ensaios de redução eletrolítica com as soluções de pilha zinco-carbono purificadas com NaOCl. Condições (T= 40°C, t= 1 h).....	132
Figura 59. Microscopia de varredura auxiliada por EDS. Aumento de 40 X do depósito no anodo de Pb, obtido no ensaio de redução eletrolítica das soluções de pilha alcalina da 2ª etapa de lixiviação. Ensaio 4ELPA-2.....	134
Figura 60 . Efeito do tempo na % extração mássica na lixiviação ácida da fração fina de pilha alcalina à relação sólido/líquido 1/7.	136
Figura 61. Espectro de difração de raios-X. (a) antes da lixiviação; (b) depois da lixiviação- resíduo do ensaio LPA-8.....	136
Figura 62. Efeito do tempo na % extração mássica na lixiviação ácida da fração fina de pilha Zn-C à relação sólido/líquido 1/7.	137
Figura 63. Espectro de difração de raios-X. (a) antes da lixiviação; (b) após lixiviação- resíduo do ensaio lps1; (c) após lixiviação- resíduo do ensaio lps6.	138
Figura 64. Difratoograma de raios-X do depósito de Zn no alumínio para ensaios à relação sólido/líquido maior. Ensaio B.	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização dos resíduos sólidos domiciliares da cidade de São Paulo ⁴ .	2
Tabela 2. Exemplo de recuperação prioritária de dez metais ⁷	6
Tabela 3. Dados de composição média de pilhas zinco-carbono ³⁵	15
Tabela 4. Dados de composição média dos principais fabricantes de pilhas alcalinas ¹⁶	19
Tabela 5. Série eletroquímica dos metais ⁴⁶	25
Tabela 6. Concentrações máximas de impurezas permitidas após a solução purificada durante processo de obtenção de Zn através de rota hidrometalúrgica ⁴⁵	26
Tabela 7. Ensaio e parâmetros empregados nos ensaios de lixiviação da fração fina da pilha alcalina	42
Tabela 8. Ensaio e parâmetros empregados nos ensaios de lixiviação da fração fina da pilha Zn-C.	43
Tabela 9. Ensaio e parâmetros empregados nos ensaios de lixiviação do resíduo da pilha alcalina com H ₂ O ₂ (quantidade estequiométrica).....	45
Tabela 10. Ensaio e parâmetros empregados nos ensaios de lixiviação do resíduo da pilha alcalina com H ₂ O ₂ (em excesso)	46
Tabela 11. Ensaio e parâmetros empregados nos ensaios de lixiviação do resíduo da pilha Zn-C com H ₂ O ₂	46
Tabela 12. Ensaio e parâmetros empregados nos ensaios de purificação da solução lixiviada das pilhas alcalinas para precipitação de MnO ₂	50

Tabela 25. Resultados da análise do espectro de difração de raios-X da fração <0,208 mm (-65 Tyler mesh) de pilhas alcalinas descarregadas.....	64
Tabela 26. Composição química média da fração <0,208 mm (-65 Tyler mesh) de pilhas Zn-C descarregadas, determinada através de análise por espectrofotometria de absorção atômica.....	66
Tabela 27. Resultados da análise do espectro de difração de raios -X da fração <0,208 mm (-65 Tyler mesh) da pilha zinco-carbono.....	67
Tabela 28. Composição (g/l) média das soluções lixiviadas da 1ª etapa de lixiviação das frações finas de pilhas (condição ótima).	105
Tabela 29. Composição (g/l) média das soluções lixiviadas da 2ª etapa de lixiviação do resíduo (condição ótima).....	105

Tabela 13. Ensaio e parâmetros empregados nos ensaios de purificação da solução lixiviada das pilhas Zn-C para precipitação de MnO_2	50
Tabela 14. Limites de composição química dos eletrodos empregados nos ensaios de eletrólise (% massa).	53
Tabela 15. Composição média dos eletrólitos empregados nos ensaios de redução eletrolítica (em g/l).	55
Tabela 16. Ensaio e parâmetros empregados na eletrólise das soluções de pilha alcalina da 1ª etapa de lixiviação.	57
Tabela 17. Ensaio e parâmetros empregados na eletrólise das soluções lixiviadas de pilha alcalina, purificadas com NaOCl.	57
Tabela 18. Ensaio e parâmetros empregados na eletrólise das soluções da 2ª etapa de lixiviação do resíduo de pilhas alcalinas.	58
Tabela 19. Ensaio e parâmetros empregados na eletrólise das soluções da 1ª etapa de lixiviação de pilha Zn-C.	58
Tabela 20. Ensaio e parâmetros empregados na eletrólise das soluções de pilha Zn-C lixiviadas, purificadas com NaOCl.	59
Tabela 21. Concentração (g/l) da solução de sulfato de zinco relacionada com a relação sólido/líquido empregada nos ensaios de lixiviação.	60
Tabela 22. Condição dos ensaios de lixiviação empregados para concentração da solução de Zn para pilha alcalina.	60
Tabela 23. Condição dos ensaios de lixiviação empregados para concentração da solução de Zn para pilha Zn-C.	61
Tabela 24. Composição química média da fração <0,208 mm (-65 Tyler mesh) de pilhas alcalinas descarregadas, determinada através de análise por espectrofotometria de absorção atômica.	62

1 INTRODUÇÃO TEÓRICA

1.1 Resíduos Sólidos

Conforme definição da norma NBR 10004¹, resíduos sólidos são resíduos nos estados sólidos e semi-sólidos, que resultam de atividades da comunidade de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e varrição. Estes são compostos por alguns elementos básicos como metais, vidro, papel, plástico e matéria orgânica, entre outros.

A geração de resíduos antrópicos, ou seja, decorrentes de atividade humana, é um fenômeno inevitável que ocorre diariamente em quantidades e composições que dependem do tamanho da população e do desenvolvimento econômico de cada município. São 241.614 toneladas de resíduos sólidos produzidos diariamente no Brasil, onde cerca de 90.000 toneladas por dia são de resíduos sólidos domiciliares (algo em torno de 26 milhões de toneladas/ano)². A taxa média de geração dos resíduos sólidos em áreas urbanas é de aproximadamente 0,5 kg/pessoa.dia em países subdesenvolvidos; na cidade de São Paulo a média é de 1,0 kg/pessoa.dia e em países desenvolvidos pode chegar a 2,0 kg/pessoa.dia².

A disposição final dos resíduos sólidos urbanos consiste em uma das preocupações dos administradores municipais, pois mesmo com o tratamento e/ou aproveitamento dos resíduos ainda restam rejeitos. As ações relacionadas com os resíduos sólidos podem apoiar-se em uma série de objetivos, como minimização de resíduos, aumento da reutilização e reciclagem e promoção da disposição e tratamento dos resíduos.

Os sistemas de disposição de resíduos atualmente disponíveis são: *descarga a céu aberto ou lixão* (consiste em uma forma de disposição final de resíduos sólidos, onde estes são jogados sobre o solo, sem medidas de proteção ao meio ambiente ou à saúde pública, e, infelizmente, é a forma mais utilizada nos municípios brasileiros); *aterro controlado* (nesta forma de disposição, os resíduos sólidos são cobertos com terra, de forma arbitrária, onde se reduz os problemas de poluição visual, mas não a

poluição do solo, das águas e atmosférica); *aterro sanitário* (consiste na técnica de disposição de resíduos sólidos no solo, minimiza os impactos ambientais, pois o solo possui impermeabilização através de manta de polietileno de alta densidade), onde camadas de terra são intercaladas junto com o lixo.

Conforme dados de 1998, o destino final do lixo no Brasil ainda é feito de forma arbitrária, sendo que 36% são dispostos em aterro sanitário e 37% em aterros controlados, conforme dados do IBGE³. No município de São Paulo, a produção de lixo chega a 20.000 t/dia, sendo que a composição básica é mostrada na Tabela 1⁴.

Tabela 1. Caracterização dos resíduos sólidos domiciliares da cidade de São Paulo⁴.

Material	A	B	C	D	E	F
plástico filme	14,70	11,06	11,20	6,94	7,89	11,24
plástico duro	3,57	3,12	3,21	2,43	3,20	3,36
Vidro	1,73	1,06	2,59	1,68	3,05	3,75
Ferrosos	0,96	3,22	3,02	1,46	1,58	1,97
Alumínio	1,51	0,25	0,52	0,52	0,78	0,66
papel	16,55	4,82	10,22	10,22	7,53	9,83
papelão	12,90	5,33	3,01	3,01	6,35	5,70
matéria orgânica	33,15	58,21	69,82	69,82	63,85	58,68
couro, borracha, madeira	4,48	4,02	1,60	1,60	2,93	1,84
material composição mista	5,32	5,03	1,55	1,55	2,61	1,81
trapos	5,13	3,88	0,77	0,77	2,36	1,15
material contaminado (*)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

A - comércio e serviço vertical; B - residência horizontal de baixo padrão; C - residência horizontal de médio padrão; D - residência horizontal de alto padrão; E - residência vertical de médio padrão; F - residência vertical de alto padrão. (*) Registrada a presença, porém com proporção inferior a precisão das medidas.

Nota-se pela Tabela 1 que a composição básica do lixo é diferenciada, dependendo da atividade e do padrão sócio-econômico da população. Por exemplo, a maior fração de matéria orgânica foi registrada para o circuito de residências de alto padrão, provavelmente, devido a grande parcela de podas de serviços de jardinagem, sendo que a quantidade de papel nestas residências também é cerca de 40% maior que a de padrão médio e mais que o dobro do padrão baixo; com relação ao vidro verifica-se um valor reduzido para as residências de padrão baixo (~1,0%).

Outra classe de resíduos, os industriais, também constitui um problema quanto à sua disposição. A destinação final ou tratamento dos mesmos não é de responsabilidade do poder público, mas do próprio gerador. Entretanto, muitos destes resíduos são descartados em terrenos na área rural ou urbana, o que agrava a agressão ao meio ambiente, com a possível poluição das águas subterrâneas e o solo. A ausência de fiscalização por parte dos órgãos de controle ambientais e a economia de custos leva muitas vezes a este tipo de ação. A minimização da geração de resíduos baseia-se na adoção de medidas que possibilitem a redução de volume de material descartado e a sua toxicidade, diminuindo a carga poluidora no ambiente.

A reciclagem de resíduos pode ser uma forma alternativa para a solução dos problemas de tratamento e disposição final, pois diminui a quantidade de resíduos a ser disposto em aterros. Métodos de tratamento de resíduos visando utilização dos resíduos e/ou reciclagem poderiam contribuir para melhorar a “qualidade” de um determinado resíduo, por exemplo, pela eliminação de determinadas impurezas, assim como remover da massa de resíduos um ou mais componentes que possuam valor econômico.

Considerações a respeito do tema ambiental têm sido discorridas em torno da conservação dos recursos naturais e o reaproveitamento de resíduos. Mudanças de processos industriais com o objetivo de minimização de resíduos aconteceram por pressões da própria sociedade com relação às substâncias tóxicas e perigosas; além disso, a formação de agências ambientais, com poder fiscalizador, impôs maior rigor às empresas poluidoras. Enquanto a indústria procura modificar seus processos de

produção e emprega técnicas de fabricação limpas, ou seja, evita a geração de resíduos tóxicos, métodos para reciclar, recuperar e reutilizar os resíduos também são pesquisados.

1.2 Resíduo perigoso

A história dos resíduos perigosos inicia-se a partir do século XIX com uma grande variedade de rejeitos produzidos ao longo dos anos, incluindo efluentes da produção de aço e ferro, rejeitos contendo chumbo, cromo e oriundos do refino de petróleo e alumínio. Resíduos como solventes, pesticidas, polímeros e tintas também passaram a fazer parte do aumento da quantidade dos resíduos perigosos. O episódio Love Canal trouxe à tona novamente a atenção quanto à questão dos resíduos perigosos. Por volta da década de 40, este canal, localizado em Niagara Falls, New York, recebeu cerca de 20.000 t de rejeitos contendo cerca de 80 tipos diferentes de produtos químicos. Houve contaminação do lençol freático e uma série de medidas emergenciais precisou ser tomada, sendo que até 1994 o governo americano havia gasto cerca de 100 milhões de dólares para limpeza e tratamento desta área⁵.

Metais pesados são outra classe de contaminantes químicos perigosos. Os metais não se degradam e causam maiores preocupações porque tendem a se acumular nos tecidos vivos, causando efeitos tóxicos a curto e longo prazo aos organismos, como por exemplo, cádmio, mercúrio, chumbo, níquel e zinco. Estes, quando presentes no solo e em sedimentos na água, ficam retidos e não são degradados naturalmente por microorganismos, como ocorre com a matéria orgânica. A emissão destes metais no ambiente, entretanto, têm diminuído durante a última década, devido às grandes catástrofes ambientais ocorridas envolvendo produtos perigosos, e também à legislação ambiental com padrões de emissão de poluentes, que implica em multas para o poluidor que ultrapasse estes limites padrões.

De acordo com a norma técnica brasileira NBR 10004¹, um resíduo pode ser qualificado como perigoso através de duas formas:

- se apresentar risco à saúde pública ou ao meio ambiente e for identificado na lista de produtos perigosos;
- se apresentar uma das 5 seguintes características:
 - corrosividade- p. ex. líquido com pH menor que 2 ou maior que 12,5.
 - inflamabilidade- p. ex. ser um oxidante definido como substância que pode liberar oxigênio e, como resultado, estimular a combustão e aumentar a intensidade do fogo em outro material resíduo.
 - toxicidade- p. ex. possuir uma ou mais substâncias contidas na listagem da norma e apresentar periculosidade.
 - reatividade- p. ex. ser normalmente instável e reagir de forma violenta e imediata, sem detonar.
 - patogenicidade- p. ex. possuir microorganismos capazes de provocar doenças.

Os resíduos de origem industrial classe I, que são classificados como perigosos, são de responsabilidade das empresas produtoras, com relação ao tratamento e destino final. Não é permitida a essas empresas dispor estes resíduos em aterros sanitários da municipalidade. Os resíduos perigosos podem possuir várias origens e grau de periculosidade. Os resíduos domésticos não são classificados como Classe I, mas podem conter resíduos perigosos, como é o caso das baterias e pilhas.

1.3 Reciclagem de metais

Até o ano 2050, 10 bilhões de pessoas estarão vivendo no planeta⁶ e provavelmente idealizarão um modo de vida equivalente a países desenvolvidos. Com o conseqüente consumo, as reservas naturais de metais podem esgotar-se, pois a demanda para determinados metais irá exceder suas reservas já existentes, antes do ano 2100, conforme foi observado por Patterson⁷. A Tabela 2 apresenta um exemplo de dez metais que deveriam ser priorizados quanto à recuperação.

Tabela 2. Exemplo de recuperação prioritária de dez metais⁷.

Prioridade Relativa	Risco Ambiental	Taxa de esgotamento da reserva
Alta	Cádmio	Cádmio
	Chumbo	Chumbo
	Mercúrio	Mercúrio
	-----	Zinco
Média	-----	Alumínio
	Cromo	-----
	Cobalto	Cobalto
	Cobre	Cobre
	Níquel	Níquel
	Zinco	-----
Baixa	Alumínio	-----
	-----	Cromo
	Ferro	Ferro

Além da exploração de minérios para obtenção de matéria prima, o processo de manufatura dos metais primários gera produtos e resíduos a serem dispostos. Para que um processo industrial seja eficiente, os resíduos devem ser minimizados e os efluentes recuperados. A reciclagem dos resíduos pode contribuir para a conservação de recursos naturais, através da reprodução de um ciclo, retornando um resíduo para o processo produtivo ou mesmo utilizando-o para outros processos de reaproveitamento ou mesmo venda.

Os metais oriundos da reciclagem de resíduos metalúrgicos ou sucatas metálicas são chamados de metais secundários; não há dúvida quanto ao retorno econômico oferecido pelo uso dos materiais desperdiçados nas diferentes etapas do processo industrial.

Como exemplo, pode-se citar o alumínio, amplamente usado para armazenamento de bebidas. A conscientização ambiental, a economia de energia e de matéria-prima que este metal poderia fornecer à indústria levou ao avanço e desenvolvimento de técnicas de coleta, preparação, refusão e o surgimento a partir de

então da indústria de reciclagem de latas de alumínio. O alumínio reciclado substitui o alumínio primário com um ganho de 95% de energia⁸.

Shamsuddin⁹ discorre sobre os diversos metais possíveis de serem obtidos de sucata: Cu é obtido de forma significativa de radiadores de carro, latão e também fios; Sn pode ser recuperado de placas de estanho e bronze usadas; metais preciosos como Au e Pt são encontrados em placas de circuito eletrônico, moedas e resíduos dentários. Como fonte secundária principal de chumbo, pode-se citar as baterias chumbo-ácidas, sendo que processos recuperação já foram desenvolvidos como descrito por Prengaman, empregando técnicas hidrometalúrgicas¹⁰. Ga, por sua vez, está presente no licor de Bayer, no processo de produção de alumina e também pode ser recuperado.

Dentre os resíduos metalúrgicos, destacam-se os pós de aciaria, que podem ser tratados por via pirometalúrgica ou hidrometalúrgica, visando a recuperação de alguns metais de interesse como Zn, Pb, Cd, Cr e Ni, como abordado no trabalho de Mantovani¹¹.

O Brasil produz aproximadamente 188 mil t de zinco primário/ano, entretanto, ainda importa este metal, já que não possui quantidade suficiente requerido pelo consumo interno. 210 mil t/ano de concentrado de zinco, com cerca de 52-53% de Zn são importados, ou seja, 110 mil t de metal contido, cerca de 60% do consumo brasileiro, conforme dados de 1999¹². Até 2002, a previsão de crescimento do mercado brasileiro é cerca de 6% ao ano. 3% do Zn é empregado no segmento de pilhas¹². A recuperação de Zn através de fontes secundárias poderia ser uma alternativa para minimizar a importação deste metal, contribuindo igualmente para a preservação dos recursos naturais.

A partir da década de 1980, quando a indústria de zinco, chumbo e estanho estiveram em estado de crise, com a queda de preço dos produtos e pressões ambientais, os metais de fontes secundárias proveniente de pilhas, da indústria de zinco ou de pó de aciaria ficaram acumulados⁶. Usinas de tratamento foram construídas especificamente para materiais secundários, envolvendo separação

mecânica, redução e fusão. A recuperação dos metais pode envolver a combinação de diversas etapas de separação, também com técnicas químicas, como precipitação, separação por troca iônica, cementação, extração por solvente e eletrólise.

1.4 Pilhas usadas e a questão ambiental

O consumo de pilhas tem crescido devido à demanda de uso em equipamentos eletro-eletrônicos e portáteis. Segundo dados da Abinee (Associação Brasileira da Indústria Eletro-Eletrônica), no Brasil foram produzidas 953.584 milhões de pilhas descartáveis, divididas em diversos tamanhos, conforme dados do ano de 1995¹³.

As empresas de manufatura de pilhas prevêem o crescimento de vendas de pilhas alcalinas, que respondem pelo total de 25-30% do total de pilhas consumidas, apesar das do tipo zinco-carbono (secas) serem ainda mais usadas mundialmente. Nos E.U.A., 15,8 pilhas domésticas descartadas são descartadas por habitante/ano, o que equivale a 530 g¹⁴. Através de estimativas do total de pilhas vendidas nos E.U.A., são calculadas que de 245 a 735 milhões de libras de resíduo sólido de pilhas são produzidas anualmente pela população americana. As estatísticas indicam que do total, as pilhas alcalinas contribuem com 60-70%, zinco-carbono 22% e níquel-cádmio 10% do mercado¹⁵.

Os resultados de análises sobre quantidade de metais tóxicos encontrados nos resíduos sólidos dos E.U.A., concluíram que a maior contribuição para dois metais- Hg (mercúrio) e Cd (cádmio)- fora proveniente de pilhas. Os valores encontrados para estes elementos eram de 54% de Cd e 88% de Hg, sendo que as previsões para o ano 2000 indicavam que as pilhas usadas seriam as principais fontes de metais dos resíduos¹⁶.

Lindqvist revela em seu trabalho que 80 toneladas de pilhas usadas coletadas na Suíça continham em torno de 900 ppm de mercúrio, sendo que as pilhas de mercúrio foram eliminadas desta batelada¹⁷. As pilhas vendidas, naquele país, eram declaradas como livres de mercúrio, portanto a máxima quantidade de mercúrio

que poderia ser encontrado deste metal num lote como este deveria ser 250 ppm. Duas possibilidades poderiam estar ocorrendo para valor tão elevado: incompleta eliminação das células de mercúrio, ou não cumprimento pelas empresas produtoras às normas exigidas quanto à quantidade de mercúrio. Entretanto, os fabricantes de pilhas europeus alegam que procuram adaptar-se às leis ambientais e reduzem ao máximo a quantidade de mercúrio e cádmio, conforme observado na Figura 1 e na Figura 2, que mostram o declínio da quantidade destes metais na formulação das pilhas alcalinas e zinco-carbono.

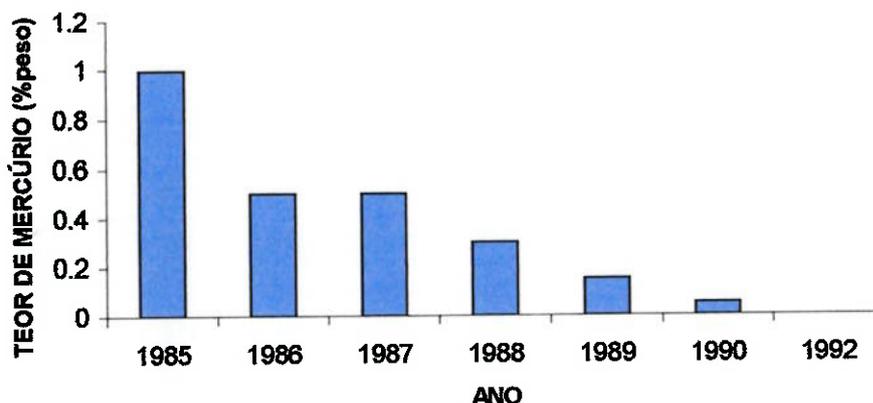


Figura 1. Evolução da quantidade de mercúrio nas pilhas alcalinas¹⁸.

A disposição de pilhas em aterros e lixões sem tratamento pode trazer efeitos locais no lençol freático, devido à presença de metais pesados neste resíduo. Além de metais, as pilhas usadas contêm eletrólitos em solução como cloreto de amônio e hidróxido de potássio. Estes materiais são usados como componentes ativos de cada célula. Todas estas substâncias são definidas como perigosas, conforme norma NBR 10004¹. No caso de aterro sanitário que possui camada impermeabilizante para proteção do solo, o problema de contaminação pode ser evitado. A mobilidade dos metais no aterro e conseqüente contaminação do lençol

freático e do solo dependem de várias condições, incluindo problemas relacionados com falhas no sistema de vedação da manta impermeabilizante que recobre o terreno do aterro e também circunstâncias do aterro, quanto à sua degradação, que podem afetar a decomposição da pilha (pode ocorrer devido a reações químicas com alguns produtos).

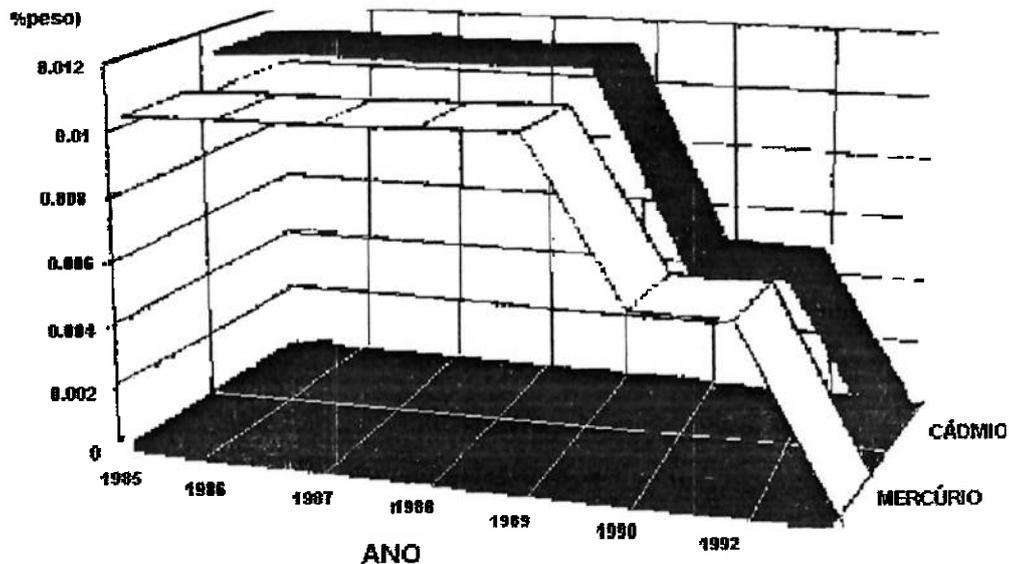


Figura 2. Evolução da quantidade de mercúrio e cádmio nas pilhas zinco-carbono¹⁸.

No Brasil, a Resolução nº 257, de 30 de junho de 1999 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), em seus artigos, estabelece que as pilhas e baterias após o seu esgotamento energético deverão ser entregues pelos usuários aos estabelecimentos que as comercializam, que repassam para os fabricantes, que desta forma adotem procedimentos para reutilização, reciclagem, tratamento e disposição final, sendo que fica proibido o seu descarte a céu aberto; além disso os fabricantes devem substituir as substâncias tóxicas presentes no produto ou reduzir o teor das mesmas, sendo que fora estabelecido limites de quantidades de metais empregados na fabricação, a partir de janeiro de 2001 que, para o caso das pilhas domésticas comuns são de 0,010% em peso de Hg, 0,015% de Cd e 0,2% de Pb¹⁹.

1.4.1 Quadro atual

A coleta seletiva de pilhas usadas deveria ser feita separando-as do lixo doméstico, permitindo assim uma disposição e/ou tratamento específico. No Brasil, os fabricantes de pilhas que possuem em seu pátio industrial, pilhas descarregadas dispõem-nas em aterro industrial. As pilhas geradas do consumo doméstico, entretanto, são descartadas juntamente com o lixo doméstico. Os próprios fabricantes de pilhas asseguram que as do tipo domésticas, ou seja, zinco-manganês e alcalina-manganês podem ser dispostas no lixo, já que o artigo 13 da Resolução CONAMA n° 257¹⁹ aprova este procedimento, desde que as mesmas atendam aos limites previstos no artigo 5° e 6°, quanto aos metais adicionados à formulação.

Nos Estados Unidos algumas comunidades coletam as pilhas dentro de um programa de reciclagem, mas normalmente são destinadas aos aterros para resíduos perigosos²⁰. Entretanto, a maior parte deste resíduo gerado também é descartada no lixo comum. Quando o chumbo estava presente em maiores quantidades nas pilhas, a recuperação de chumbo era realizada pela empresa Mereco (Mercury Refining Company), que após recuperado poderia ser empregado como matéria-prima para outras finalidades.

Na Itália, o sistema de coleta é normalmente organizado através da instalação de contêineres para depositar as pilhas que são depois estocadas. Entretanto, devido à falta de aterros especiais e usinas de tratamento e separação, muitos municípios simplesmente estocam-nas para eventualmente transportá-las para outros países que possuam aterros próprios para este tipo de resíduo¹⁸. Entretanto em países europeus como França, Espanha, Suécia e Suíça, existem usinas para tratamento e reciclagem de baterias em operação.

As principais pilhas e baterias comerciais (dos tipos mercúrio, alcalinas, zinco-carbono, chumbo-ácidas, níquel-cádmio) não são uniformes em sua composição. Um dos maiores problemas atualmente é como separá-las em função do seu conteúdo de metais pesados. O desenvolvimento de técnicas de recuperação é

necessário, incluindo pesquisa para separação dos diversos tipos de pilhas e baterias, baseados em sua composição química, que normalmente são coletadas misturadas.

A reciclagem de pilhas pode não possuir como principal objetivo refazer o ciclo para a produção de novas pilhas, mas poderá sim, objetivar a recuperação de metais para utilização em outros fins. O problema ambiental causado pela disposição das pilhas deve ser resolvido através da redução das substâncias tóxicas presentes nas células, ou seja, redução de poluição na fonte; os principais produtores de pilhas mundiais já se comprometeram com a minimização de alguns metais e estão produzindo pilhas com fórmula livre de mercúrio^{21,22}.

1.4.2 Tratamento, recuperação e reciclagem

Algumas limitações ainda restringem ou desfavorecem a prática da reciclagem de pilhas domésticas: (a) custos elevados com relação à coleta; (b) resíduo de tamanho reduzido; (c) poucas quantidades coletadas através de programas operacionais e (d) desinteresse por parte da indústria de pilhas, já que as pilhas usadas são consideradas lixo comum.

Entretanto, a implementação de técnicas de recuperação de pilhas tem ocorrido principalmente nos países da Europa e no Japão, devido às restrições e leis ambientais com relação aos metais pesados ditados pelos governos destes países. Técnicas de recuperação de pilhas surgiram na metade da década de 50, devido principalmente ao problema do mercúrio presente nas células de botão de óxido de mercúrio; para o caso de pilhas domésticas, as técnicas de recuperação surgiram a partir da década de 1980¹⁶. Muitas empresas iniciaram suas atividades através da remoção de metais pesados de outros tipos de resíduos, e depois adaptando seus processos para as pilhas domésticas. Processos para tratamento das pilhas são citados e descritos detalhadamente por Hurd et al¹⁶ como Metallurgy 101, Mereco, e Recytec.

Outros processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos são descritos na literatura^{23,24,25}. Alguns deles são específicos para determinados tipos de pilhas; por

outro lado, outros empregam mistura com tipos alcalinas e não alcalinas. Qualquer que seja o método escolhido, todos englobam uma fase de seleção para eliminação das baterias Ni-Cd, que devem ser recuperadas separadamente, devido à presença do cádmio, que promove dificuldades quanto à recuperação do zinco, ferro e níquel.

1.4.3 Processos de tratamento hidrometalúrgicos

Como a indústria de pilhas continua com seu objetivo de eliminação do mercúrio das células primárias, o desenvolvimento de rotas hidrometalúrgicas é possível para a recuperação de metais. Normalmente a retirada do mercúrio envolve etapas pirometalúrgicas. Os processos hidrometalúrgicos possuem a vantagem de não emitir particulados no ar e o consumo de energia é menor. O desenvolvimento de tais técnicas tem crescido para o tratamento das pilhas. Vários processos já foram patenteados como o processo Batenus, empregado para mistura de vários tipos de pilhas domésticas²⁶, Placid, para recuperação de chumbo de pilhas chumbo-ácidas²⁷, Recytec para recuperação simultânea de dióxido de manganês e zinco²⁸ e Hydrometal Spa²⁹, para pilhas chumbo-ácidas.

Processos hidrometalúrgicos iniciaram-se em 1984, com um processo patentado por Franke (Technical University, Dresden, Alemanha Oriental), com células que eram tratadas com álcalis e seguidamente com ácidos, sendo que Zn e MnO₂ eram obtidos da solução purificada através de eletrólise. Adicionalmente outros sistemas foram patenteados, conforme descrito por Bartolozzi³⁰.

Outras pesquisas e o desenvolvimento de novos processos hidrometalúrgicos igualmente têm sido propostos para separação e recuperação de zinco e manganês das pilhas usadas. Bartolozzi et. al³¹ sugerem um processo em escala laboratorial com etapas de lixiviação ácida, seguidos de eletrólise do material resultante. Já o processo Batenus²⁶ emprega etapas de separação como lixiviação ácida, filtração, lavagem, extração por solvente, eletrólise, troca iônica, precipitação e osmose reversa para tratamento da mistura de pilhas de vários tipos.

O tratamento hidrometalúrgico do pó de pilhas usadas também foi empregado por Rabah et al³² onde a lixiviação foi realizada com ácido sulfúrico e/ou ácido clorídrico através de atmosfera inerte; Zn foi precipitado com ácido oxálico e recuperado por filtração; Mn foi precipitado na forma de carbonato usando carbonato de sódio. Em um outro trabalho, Rabah e El-Sayed³³ recuperam zinco de pilhas secas usadas para extração dos sais metálicos mostrando eficiência de extração de 99%.

1.5 Características das pilhas primárias

As pilhas primárias são aquelas que não podem ser recarregadas; os tipos mais comuns são as alcalinas, secas e de lítio. O princípio de funcionamento de uma pilha é o princípio da reação eletroquímica, que é idêntica a todos os sistemas galvânicos. A reação eletroquímica é sempre acompanhada de um processo de oxidação em um anodo e a redução de um composto metálico (agente de oxidação) no catodo positivo. O eletrólito é o condutor iônico para todo tipo de reação.

As pilhas primárias possuem uma variedade de sistemas eletroquímicos que diferem uns dos outros pelas substâncias ativas eletroquimicamente, seus eletrólitos e construção. A classificação pode ser feita através do tipo de eletrólito³⁴. Os sistemas mais utilizados atualmente empregam componentes principais de Zn e MnO₂ (anodo e catodo) respectivamente, como o caso das pilhas zinco-carbono e alcalinas.

1.5.1 Pilhas secas zinco-carbono

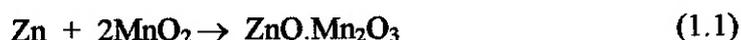
As pilhas secas zinco-carbono podem possuir dois tipos de células: Leclanché e zinco-cloreto. Se um eletrólito contém mais de 25% de saturação com cloreto de amônio na solução de cloreto de zinco é considerado célula Leclanché; se menos é chamado de célula zinco-cloreto. Na prática algumas células são feitas com 18-80% de saturação do eletrólito com sal de cloreto de amônio. Na Tabela 3³⁵ são mostrados os dados de formulação básica para a pilha zinco-carbono.

Tabela 3. Dados de composição média de pilhas zinco-carbono³⁵.

Componente da pilha	% massa
MnO ₂	29
Zn	18
H ₂ O	15
Aço	14
C	11
NH ₄ Cl e ZnCl ₂	8
Papel e outros	5

A célula zinco-carbono utiliza um anodo de zinco e catodo de dióxido de manganês e o eletrólito de cloreto de amônio e/ou cloreto de zinco dissolvido em água. Carbono em pó é misturado com o dióxido de manganês para aumentar a condutividade e reter umidade. Inibidores de corrosão do zinco, como o cádmio eram adicionados ao eletrólito, sendo que as células possuíam também pequenas quantidades de sais de mercúrio para a mesma finalidade. O anodo continha pequenas adições de cádmio e chumbo³⁶ para evitar a corrosão do Zn.

Quando a célula é descarregada, o zinco é oxidado e o dióxido de manganês é reduzido, conforme a reação global simplificada:



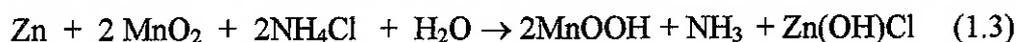
Apesar da pilha existir há mais de 100 anos, ainda ocorrem controvérsias com relação ao processo químico que realmente acontece dentro da célula. A reação química é dependente da concentração do eletrólito, taxa de descarga, temperatura de descarga, taxas de difusão e tipo de MnO₂ empregado³⁷. A literatura descreve uma seqüência de etapas prováveis durante a descarga³⁸. Outras reações também foram descritas por Linden³⁷:

a) para as células de cloreto de amônio como eletrólito primário

Descarga leve:



Descarga abrupta:



Descarga prolongada:



b) para as células de cloreto de zinco como eletrólito primário

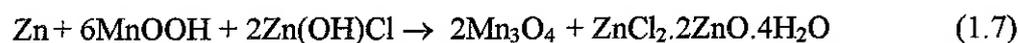
Descarga leve ou abrupta:



ou



Descarga prolongada:



Pelas equações acima descritas, nota-se a quantidade e a diversidade de compostos que podem surgir, de acordo com as condições de descarga a que as pilhas são submetidas. Entretanto, considera-se, por praticidade, a reação global de descarga indicada na Equação 1.1.

1.5.1.1 Componentes das células e materiais

A descrição detalhada dos componentes da célula e materiais das pilhas secas zinco-carbono é feita por Linden³⁷:

Zinco- O zinco empregado atualmente na pilha possui pureza de 99,99%. O copo de zinco externo, entretanto, era confeccionado com uma liga de zinco de aproximadamente 0,3% de Cd e Pb, antes das restrições impostas com relação à quantidade destes últimos. O Pb contribuía para o amolecimento do zinco,

melhorando a sua conformação. Impurezas metálicas no Zn como Cu, Ni, Fe e Co devem ser evitadas, pois causam reações de corrosão com o zinco.

Dióxido de manganês (MnO_2)- Os tipos de MnO_2 usados em células secas incluem o dióxido de manganês natural, ativado, quimicamente sintético e o eletrolítico. O MnO_2 eletrolítico é mais caro, mas aumenta a capacidade da célula e, além disso, é menos impuro que os demais.

Negro de fumo- material inerte quimicamente e quando adicionado ao MnO_2 também aumenta sua condutividade, que é baixa. É auxiliar para aumentar a compressibilidade da mistura ao mesmo tempo em que retém o eletrólito. Grafite também pode ser empregada.

Eletrólito- O eletrólito é constituído de NH_4Cl , $ZnCl_2$ e H_2O .

Barra de carvão/grafite- É tratada com óleos e graxas para evitar perda de água e vazamento do eletrólito, mas é porosa o suficiente para permitir a passagem do hidrogênio gasoso formado durante a descarga da pilha.

Bobina- É a combinação do eletrodo positivo (catodo), MnO_2 , carvão/grafite em pó e eletrólito ($ZnCl_2$, NH_4Cl e água), que são misturados e prensados na forma de bobina. O carvão em pó ajuda a aumentar a condutividade elétrica para o MnO_2 . A relação de dióxido de manganês para o carvão pode ser 3:1 até 10:1 em massa.

Separador- Permite isolar física e eletricamente o zinco (eletrodo negativo) da bobina (eletrodo positivo), mas permite a condução iônica que ocorre no eletrólito. O separador pode ser uma pasta ou papel revestido com agente gelificante.

Selo- O selo, empregado para conter os ingredientes ativos das pilhas, pode ser asfalto, resina ou plástico. Ele é importante também para evitar a evaporação da água e a corrosão proveniente da entrada de oxigênio no sistema.

Jaqueta- A jaqueta pode ser feita de plástico, metal, papel, ou a combinação deles. Fornece proteção, maior resistência mecânica, isolamento térmico, previne vazamento e é o invólucro final.

Na célula cilíndrica mostrada na Figura 3(a), nota-se o copo de zinco que serve como anodo e contêiner para a célula. O MnO_2 é misturado com o negro de fumo, umedecido com o eletrólito e conformado como uma bobina. Uma barra de grafite é inserida dentro da bobina (centro). Esta barra serve como coletor de corrente para o eletrodo positivo e também oferece resistência mecânica e porosidade suficiente para permitir o escape dos gases formados, sem vazamento do eletrólito. O separador divide os dois eletrodos e fornece meio de transporte de íon através do eletrólito. A célula após montada é recoberta com papel plastificado para fins estéticos, com o logotipo do fabricante.

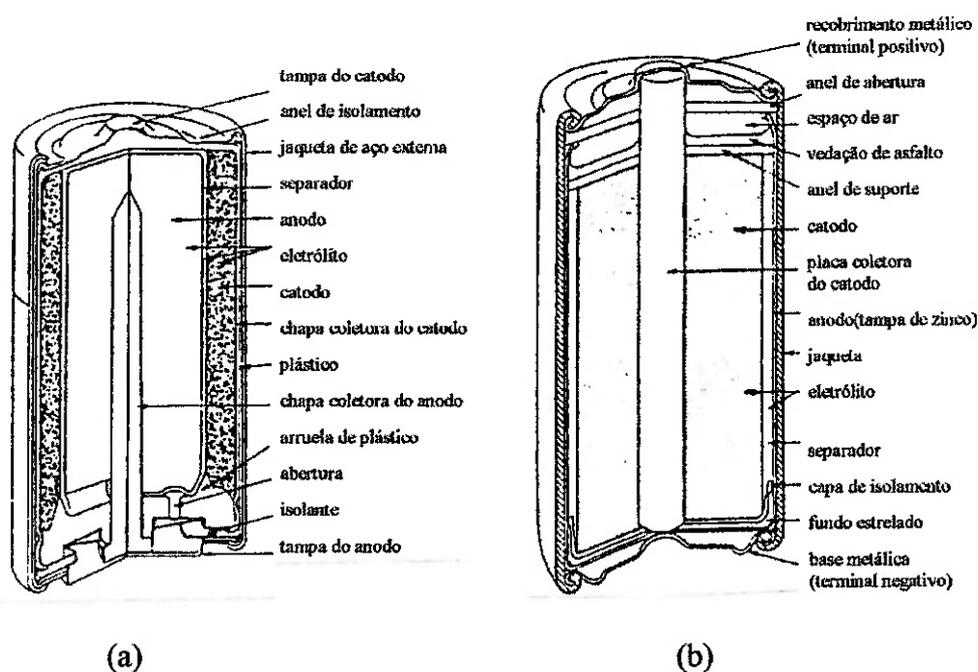


Figura 3. Seção transversal de uma pilha zinco-carbono(a) e alcalina (b)³⁹.

1.5.2 Pilhas alcalinas

Estas pilhas possuem maior regulagem de tensão e capacidade de carregar corrente que as pilhas zinco-carbono, por esta razão a energia decresce menos durante as descargas. O anodo é feito de zinco metálico de alta pureza e podem conter pequenas quantidades de inibidores de corrosão (não especificados por Linden³⁷), que substituíram o mercúrio. O eletrólito é uma solução aquosa concentrada de KOH (hidróxido de potássio) com aproximadamente 40% KOH em peso, contendo também óxido de zinco na forma de um hidróxido de zinco hidratado ou como um zincato. Um agente gelificante como carboximetilcelulose pode ser adicionado ao eletrólito para aumentar sua viscosidade. O catodo é feito de MnO_2 de alta pureza em forma de anéis compactos, envoltos por uma capa de aço niquelado, um separador de papel e um isolante de nylon com pequenas quantidades de carbono. A formulação básica da pilha alcalina Zn- MnO_2 é mostrada na Tabela 4.

Tabela 4. Dados de composição média dos principais fabricantes de pilhas alcalinas¹⁶.

Componente da pilha	Indústria americana	Indústria japonesa
	% massa	% massa
Dióxido de manganês- MnO_2	35,2	33,3
Carbono/grafite	4,5	3,9
Zinco	16,3	13,2
Jaqueta de aço + copo	15,8	23,1
Plástico	1,6	1,8
Hidróxido de potássio-KOH	17,2	13,7
Mercúrio	0,02	0,2
Latão	1,3	1,8
Outros	8,1	8,9

A reação global de descarga de uma pilha alcalina poderia ser expressa como:



1.5.2.1 Componentes da célula e materiais

A descrição detalhada dos componentes da célula e materiais das pilhas Zn-MnO₂ é feita por Linden³⁷:

Dióxido de manganês (MnO₂)- É o catodo da pilha. Normalmente diferentes tipos de dióxido de manganês são empregados, como o minério natural e o eletrolítico, que mostram comportamentos eletroquímicos diversos nas pilhas; esta situação é simplificada para o caso da pilha alcalina porque apenas o MnO₂ eletrolítico é usado. No processo industrial para produção de MnO₂ eletrolítico as condições de eletrólise são criteriosas com relação à temperatura, concentração e densidade de corrente, gerando um produto mais puro.

Segundo informação da empresa Microlite S.A.^{*}, a composição de um catodo de uma pilha alcalina contém ligantes para conformação e carga, como polietileno e cal hidratada.

Pó de zinco - Para as células alcalinas, o zinco deve possuir também alta pureza, e é empregado aquele produzido normalmente por eletrodeposição ou por destilação que deve possuir faixa granulométrica de 0,0075-0,8 mm. O pó de zinco é adicionado juntamente com agente gelificante, hidróxido de potássio e água desmineralizada para formar o gel ou “pasta branca”.

Separadores- Em geral, os separadores usados nestas células são porosos, feitos de tecido.

Para montagem de uma célula cilíndrica, ilustrada na Figura 3(b), a mistura de MnO₂, o carvão ou grafite é pressionada contra a superfície interna do copo de

^{*}TRUNCOSO, C.T. (Microlite S.A., São Paulo). Comunicação pessoal, 1999.

aço. O anodo constituído de pó de zinco fica centralizado na célula. Muitas vezes um agente gelificante é usado para evitar vazamento, imobilizando o eletrólito. O separador divide os eletrodos. Um isolante externo é usado entre o copo de aço e a jaqueta de aço. No final, a célula montada é recoberta com papel plastificado para fins estéticos e com o logotipo do fabricante.

1.6 Hidrometalurgia do zinco

O zinco é obtido hidrometalurgicamente, através de uma sequência de etapas conforme mostrado na Figura 4, discutidas brevemente a seguir.

1.6.1 Preparação do concentrado e ustulação

Mais da metade do Zn empregado no processo está misturado com minérios de Zn-Pb, sendo que Ag e Au podem estar associados com o Pb e alguns minérios de zinco também podem possuir Cd e Cu⁴⁰. Os minérios de zinco de maior importância comercial são a esfalerita (ZnS) e marmatita [(ZnFe)S]. O teor de zinco nos concentrados sulfetados (esfalerita) varia de 45-60% e o teor de enxofre é de 30-33%. Além destes elementos, os concentrados contêm normalmente Fe (2-12%), Pb (0,5-3%), SiO₂ (0,5-3%) e Cu (0,1-1%), como principais impurezas e, dependendo do depósito mineral, Cd e Ag⁴¹.

Inicialmente o minério deve ser preparado através de britagem e moagem para redução de tamanho de partícula e obtenção de granulometria fina, e fornecer bom contato sólido-líquido, entre mineral e lixiviante, durante a etapa de lixiviação.

ZnS por exemplo é insolúvel na solução lixiviante, portanto deve ser convertido a ZnO (óxido de zinco), que é solúvel em ácido sulfúrico ou ZnSO₄ (sulfato de zinco).

A etapa de ustulação consiste numa das mais importantes do processo de extração do zinco, principalmente quando da lixiviação com ácido sulfúrico diluído, que é bastante dependente da ustulação. Esta etapa permite a conversão dos sulfetos a óxidos, através da oxidação a altas temperaturas. O concentrado contendo 50-55%

de zinco na forma de sulfeto de zinco e aproximadamente 30% de enxofre é ustulado para formar óxido de zinco contendo aproximadamente 65% de zinco e menos de 2.0% de enxofre total⁴².

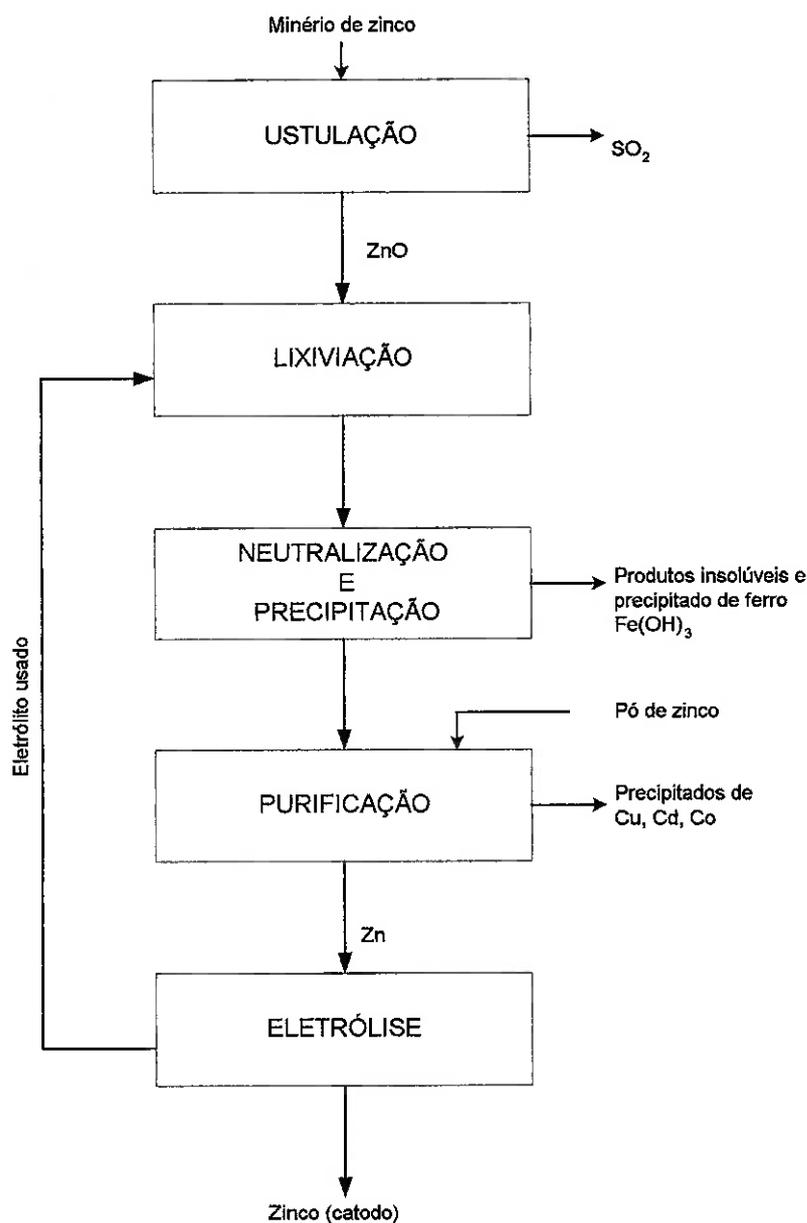


Figura 4. Fluxograma básico do processo hidrometalúrgico do zinco⁴³.

1.6.2 Lixiviação

Muitos solventes podem ser usados para a lixiviação do zinco, mas o ácido sulfúrico é o único solvente empregado atualmente na lixiviação do minério ustulado para produção do zinco eletrolítico. Não apenas zinco, mas muitos outros elementos, se presentes no material, podem ser dissolvidos pelo ácido sulfúrico e estes devem ser removidos da solução para certificar que a etapa de eletrólise final seja satisfatória.

A reação envolvida na etapa de lixiviação é principalmente a reação do óxido de zinco com o ácido sulfúrico:



A lixiviação simples é realizada de forma contínua ou em batelada. Nesta etapa, a operação é seguida da adição de cal, mas não é possível neutralizar completamente todo o ácido livre e precipitar as impurezas, portanto, hoje é mais comum fazer o processo em dois estágios, onde o resíduo da primeira lixiviação é tratado com um excesso de ácido diluído.

A primeira etapa do processo de duplo estágio é chamada de lixiviação neutra. De acordo com Gill⁴⁴, o principal objetivo é dissolver aproximadamente 50 a 75% do Zn solúvel, neutralizar em parte o ácido livre, oxidar e precipitar o Fe, As, Cu e Sb dissolvido no minério e precipitar o Fe(OH)₃, para fornecer boa sedimentação das impurezas e obtenção de uma solução mais límpida. Neutraliza-se a solução lixiviada, adicionando-se cal fino para precipitação de impurezas e aumento do pH. Esta etapa é feita com o ácido sulfúrico empregado na célula eletrolítica, que possui 10-20% H₂SO₄ livre e 2-3% de Zn, e pela solução residual da lixiviação ácida, com 1% de H₂SO₄ livre e 10% de Zn. A acidez decresce de pH 2,5 para 5,2, o que causa a precipitação de várias impurezas em forma de óxidos e hidróxidos e, por sua vez, o eletrólito usado que possuía de 10 a 20% H₂SO₄ cai para uma concentração de 1% H₂SO₄⁴⁴. Há necessidade de se adicionar MnO₂, que é um agente oxidante, para assegurar a completa oxidação do ferro; ar também é injetado,

através de agitadores nos tanques com agitação mecânica, como auxiliar na oxidação do ferro.

A polpa dos tanques de lixiviação neutra é descarregada em espessadores, sendo que a solução vai para o circuito de purificação para remover as outras impurezas remanescentes, como Cu e Cd, bem como Co (cobalto), Ni, Ge (germânio), As, Sb, que são perigosos para a etapa de deposição eletrolítica. O resíduo ainda contém zinco, que é lixiviado novamente com ácido, numa segunda etapa chamada de lixiviação ácida e o zinco solúvel é dissolvido. A solução ácida remanescente é recirculada para a primeira etapa de lixiviação.

1.6.3 Purificação

A solução que sai do espessador na etapa de lixiviação neutra não deve conter Fe, As, Sb, Si e Al_2O_3 (alumina), mas pode conter Cu, Cd, Ag, Ni e Co que devem ser removidos para evitar problemas na eletrodeposição.

A técnica de cementação empregada na etapa de purificação faz uso de pó de zinco, podendo-se remover todos os elementos metálicos que estão abaixo do zinco na série eletroquímica dos metais, mostrada na Tabela 5.

Através do uso de pó de zinco, com agitação da solução, pode-se precipitar Cu, Co e Cd. Conforme observado por Morgan⁴³, se o As, Cu ou Sb ainda estiverem presentes, estes podem aumentar a seletividade e eficiência do pó de zinco. Normalmente esta fase envolve duas etapas, sendo que a primeira precipita Cu, Ni, As e Sb e na segunda há remoção de Cd com pH 3 e temperatura de 70-80°C⁴³. As quantidades permitidas industrialmente para certas impurezas, após a etapa de purificação, são mostradas na Tabela 6.

Morgan⁴³ e Van Arsdale⁴⁵ fazem a análise dos problemas causados pelas principais impurezas na etapa seguinte de eletrólise e possivelmente encontradas na solução:

Tabela 5. Série eletroquímica dos metais⁴⁶.

Reação do eletrodo	Potencial do eletrodo padrão, E° (volts), 25° C
$K \leftrightarrow K^+ + e^-$	-2,922
$Ca \leftrightarrow Ca^{++} + 2e^-$	-2,87
$Na \leftrightarrow Na^+ + e^-$	-2,712
$Mg \leftrightarrow Mg^{++} + 2e^-$	-2,34
$Be \leftrightarrow Be^{++} + 2e^-$	-1,70
$Al \leftrightarrow Al^{+++} + 3e^-$	-1,67
$Mn \leftrightarrow Mn^{+++} + 2e^-$	-1,05
$Zn \leftrightarrow Zn^{++} + 2e^-$	-0,762
$Cr \leftrightarrow Cr^{+++} + 3e^-$	-0,71
$Ga \leftrightarrow Ga^{+++} + 3e^-$	-0,52
$Fe \leftrightarrow Fe^{++} + 2e^-$	-0,440
$Cd \leftrightarrow Cd^{++} + 2e^-$	-0,402
$In \leftrightarrow In^{+++} + 3e^-$	-0,340
$Ti \leftrightarrow Ti^+ + e^-$	-0,336
$Co \leftrightarrow Co^{++} + 2e^-$	-0,277
$Ni \leftrightarrow Ni^{++} + 2e^-$	-0,250
$Sn \leftrightarrow Sn^{+++} + 2e^-$	-0,136
$Pb \leftrightarrow Pb^{++} + 2e^-$	-0,126
$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$	0,000
$Cu \leftrightarrow Cu^{++} + 2e^-$	0,345
$Cu \leftrightarrow Cu^+ + e^-$	0,522
$2Hg \leftrightarrow Hg_2^{++} + 2e^-$	0,799
$Ag \leftrightarrow Ag^+ + e^-$	0,800
$Pd \leftrightarrow Pd^{++} + 2e^-$	0,83
$Hg \leftrightarrow Hg^{++} + 2e^-$	0,854
$Pt \leftrightarrow Pt^{++} + 2e^-$	1,2
$Au \leftrightarrow Au^{+++} + 3e^-$	1,42
$Au \leftrightarrow Au^+ + e^-$	1,68

Tabela 6. Concentrações máximas de impurezas permitidas após a solução purificada durante processo de obtenção de Zn através de rota hidrometalúrgica⁴⁵.

Impureza	Concentração (g/l)
Germânio	0,00005
Antimônio	0,00005
Arsênio	0,0001
Níquel	0,001
Cloreto	0,01
Cobre	0,01
Cobalto	0,01
Ferro	0,03
Manganês	0,5-0,3

Mg, Na, K- os sulfatos destes elementos não são decompostos na célula eletrolítica e então não possuem influência na etapa de eletrólise.

Ca- não possui influência direta na eletrólise.

Cd- numa concentração de até 0,5 g/l, não ocasiona dano ao depósito de zinco ou queda de eficiência, mas deve ser removido se houver necessidade de recuperação de zinco de alta pureza.

Al- quando combinado com flúor, forma complexos que reduzem a tendência de formar depósitos no catodo, mas isoladamente não tem influência na eletrólise.

Fe- estudos com concentrações em torno de 0,02-0,03 g/l em solução, não ocasionaram abaixamento da eficiência de corrente durante etapa posterior de eletrólise. A presença deste metal na solução indica que houve incompleta eliminação e não foi totalmente precipitado, sendo que As e Sb podem estar também presentes no caso de precipitação incompleta.

Mn- de 3 a 4 g/l presentes na solução não devem causar grandes problemas na eletrodeposição do zinco. Normalmente o Mn é proveniente de minérios de zinco que contém também este metal. A presença de Mn na solução provoca a sua

deposição como dióxido de manganês no anodo, na forma de lama, e isto é benéfico, porque tende a reduzir a corrosão no anodo de chumbo, que conseqüentemente pode causar contaminação do depósito de zinco. Muitas vezes o manganês fica depositado no fundo da célula e a limpeza deve ser feita periodicamente.

Cl- presente em concentrações até 100 mg/l não causa efeito na eficiência de corrente, mas pode corroer o anodo de chumbo.

Fl- corrói os catodos de alumínio e se presente em grandes quantidades também pode ocasionar a corrosão dos anodos de chumbo.

Cu, Pb- a presença destes metais podem causar a contaminação do depósito de zinco. Suas concentrações na solução podem ser controladas e conseqüentemente removidos através da cementação com zinco.

Co- concentrações entre 3-4 mg/l são toleráveis, mas em excesso pode provocar perfuração dos depósitos de zinco, evitando a eletrólise completa.

Ni- também pode causar perfurações nos depósitos de zinco, mas pode ser removido durante a etapa de cementação com zinco.

Sb- é extremamente maléfico para a eletrodeposição do zinco, pois pode evitar totalmente o seu depósito.

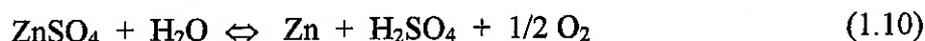
As- tolerado a concentrações de até 1 mg/l, pode ser removido durante a precipitação do ferro na etapa de lixiviação neutra.

Ge- este elemento está presente em alguns minérios de zinco e normalmente é removido da solução junto com o ferro.

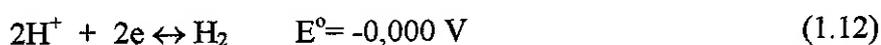
1.6.4 Eletrodeposição do zinco

No processo de eletrodeposição a solução de sulfato de zinco, sem impurezas, é eletrolisada entre o anodo de chumbo e o catodo de alumínio, sendo que

o zinco é depositado no catodo e removido periodicamente. Oxigênio é formado no anodo. A reação global do processo é:



A solução de sulfato de zinco contém íons Zn^{2+} , SO_4^{2-} , H^+ e OH^- . Tanto os íons de Zn, quanto H, podem ser descarregados no catodo⁴⁷:



Com base nos seus potenciais de eletrodo, pareceria que a eletrólise da solução de sulfato de zinco resultaria apenas na decomposição da água com a produção de hidrogênio no catodo. Entretanto, não é este o caso, pois zinco é recuperado de forma satisfatória através de eletrólise de soluções aquosas.

A explicação deve-se ao fato que o potencial real para depositar hidrogênio no eletrodo de zinco é muito maior que o valor teórico. Esta diferença é chamada de sobretensão de hidrogênio de um eletrodo de zinco. A sobretensão de hidrogênio é devido ao fato que íons hidrogênio possuem uma taxa de descarga menor que os íons de zinco. É essencial reduzir a produção de hidrogênio no catodo, pois isto aumenta a eficiência de corrente da eletrólise.

A etapa anterior de purificação da solução de sulfato de zinco é essencial para a etapa de deposição catódica do zinco. A presença de impurezas na solução, mesmo a baixas concentrações, pode diminuir a sobretensão de hidrogênio, que elimina o depósito de zinco. Não apenas a solução deva ser a mais pura possível, mas também os eletrodos⁴².

As impurezas são prejudiciais quando são menos eletronegativos, na escala de potenciais padrões de eletrodo, do que o material a ser depositado, e portanto, codepositam. Estas, depositadas sobre o catodo e expostas à solução, tornam-se pequenos catodos com baixa sobretensão de hidrogênio. Quando apresentam uma

baixa sobretensão de hidrogênio, elas agem como catodos, oferecendo condições para um intenso desprendimento de hidrogênio, sobre estas áreas, muito mais intenso que sobre o restante do catodo. Portanto, quanto maior o teor da impureza, maior a área exposta destes catodos e maior o desprendimento de hidrogênio, havendo a hipótese de que seja este o principal mecanismo pelo qual as impurezas reduzem a eficiência de corrente⁴⁸.

Impurezas como Cu, Ni e Co depositando junto com o zinco no catodo podem seriamente abaixar a sobretensão de hidrogênio. Sb, As, Ge também são particularmente danosos, mas a presença juntamente de Co e Ni pioram a situação^{47,48}.

Os anodos usados durante o processo de produção industrial eletrolítica do zinco são normalmente fabricados em liga de chumbo com 99% chumbo e 1% prata, de espessura 1,25 cm e são inertes na solução eletrolítica. Os catodos também são inertes e feitos de alumínio de espessura 0,6 cm. A distância mantida entre os eletrodos é de 9 cm, medida centro a centro entre os eletrodos. O número de anodos e catodos por célula varia conforme a usina industrial e podem ser em número de 20 a 48 deslocados em grupos para remoção dos depósitos metálicos. Uma célula mãe possui de 300 a 400 células divididas em duas ou quatro unidades⁴³.

Nas condições normais de operação, a temperatura da célula é mantida em 30-38°C, através de circulação de água⁴⁸. Densidades de corrente aplicadas variam entre 300 e 700 A/m², com tensão aplicada entre 3-3,5 V, sendo que a eficiência da eletrólise é mantida de 87 a 94%. O zinco é depositado nas primeiras 24 ou 48 horas.

Se o eletrólito for purificado de forma eficiente, o Zn recuperado na etapa da eletrólise pode ser 99.99% puro⁴⁰. De acordo com Van Arsdale, para a produção de dióxido de manganês no anodo durante a eletrólise do zinco, a presença de sulfato ferroso é indesejável, já que dissolve o dióxido de manganês. O ajuste do pH da solução para 6, pode produzir uma pequena co-precipitação de manganês⁴⁵.

1.7 Hidrometalurgia do dióxido de manganês

O MnO_2 natural é usado para fabricação de pilhas domésticas de baixo custo (zinco-carbono), enquanto as pilhas alcalinas usam o MnO_2 eletrolítico. Este óxido é caracterizado por um pó preto e possui densidade de 4,0- 4,3 g/cm^3 . Para uso em pilhas, o minério natural deve possuir a seguinte especificação⁴⁹:

-75-85% oxigênio disponível como MnO_2

-48-58% Mn total

-3-5% umidade

-0,2-3% ferro

-0,5-5% sílica como SiO_2

-0,1-0,2% impurezas metálicas

As especificações para o MnO_2 eletrolítico produzido devem ser⁴⁹:

-91% min MnO_2

-2-3% máx umidade

-0,02% máx Fe

-0,0005% máx Cu

-0,001% máx Pb

-1,3% máx SO_4

A produção de dióxido de manganês eletrolítico começou no Japão nos anos 30 e atualmente este país lidera a produção mundial, pois desenvolveu e aperfeiçoou a tecnologia de fabricação.

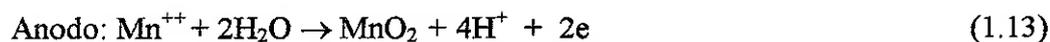
No Brasil, a CVRD (Companhia Vale do Rio Doce) produz MnO_2 natural de alta pureza (75% MnO_2) e a SBEL (Sociedade Brasileira de Eletrólise) produz o MnO_2 eletrolítico. 5.272 t de dióxido de manganês foram exportadas, sendo que 499 t ainda tiveram que ser importadas, conforme dados de 2000⁵⁰.

1.7.1 Produção de MnO_2 eletrolítico

Normalmente a produção do dióxido de manganês eletrolítico envolve as etapas de moagem, secagem, lixiviação, tratamento químico e eletrólise.

Inicia-se com a redução do minério de MnO_2 a MnO , com carvão, óleo, hidrogênio ou gás, sendo que o MnO pode ser lixiviado com ácido sulfúrico, formando uma solução de MnSO_4 . A solução é purificada para precipitação de impurezas como Fe, Pb, Ni e Co e neutralizada com Ca(OH)_2 (hidróxido de cálcio), adição de MnO_2 e H_2S até pH 4-6, gerando uma solução para eletrólise⁵¹.

Na etapa de eletrólise, o MnO_2 é produzido pela oxidação dos íons mangânicos no anodo, com geração de ácido:



As condições de operação para a eletrólise do MnO_2 normalmente são^{52, 53, 54}:

Catodo: grafite

Anodo: grafite, chumbo ou titânio

Densidade de corrente anódica: 50-120 A/m^2

Temperatura : 75-98°C

Tensão da célula: 4- 4,2 V

Já que o anodo de grafite é consumido durante a redução eletrolítica, outros materiais podem ser empregados como anodo, tais como titânio, dióxido de chumbo e chumbo.

Normalmente a eficiência de corrente é de 90%, para instalações mais novas, enquanto as mais velhas ficam na faixa de 70%⁵¹. Nos processos industriais, a deposição do dióxido de manganês é contínua até o depósito ter aproximadamente 2,5 cm de espessura antes de ser retirado do eletrodo, necessita para isso de 14-20 dias⁵¹.

Como investigado por Paul⁵³, as concentrações de manganês, ácido sulfúrico, impurezas no eletrólito, temperatura, densidade de corrente, material do anodo e a preparação da superfície do anodo, são parâmetros importantes na eletrólise do MnO₂. O material usado como anodo e sua forma possuem efeito pronunciado na morfologia do depósito. Em seu estudo, Paul e Cartwright⁵³ verificaram que temperaturas abaixo de 88°C produziam depósitos no anodo que eram frágeis e aderiam pouco à superfície do eletrodo.

No processo da Mitsui Mining and Smelting Co., a rodocrosita (MnCO₃), contendo 34% de Mn, (sendo que 33% solúvel em ácido), 4% Fe, 5% SiO₂ e 2% de umidade é empregada para produção de dióxido de manganês eletrolítico⁵⁴. Inicialmente é feita a cominuição do minério a 100 mesh, sendo que na segunda etapa, de lixiviação, a temperatura empregada está em torno de 90°C. A lixiviação gera um eletrólito de concentração em torno de 50 g/l MnSO₄ e 67 g/l H₂SO₄. O MnO₂ obtido eletroliticamente é moído e neutralizado com hidróxido de amônia ou carbonato de sódio.

A contaminação por anodos de chumbo tem sido objeto de estudo, mas a substituição do anodo por grafite ou titânio pode evitar esta contaminação. Anodos de grafite normalmente são mais tolerantes às condições adversas do eletrólito; entretanto, a remoção de MnO₂ torna-se difícil, pois o grafite quebra-se facilmente fazendo com que em torno de 4% de carbono contamine o produto final⁵³.

No processo eletrolítico de produção de zinco, o MnO_2 normalmente evita a corrosão do anodo de chumbo, aumenta a eficiência de corrente e recobre os catodos de alumínio para facilitar a remoção do depósito de zinco⁴⁹.

2 OBJETIVOS

Os objetivos principais da pesquisa são:

- a) Caracterizar o pó preto (fração fina) proveniente de processo físico de concentração de pilhas alcalinas e zinco-carbono;
- b) Estudar o efeito da concentração de H_2SO_4 , tempo e temperatura na lixiviação deste concentrado;
- c) Estudar o efeito dos agentes neutralizantes e oxidação no processo de eliminação de impurezas da solução e
- d) Avaliar o efeito dos parâmetros densidade de corrente e temperatura na eletrodeposição das soluções de sulfato de manganês e de zinco purificadas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho apresenta, em escala de laboratório, as várias etapas envolvendo técnicas hidrometalúrgicas, para recuperação de metais presentes em dois tipos de pilhas domésticas usadas, pilha alcalina e zinco-carbono.

O método estudado consistiu inicialmente na lixiviação em H_2SO_4 (ácido sulfúrico) da pasta preta resultante de uma etapa de separação envolvendo o tratamento físico de pilhas alcalinas e zinco-carbono separadamente. Após a lixiviação, foram estudadas as reações envolvidas no processo de purificação da solução pela precipitação de Fe e precipitação de MnO_2 (dióxido de manganês) da solução lixiviada. Posteriormente a solução purificada foi submetida à redução eletrolítica visando a deposição de zinco e de MnO_2 . O fluxograma básico do método proposto neste trabalho é apresentado na Figura 5.

O estudo é bastante amplo e de caráter exploratório, uma vez que não existem processos estabelecidos para a recuperação destas pilhas, pelo menos no Brasil.

Para a descrição da metodologia descreve-se o processo previsto, segundo as suas etapas, a saber:

- obtenção de amostra,
- caracterização da amostra,
- ensaios de lixiviação,
- ensaios de purificação e
- ensaios de eletrólise

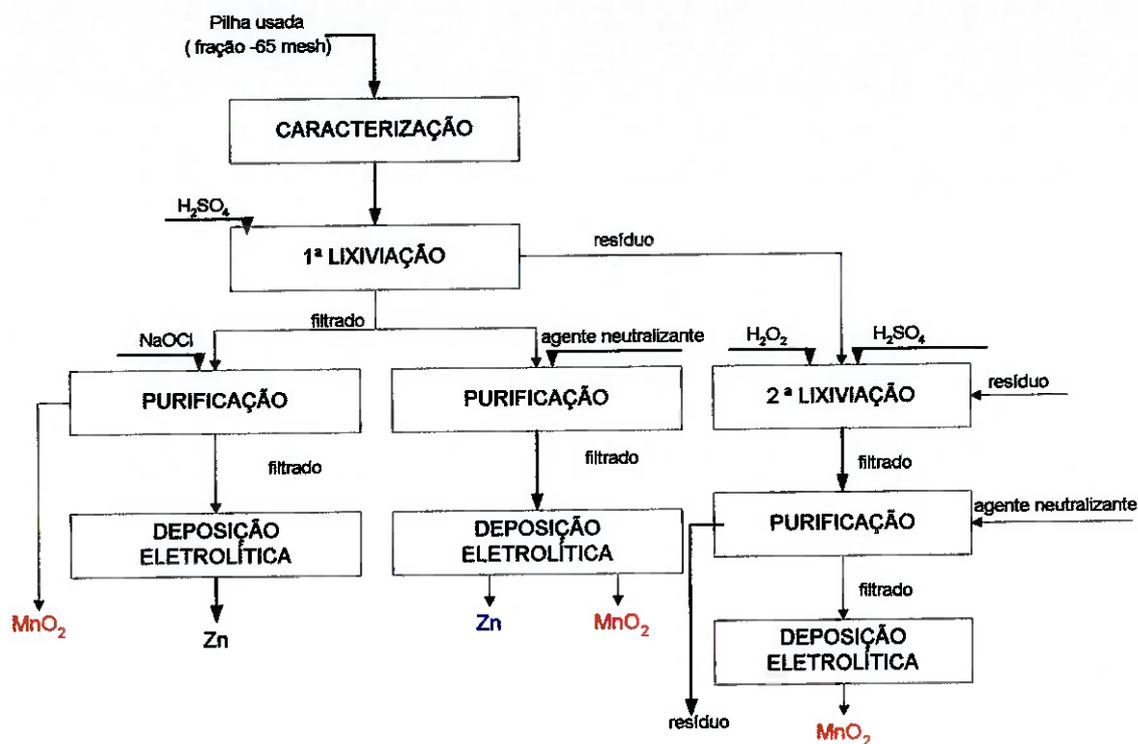


Figura 5. Fluxograma básico do processo hidrometalúrgico para o tratamento e recuperação de metais das pilhas usadas.

3.1 Obtenção de amostra

As amostras de pilhas utilizadas neste estudo faziam parte do programa de testes de descarga de desempenho da empresa Microlite S.A. Consistiam de pilhas alcalinas e zinco-carbono descarregadas provenientes de diversos fabricantes, de vários modelos e tamanhos, refletindo uma situação muito próxima do consumo real do mercado.

A técnica para a obtenção da pasta preta concentrada que foi utilizada neste trabalho foi gerada no trabalho de De Oliveira⁵⁵, consistindo numa série de etapas de tratamento físico, cujo fluxograma básico é ilustrado na Figura 6. Este método forneceu frações de granulometria acima e inferior a 2 mm (10 mesh). Conforme

descrito por Hayes⁵⁶, para um processo de lixiviação por agitação, o tamanho de partícula ótimo está em torno de 200 μm para que haja maior área de contato entre a solução lixiviante e a fração fina. Portanto, a fração fina obtida por este processo foi ainda submetida a uma etapa de moagem posterior, para diminuição do tamanho de partícula, permitindo a obtenção de frações menores que 0,208 mm (-65 mesh) para uso nos experimentos da etapa de lixiviação.

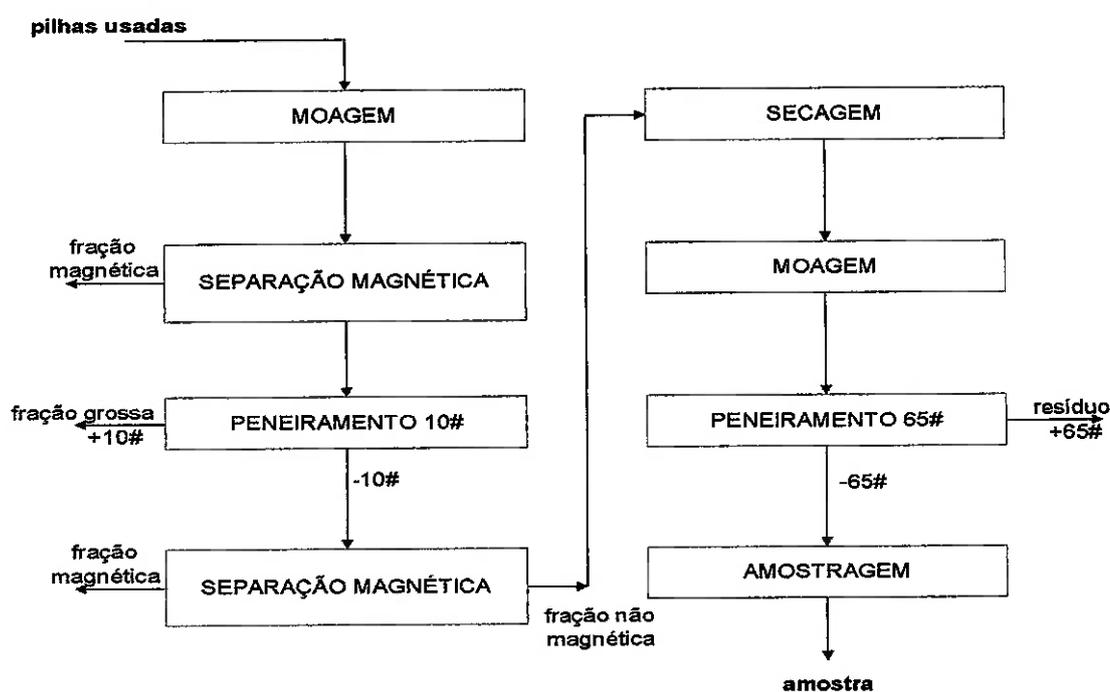


Figura 6. Fluxograma simplificado do processo de tratamento preliminar das pilhas usadas que permitiu a obtenção de amostra utilizada nos ensaios.

O método empregado para o tratamento físico para obtenção das amostras, para cada tipo de pilha separadamente, mostrado na Figura 6, é descrito sucintamente a seguir.

As pilhas foram cominuídas através do uso de moinho de martelos numa primeira etapa de moagem; o material magnético foi removido através de um separador magnético de correias cruzadas, sendo que a fração não magnética foi peneirada usando peneira de malha 2,0 mm (10 mesh); a fração passante da peneira de 10 mesh foi submetida a uma outra etapa de separação magnética manual para remoção do restante de material ferroso presente na amostra.

Após secagem da fração não magnética esta foi novamente moída em moinho de bolas de cerâmica para obtenção de tamanho de partícula inferior a 0,208 mm.

O produto de moagem da etapa anterior foi separado em duas frações através de peneiramento em malha de 65 mesh (0,208 mm) e o material passante foi dividido, num quarteador tipo Jones, para obtenção de amostra representativa do lote a ser empregado em todos os ensaios.

3.2 Caracterização da amostra

Esta etapa foi a de caracterizar quimicamente a amostra de fração inferior a 0,208 mm (65 mesh) obtida na etapa anterior, objetivando-se determinar os teores e fases dos principais constituintes da pilha. Uma pequena quantidade de amostra, em torno de 10 g, de cada lote de pilhas foi submetida à análise.

As técnicas instrumentais empregadas na análise qualitativa e quantitativa foram difração de raios-X e espectrofotometria de absorção atômica.

A análise por difração de raios-X foi empregada como método de identificação das fases presentes e forneceu os compostos prováveis encontrados nas amostras. Os principais picos dos difratogramas gerados por tal técnica foram interpretados através de pesquisa nas fichas do Powder Diffraction File/Inorganic phases do ICDD -International Centre for Diffraction Data⁵⁷. A análise por espectrofotometria de absorção atômica foi empregada para determinação da composição química total dos componentes presentes nos dois tipos de pilhas.

3.3 Determinação de sais solúveis

A determinação da quantidade de sais solúveis da amostra foi realizada adicionando-se 10 g da fração fina de cada tipo de pilha em água destilada.

Para o caso da pilha Zn-C o tempo de agitação foi de 1 hora. As relações sólido/líquido empregadas foram 1/20, 1/25, 1/30, 1/40 g amostra/ml de solução.

As amostras de pilha alcalina foram agitadas continuamente, variando-se a relação sólido/líquido em 1/20, 1/25, 1/30, 1/40 g amostra/ml de solução, por um período de 1 a 2 horas, à temperatura ambiente.

3.4 Ensaio de lixiviação

Os ensaios de lixiviação empregaram as frações finas das pilhas zinco-carbono e alcalinas geradas pelo tratamento físico, sendo que as amostras de pilha alcalina foram submetidas previamente à lavagem com água. Numa segunda etapa de lixiviação foram empregados os resíduos oriundos da 1ª etapa de lixiviação.

Foi estudada nos ensaios a influência das seguintes variáveis sobre o processo de lixiviação: concentração da solução lixivante, temperatura e tempo de residência, verificando-se o comportamento dos metais presentes na amostra neste processo.

Na produção de zinco eletrolítico industrial, a etapa de lixiviação é feita com ácido sulfúrico como agente lixivante, e este reagente é o único solvente empregado na lixiviação do minério já ustulado, empregando-se comumente concentrações diluídas de ácido. Portanto, foram usados nos ensaios concentrações de ácido sulfúrico de 0,05, 0,07, 0,09, 0,13 M. Concentrações maiores como 1, 3 e 5 M também foram empregadas.

3.4.1 Aparato experimental

Os ensaios de lixiviação foram executados, em escala laboratorial, em recipientes de vidro (becker) de 600 ml, sobre agitador magnético com aquecimento ou manta aquecedora, contendo a solução lixiviante, de ácido sulfúrico, onde foi acrescentada a amostra nas condições de temperatura e tempo, estabelecidas para cada ensaio. O pH foi monitorado através de pHmetro. O esquema da aparelhagem experimental é mostrado na Figura 7.

3.4.2 Metodologia de ensaio

Após a lavagem das amostras, estas foram submetidas aos ensaios de lixiviação ácida. As quantidades a serem empregadas em cada ensaio, de 10 g, foram pesadas em balança semi-analítica.

Completado o teste, é feita a filtração a vácuo, em funil de Büchner, gerando um resíduo, retido no filtro de papel e um filtrado (lixiviado). O resíduo é lavado com água destilada e também o recipiente onde foi realizado o ensaio, evitando-se assim perda de material e remoção de qualquer solução remanescente. O material sólido é colocado para secar em estufa juntamente com o papel de filtro, a 40°C por 24 h. Após a secagem o material foi pesado para determinar a variação de massa ocorrida durante o experimento e reservado para a 2ª etapa de lixiviação.

A proposta inicial do trabalho era a de retirar alíquotas durante o ensaio de lixiviação, realizar a filtração e submeter o filtrado e resíduo à análise de espectrofotometria de absorção atômica para verificar a quantidade de metal lixiviado formado com a variação do tempo. Entretanto, as quantidades disponíveis tanto de amostra sólida quanto líquida não seriam suficientes para tal análise, portanto, optou-se para que apenas após o término do ensaio, fossem realizadas as análises químicas das amostras.

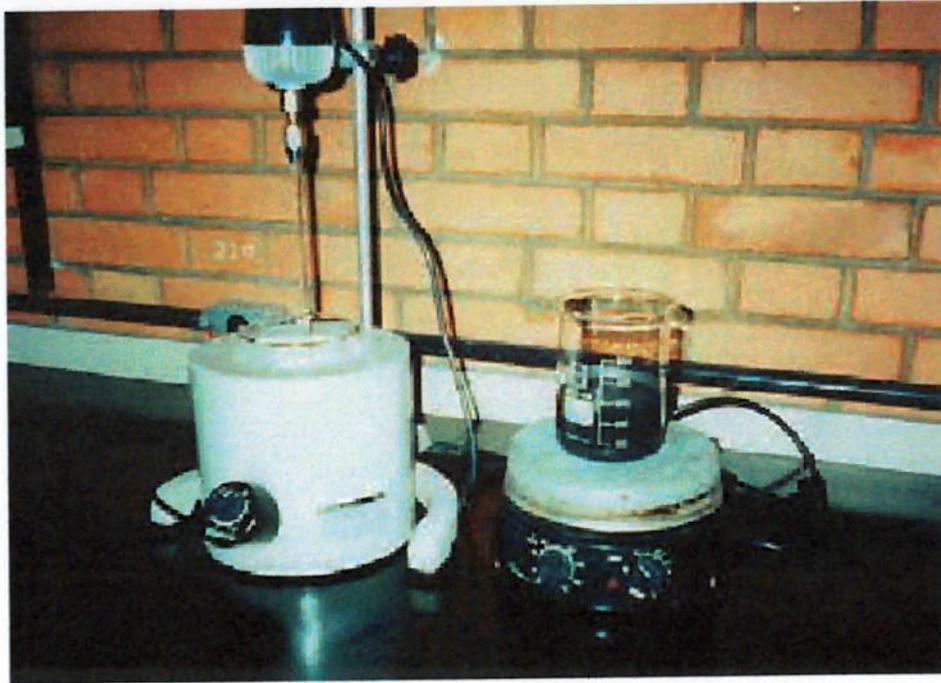


Figura 7. Esquema da aparelhagem experimental empregada nos ensaios de lixiviação.

3.4.3 Lixiviação da fração fina

3.4.3.1 Pilha alcalina

As condições dos ensaios de lixiviação da fração fina pilha alcalina são mostrados na Tabela 7.

3.4.3.2 Pilha zinco-carbono

As condições dos ensaios de lixiviação da fração fina da pilha Zn-C são mostrados na Tabela 8.

Tabela 7. Ensaios e parâmetros empregados nos ensaios de lixiviação da fração fina da pilha alcalina.

n°	C. ácido (M)	Rel. sól/líq (g/ml)	T (°C)	t(h)
10a	0,07	1/60	50	3
10b	0,07	1/60	70	2
10c	0,07	1/60	50	3
10d	0,07	1/60	70	2
12a	0,13	1/60	70	1
12b	0,13	1/60	70	2
12c	0,13	1/60	70	3
12d	0,13	1/60	70	4
12e	0,13	1/60	50	4
11a1	0,13	1/60	50	3
14a	1	1/60	amb	4
14b	1	1/60	50	4
14c	1	1/60	70	4
13a	1	1/60	amb	2
13b	1	1/60	50	2
13c	1	1/60	70	2
14d	3	1/60	amb	4
14e	3	1/60	50	4
14f	3	1/60	70	4
13d	3	1/60	amb	2
13e	3	1/60	50	2
13f	3	1/60	70	2
14g	5	1/60	amb	4
14h	5	1/60	50	4
14i	5	1/60	70	4
13g	5	1/60	amb	2
13h	5	1/60	50	2
13i	5	1/60	70	2

Tabela 8. Ensaio e parâmetros empregados nos ensaios de lixiviação da fração fina da pilha Zn-C.

Nº	C. ácido(M)	Rel sól/líq (g/ml)	T (°C)	t (h)
10aps	0,07	1/60	50	3
10bps	0,07	1/60	70	2
10cps	0,07	1/60	50	2
10dps	0,09	1/60	50	2
10eps	0,09	1/60	50	3
10fps	0,09	1/60	70	2
2aps	0,13	1/60	50	3
2bps	0,13	1/60	50	1
2cps	0,13	1/60	50	2
2dps	0,13	1/60	50	4
2eps	0,13	1/60	70	1
2fps	0,13	1/60	70	2
2gps	0,13	1/60	70	3
2hps	0,13	1/60	70	4
4aps	1	1/60	Amb	1
3aps	1	1/60	Amb	2
3bps	1	1/60	50	2
3cps	1	1/60	70	2
4bps	3	1/60	Amb	1
3dps	3	1/60	Amb	2
3eps	3	1/60	50	2
3fps	3	1/60	70	2
4cps	5	1/60	Amb	1
3gps	5	1/60	Amb	2
3hps	5	1/60	50	2
3ips	5	1/60	70	2

3.4.4 Lixiviação do resíduo

O resíduo remanescente da primeira etapa de lixiviação também foi lixiviado, empregando soluções ácidas mais concentradas, do que a da 1ª etapa de lixiviação da fração fina, de forma a dissolver o Mn que restou no resíduo. Nesta segunda etapa empregou-se como agente redutor o H₂O₂ (peróxido de hidrogênio) para auxiliar a extração do manganês, em quantidade estequiométrica e em excesso (3 x).

H₂O₂ auxilia na lixiviação de MnO₂, em meio sulfúrico, onde se decompõe em H₂O e O₂, e ocorre a redução do Mn, gerando sulfato de manganês, segundo a equação:



Utilizou-se nestes ensaios ácido sulfúrico a concentrações de 1, 3, 5, 5,6 e 6,6 M, tempos de 1, 2, 3 e 4 h e relação sólido/líquido 1/10 e 1/30. As temperaturas de ensaio escolhidas foram 25, 50 e 70 °C.

3.4.4.1 Pilha alcalina

As condições dos ensaios de lixiviação do resíduo da pilha alcalina são mostradas na Tabela 9 e na Tabela 10.

3.4.4.2 Pilha zinco-carbono

As condições dos ensaios de lixiviação do resíduo da pilha Zn-C são mostradas na Tabela 11.

3.5 Ensaio de purificação

Nos ensaios da etapa de purificação empregou-se solução líquida da etapa de lixiviação, na condição ótima escolhida para os dois tipos de pilhas.

O objetivo desta etapa foi a remoção de Fe da solução oriunda da lixiviação do resíduo (2ª etapa), bem como a purificação das soluções da primeira etapa de lixiviação da fração fina, através de precipitação de MnO₂.

Tabela 9. Ensaio e parâmetros empregados nos ensaios de lixiviação do resíduo da pilha alcalina com H_2O_2 (quantidade estequiométrica).

n°	C. ácido (M)	Rel. sól/liq(g/ml)	T (°C)	t (h)
30A	3	1/60	70	3
31A	5	1/60	amb	3
32A	5	1/60	50	3
33A	5	1/60	70	3
9A	5,6	1/30	amb	1
10A	5,6	1/10	50	1
13A	5,6	1/30	amb	2
14A	5,6	1/10	50	2
19A	5,6	1/30	50	2
20A	5,6	1/10	amb	2
23A	5,6	1/30	50	1
24A	5,6	1/10	amb	1
11A	6,6	1/10	amb	1
12A	6,6	1/30	50	1
15A	6,6	1/10	amb	2
16A	6,6	1/30	50	2
17A	6,6	1/10	50	2
18A	6,6	1/30	amb	2
21A	6,6	1/10	50	1
22A	6,6	1/30	amb	1

Tabela 10. Ensaio e parâmetros empregados nos ensaios de lixiviação do resíduo da pilha alcalina com H_2O_2 (em excesso).

n°	C. ácido (M)	Rel. sól/líq (g/ml)	T (°C)	t (h)
48 ^A	1	1/60	amb	3
50 ^A	1	1/60	50	3
52 ^A	1	1/60	70	3
34 ^A	3	1/60	amb	3
35 ^A	3	1/60	50	3
36 ^A	3	1/60	70	3
37 ^A	3	1/60	amb	4
38 ^A	3	1/60	70	4
39 ^A	3	1/60	amb	4
49 ^A	5	1/60	amb	3
51 ^A	5	1/60	50	3
53 ^A	5	1/60	70	3

Tabela 11. Ensaio e parâmetros empregados nos ensaios de lixiviação do resíduo da pilha Zn-C com H_2O_2 .

n°	C. Ácido (M)	Rel. sól/líq (g/ml)	T (°C)	t (h)
1LR-PER	3	1/60	50	1
5LR-PER	3	1/60	50	3
3LR-PER	3	1/60	70	1
7LR-PER	3	1/60	70	3
2LR-PER	5	1/60	50	1
6LR-PER	5	1/60	50	3
4LR-PER	5	1/60	70	1
8LR-PER	5	1/60	70	3

Nas soluções lixiviadas da 1ª etapa de lixiviação da fração fina, na condição ótima de lixiviação, observa-se que a quantidade de Fe na solução é pequena, em torno de 0,004g/l para solução de pilha alcalina e 0,04 g/l para solução de pilha Zn-C não interferindo na etapa de eletrodeposição para recuperação do Zn, e portanto não foram purificadas para remoção de Fe. As soluções oriundas da 2ª etapa de lixiviação foram neutralizadas para precipitação do Fe, dissolvido juntamente com o Mn. A neutralização foi feita com solução de NaOH 50% (massa).

Como Mn também foi solubilizado na 1ª etapa de lixiviação, foram propostos ensaios visando a precipitação do mesmo da solução. Este procedimento manteria apenas Zn na solução para ser eletrodepositado; neste processo foram considerados tempos de ensaio de 1, 2, 3 e 4 horas, e temperaturas ambiente, 40 e 70°C.

3.5.1 Aparato experimental

Os ensaios de purificação foram executados, em recipiente de vidro (béquer) de 600 ml, contendo a solução lixiviada, onde o reagente para purificação, ou de controle de pH, foi adicionado através de bureta. O recipiente foi posicionado sobre um agitador magnético com aquecimento ou manta de aquecimento e a temperatura foi monitorada por um termômetro de mercúrio. O aparato é mostrado na Figura 8.

3.5.2 Metodologia de ensaio

As amostras a serem ensaiadas foram os filtrados das 1ª e 2ª etapas de lixiviação.

Procede-se ao teste em béquer sobre agitador magnético com aquecimento, adicionando-se o reagente necessário, através de bureta.



Figura 8. Aparato experimental empregado nos ensaios de purificação.

Completado o teste, é feita a filtração à vácuo, em funil de Buchner, gerando um resíduo, retido no filtro de papel e um filtrado (lixiviado). Foi feita a lavagem do becker e do resíduo com água destilada, evitando-se assim perda de material e remoção de qualquer solução remanescente. O material sólido foi secado à temperatura de 40°C, por 24 h, para remover parte da umidade residual presente após o processo de lavagem. Após a secagem o mesmo foi pesado e analisado quimicamente.

3.5.3 Precipitação de MnO_2

Parte do manganês presente na fração fina da amostra foi dissolvido na 1ª etapa de lixiviação, nas condições ótimas de extração do Zn e os métodos para eliminação do Mn da solução foram considerados. O principal objetivo desta etapa foi o de manter apenas solução de sulfato de zinco na solução lixiviada, para

recuperação do zinco separadamente em etapa posterior. Baseados na literatura consultada^{26,58,59}, sobre precipitação de Mn de soluções de sulfato de manganês, alguns reagentes foram considerados como permanganato de potássio, hipoclorito de sódio e carbonato de sódio.

Como o Mn pode ser oxidado a estados de valência maiores que +2, formando óxidos com baixa solubilidade, um processo de oxidação pode reduzir a concentração de Mn em solução. Fonseca et al⁵⁸ estudaram o uso do agente de oxidação, NaOCl (hipoclorito de sódio), para remover Mn e Co de soluções sintéticas de sulfato de zinco e concluíram que a remoção de baixas concentrações de cobalto e manganês foi possível através da adição deste reagente.

A reação envolvida neste processo é:



Nos ensaios realizados neste estudo, 50 ml de NaOCl 5- 6% foram adicionados lentamente através de bureta, sob agitação. Os testes foram realizados a temperaturas de 25, 50 e 70°C e tempos de residência de 1, 2 e 4 h. Os ensaios são apresentados na Tabela 12 e na Tabela 13 e para os dois tipos de pilhas, alcalinas e Zn-C, respectivamente.

3.6 Ensaios de eletrólise

O objetivo dos experimentos nesta etapa foi verificar a deposição de zinco e dióxido de manganês, recuperando-os da solução aquosa de seus sais, considerando a densidade de corrente aplicada no ensaio, temperatura e tensão de trabalho.

As soluções empregadas dos dois tipos de pilhas nesta etapa são as provenientes das 1ª e 2ª etapas de lixiviação (da fração fina e do resíduo, respectivamente), e soluções provenientes da etapa de purificação para remoção de MnO₂.

Tabela 12. Ensaios e parâmetros empregados nos ensaios de purificação da solução lixiviada das pilhas alcalinas para precipitação de MnO_2 .

n°	Reagente	Quantidade (ml)	T (°C)	t (h)
2PA	NaOCl	25	amb	1
3PA	NaOCl	25	50	1
4PA	NaOCl	25	70	1
5PA	NaOCl	25	amb	2
6PA	NaOCl	25	50	2
7PA	NaOCl	25	70	2
8PA	NaOCl	25	amb	4
9PA	NaOCl	25	50	4
10PA	NaOCl	25	70	4

Tabela 13. Ensaios e parâmetros empregados nos ensaios de purificação da solução lixiviada das pilhas Zn-C para precipitação de MnO_2 .

n°	Reagente	Quantidade (ml)	T (°C)	t (h)
3PS	NaOCl	50	Amb	1
4PS	NaOCl	50	50	1
5PS	NaOCl	50	70	1
6PS	NaOCl	50	Amb	2
7PS	NaOCl	50	50	2
8PS	NaOCl	50	70	2
9PS	NaOCl	50	Amb	4
10PS	NaOCl	50	50	4
11PS	NaOCl	50	70	4

Soluções da primeira etapa de lixiviação da amostra objetivaram a recuperação simultânea de Zn e MnO₂ através de eletrodeposição eletrolítica, enquanto o uso das soluções da 2ª etapa de lixiviação e purificadas tiveram como objetivo a recuperação de MnO₂. A utilização das soluções purificadas com NaOCl tiveram o intuito de recuperação de Zn.

3.6.1 Aparato experimental

Para estudar o processo de redução eletrolítica em laboratório, uma célula eletroquímica foi empregada, sendo que esta foi montada com os seguintes itens:

- Fonte geradora de tensão e corrente, 0-30 V, 0- 3A,
- Béquer de 250 ml,
- Placa aquecedora com agitação magnética,
- Catodos de alumínio de 316 de 50 x 50 x 2,5 mm,
- Anodos de chumbo de 50 x 50 x 2,5 mm e
- Multímetro

No dispositivo experimental, cujo arranjo está mostrado na Figura 9, os eletrodos, em um arranjo com 1 anodo e 1 catodo, foram presos por um suporte, construído de forma a mantê-los firmes. Utilizou-se como sustentação dos eletrodos uma placa esférica de acrílico, em cujo centro era encaixado o suporte, confeccionado também em acrílico, o que permitia adaptar os dois eletrodos conjuntamente para cada ensaio, garantindo a reposição dos eletrodos sempre na mesma posição e espaçamento, assim como a vedação completa da cuba eletrolítica, evitando perdas da solução por evaporação. Dois barramentos de cobre, para fornecerem ponto de contato para condução elétrica, foram encaixados dentro de cada suporte, deixando duas extremidades aparentes, sendo que uma extremidade ficava em contato com o eletrodo e outra era conectada ao gerador de tensão e corrente, através de fios com terminação em forma de garras (“jacarés”). O

dispositivo/ suporte dos eletrodos foi montado para mantê-los distantes de forma constante (2 cm).

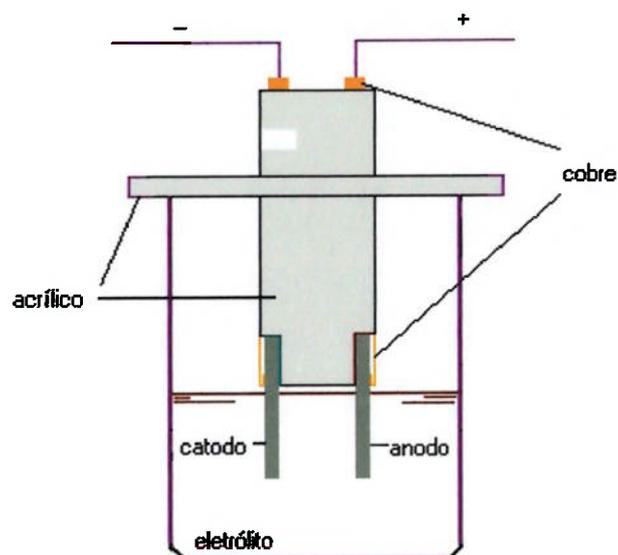


Figura 9. Esquema do arranjo experimental empregado nos ensaios de eletrólise.

A peça central de acrílico permitia a regulação da altura dos eletrodos, mantendo-os parcialmente imersos na solução (em torno de 3 cm). O uso de bequer de vidro borossilicato como cuba eletrolítica, possibilitou o emprego de uma barra de agitação magnética, capaz de manter constante a agitação do eletrólito.

3.6.2 Metodologia de ensaio

Os ensaios foram executados, no vidro béquer de 250 ml, contendo 200 ml da solução, sendo que este era posicionado sobre um agitador magnético com aquecimento, para prover agitação constante (mantida constante em todos os experimentos) e temperatura para os ensaios. Os eletrodos eram montados no suporte e imersos parcialmente na solução (em torno de $\frac{3}{4}$ da área dos eletrodos eram mantidos imersos), e posicionados para que ficassem paralelos um com o outro.

Durante o curso do experimento ajustes eram feitos de forma a manter a corrente ou tensão constante.

Tanto o anodo quanto o catodo eram pesados antes da execução de cada ensaio. Após término do ensaio, os eletrodos eram removidos, lavados com água destilada, secados na estufa e pesados. A medida do pH foi realizada em cada solução antes e após o ensaio. Um multímetro era ligado nos terminais para monitorar a tensão no circuito. Qualquer eventual depósito no fundo da cuba eletrolítica foi recuperado, através de filtração da solução e secagem do papel de filtro, sendo o peso do material registrado.

3.6.3 Seleção e preparo dos eletrodos

Os materiais escolhidos para o eletrodo foram selecionados de acordo com a revisão de literatura^{43,44} na metalurgia do zinco e do dióxido de manganês eletrolítico⁵¹⁻⁵⁴. Normalmente empregam-se catodos de titânio, aço inoxidável e alumínio e anodos de chumbo, titânio e aço inoxidável na indústria do zinco; na indústria do dióxido de manganês o anodo de grafite é uma opção, mas é consumido durante a eletrólise, portanto outros materiais podem ser empregados como anodo, como titânio, dióxido de chumbo e chumbo. Como o alumínio é o material mais barato e o mais amplamente empregado na indústria do zinco, optou-se por este material como catodo. O anodo insolúvel escolhido foi o de chumbo, também pelo mesmo motivo. A composição química nominal dos eletrodos empregados encontra-se na Tabela 14.

Tabela 14. Limites de composição química dos eletrodos empregados nos ensaios de eletrólise (% massa).

Eletrodo	Al	Pb	Mo	Si	Fe	Cu	Mn	Ni	Cr	Zn	C	Outros
Alumínio liga 1100	99			(Si +Fe) 0,95		0,20	0,05			0,10		0,15
Chumbo		99,9										

Para os ensaios preliminares, os eletrodos de alumínio foram lixados e polidos mecanicamente, em ambas as faces, conforme procedimento definido por Mills⁶⁰ e Di Martini⁶¹, antes de serem submetidos aos ensaios. O procedimento para preparo das amostras de alumínio foi, na seqüência: (a) lixamento em água usando a seqüência de lixas 220, 400, 600, 800 e 1000; (b) lavagem com água. Para o chumbo, não foi feito nenhum tratamento, visto que este metal é bastante mole, o que tornava o processo de tratamento inviável e moroso. Conforme a necessidade de obtenção de maior quantidade de eletrodos de alumínio e de melhor qualidade superficial, estes foram submetidos a tratamento em ambas as faces e todos os lados, que empregou lixas de grana n° 120, 180, 240 e 400, seguido de polimento.

3.6.4 Eficiência de corrente

Um dos parâmetros avaliados durante a redução eletrolítica foi a eficiência de corrente catódica e anódica, que representa a efetiva utilização da corrente durante o processo.

A eficiência de corrente é definida como:

Eficiência de corrente = quantidade real de metal depositado / quantidade teórica do metal a ser depositado segundo a lei de Faraday.

Uma vez que a reação se inicia, a quantidade de material teórica produzida em cada eletrodo deve ser calculada usando-se a Lei de Faraday, de acordo com a seguinte expressão:

$$W = \frac{ItA}{nF} \quad (3.3)$$

onde

W é a massa do material recuperado, em gramas;

I é a corrente em Amperes;

t o tempo em segundos;

A é a massa molecular;

n a variação do número de elétrons

F é a constante de Faraday (96500 C) por equivalente grama

3.6.5 Composição dos eletrólitos

A composição dos eletrólitos (soluções) é mostrada na Tabela 15.

Tabela 15. Composição média dos eletrólitos empregados nos ensaios de redução eletrolítica (em g/l).

Soluções (eletrólito)	Zn	Mn	H ⁺	Relação Zn/H ⁺	Recuperação
Pilha alcalina					
-1ª etapa de lixiviação (fração fina)	5	3,3	2,3	2,2/1	Zn e MnO ₂
-2ª etapa de lixiviação (resíduo) com H ₂ O ₂	-	5,8			MnO ₂
-1ª etapa de lixiviação (após purificação com NaOCl)	5	0,005	1,2	4,2/1	Zn
Pilha zinco-carbono					
-1ª etapa de lixiviação (fração fina)	3	2,6	0,2	15/1	Zn e MnO ₂
-1ª etapa de lixiviação (após purificação com NaOCl)	3	0,6	1,6	1,9/1	Zn

A temperatura foi mantida a 90°C para os ensaios com a solução da 2ª etapa de lixiviação e purificadas, conforme o processo de produção de MnO₂ industrial⁵²⁻⁵⁴, enquanto os demais ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

3.6.6 Condição dos ensaios

Foram realizados ensaios preliminares e alguns sistemáticos de redução eletrolítica baseados nos parâmetros de tensão e densidade de corrente e eletrodos empregados na indústria do Zn e Mn eletrolítico, variando-se a temperatura, densidade de corrente aplicada e os tempos de ensaio.

Para os ensaios envolvendo eletrólitos da 1ª etapa de lixiviação e purificadas com NaOCl foram empregados catodo de alumínio e anodo de chumbo, respectivamente. Para os ensaios com a solução purificada da 2ª etapa de lixiviação foram empregados catodos de aço inoxidável e anodos de chumbo, pois o objetivo foi a deposição de MnO_2 e classicamente são empregados estes materiais como eletrodos.

3.6.6.1 Pilha alcalina

As condições para a redução eletrolítica para recuperação de zinco e MnO_2 são mostradas na Tabela 16, Tabela 17 e Tabela 18. Como o anodo e catodo possuíam a mesma área superficial, a densidade de corrente foi a mesma para ambos.

3.6.6.2 Pilha zinco-carbono

A Tabela 19 e a Tabela 20 mostram os ensaios empregados para soluções de pilha zinco-carbono.

3.6.7 Análise e observação dos depósitos

Os depósitos obtidos nos testes de redução eletrolítica foram observados em microscópio óptico e de varredura.

Tabela 16. Ensaio e parâmetros empregados na eletrólise das soluções de pilha alcalina da 1ª etapa de lixiviação.

T(°C)	t(h)	Densidade de corrente (A/m²)
25	1	40
25	1	44
25	1	48
25	1	52
25	1	56
25	1	60
25	1	80
25	1	88
25	1	96
25	1	120
25	1	160
25	1	184
25	1	200
25	1	228
25	1	400
25	1	600
25	2	100
25	3	140
40	1	32
40	1	88
40	1	100
40	1	120
40	3	140
60	1	200
90	1	100

Tabela 17. Ensaio e parâmetros empregados na eletrólise das soluções lixiviadas de pilha alcalina, purificadas com NaOCl.

Ensaio	T(°C)	t(h)	Densidade de corrente(A/m²)
9- Prel	25	1	60
8- Prel	25	1	120
2- Prel	25	1	600
6- Prel	25	2	40
7- Prel	25	2	80
E1PPA200-40	40	1	200
E1PPA400-40	40	1	400
E1PPA500-40	40	1	500

Tabela 18. Ensaios e parâmetros empregados na eletrólise das soluções da 2ª etapa de lixiviação do resíduo de pilhas alcalinas.

Ensaio	T(°C)	t(h)	Densidade de corrente (A/m²)
1ELPA-2ET	25	1	140
3-Prel	25	1	600
2 ELPA-2ET	90	1	4
3 ELPA-2ET	90	1	6
5 ELPA-2ET	90	1	8
4 ELPA-2ET	90	1	12

Tabela 19. Ensaios e parâmetros empregados na eletrólise das soluções da 1ª etapa de lixiviação de pilha Zn-C.

Ensaio	T(°C)	t(h)	Densidade de corrente (A/m²)
7 ELPS	25	1	40
5 ELPS	25	1	80
E1PS200	25	1	200
E1PS400	25	1	300
E1PS600	25	1	600
1EPS	25	2	100
3 ELPS	25	3	140
1DEPS	40	1	32
2 DEPS	40	1	88
3 DEPS	40	1	100
4 DEPS	40	1	120
4 ELPS	40	3	140

Tabela 20. Ensaios e parâmetros empregados na eletrólise das soluções de pilha Zn-C lixiviadas, purificadas com NaOCl.

Ensaio	T(°C)	t(h)	Densidade de corrente (A/m ²)
1Prel-PS	25	1	40
2 Prel-PS	25	1	60
3 Prel-PS	25	1	80
4 Prel-PS	25	1	120
E1PPS200-40	40	1	200
E1PPS400-40	40	1	400
E1PPS500-40	40	1	500

Para depósitos muito aderidos aos anodos e catodos e que não puderam ser removidos, a análise química dos mesmos foi feita por análise de micro-regiões por EDS (Energy Dispersive Spectrum), acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Para pequenas quantidades de depósito e precipitados formados, que conseguiram ser removidos/recuperados, mas que não possuíam quantidade suficiente requerida para análise por método de espectrofotometria de absorção atômica, a análise química foi possível através de técnica de fluorescência de raios-X, bem como técnica de difração de raios-X, que permitiu a identificação das fases presentes nos depósitos.

3.7 Ensaios à relação sólido/líquido menor

Para obtenção de uma solução de concentração de sulfato de zinco de concentração maior para ensaios de eletrólise, foi feita a diminuição da relação sólido/líquido (g soluto/ ml de solvente) dos ensaios de lixiviação.

Para a relação sólido/líquido 1/60 anteriormente empregada nos ensaios de lixiviação da fração fina, a concentração média de Zn na solução lixiviada era de 5,0 g/l e 3,3 g/l para a pilha alcalina e zinco-carbono, respectivamente.

Pode-se calcular valores de concentração de Zn na solução, levando-se em consideração que todo o Zn da fração fina tenha sido dissolvido pelo ácido sulfúrico a 0,7% v/v para diferentes relações sólido /líquido, conforme mostrado na Tabela 21.

Tabela 21. Concentração (g/l) da solução de sulfato de zinco relacionada com a relação sólido/líquido empregada nos ensaios de lixiviação.

Relação sólido/líquido (g amostra/ml solução)	Concentração de Zn obtida na solução (g/l)	
	Pilha alcalina	Pilha Zn-C
1/5	40	20
1/7	28,6	14,3
1/8	25	12,5
1/10	20	10,0
1/60	3,3	1,7

3.7.1 Pilha alcalina

A relação de ensaios de lixiviação e as condições de cada um são mostradas na Tabela 22.

3.7.2 Pilha zinco-carbono

A relação de ensaios de lixiviação e as condições de cada um são mostradas na Tabela 23.

Tabela 22. Condição dos ensaios de lixiviação empregados para concentração da solução de Zn para pilha alcalina.

Ensaio	Conc. H ₂ SO ₄ (M)	Relação sólido/líquido g am./ml sol	T(°C)	t(h)
LPA 1	0,13	1/7	70	1
LPA 3	0,13	1/7	70	3
A	0,13	1/7	70	4
B	0,13	1/7	70	6
LPA 8	0,13	1/7	70	8
LPA8-B1	0,13	1/7	70	8

Tabela 23. Condição dos ensaios de lixiviação empregados para concentração da solução de Zn para pilha Zn-C.

Ensaio	Conc.H₂SO₄(M)	Relação sólido/líquido g am./ml sol	T(°C)	t(h)
LPS 1	0,7	1/7	70	1
LPS 3	0,7	1/7	70	3
LPS 6	0,7	1/7	70	6
LPA 8	0,7	1/7	70	8

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da amostra

4.1.1 Pilha alcalina

A Tabela 24 mostra a composição química média da fração fina dos lotes de amostra de pilha alcalina.

Tabela 24. Composição química média da fração <0,208 mm (-65 Tyler mesh) de pilhas alcalinas descarregadas, determinada através de análise por espectrofotometria de absorção atômica.

Metais	Composição total
Zn	21 %
Mn	45 %
K	8 %
Fe	0,4%
C	8%
Pb	0,03 %
Hg	<0,1 ppm
Cd	<0,1 ppm
Outros	+ -17,57%

A análise químico-estrutural da amostra de pilha alcalina através de difração de raios-X permite a identificação das fases presentes, que resultou no difratograma ilustrado na Figura 10, sendo que a interpretação dos picos principais identificou os compostos prováveis relacionados na Tabela 25.

A Tabela 25 mostra que a fração fina é composta basicamente de ZnO e hidróxidos e óxidos de manganês. O principal componente do anodo de pilhas é o MnO₂ e o catodo de Zn, e através das reações de descarga já descritas na parte 1 deste trabalho, nota-se a formação de hidróxidos e óxidos de manganês. Entretanto, a

identificação de óxidos de manganês através de difração de raios-X não é conclusiva, devido à similaridade dos difratogramas dos vários tipos de óxidos, o que faz-se supor que podem estar presentes os vários tipos. Adicionalmente, a oxidação eletroquímica do eletrodo poderia ser afetada pela concentração do eletrólito, conseqüentemente reduzindo o MnO_2 a diferentes espécies, como identificado durante análise dos resultados.

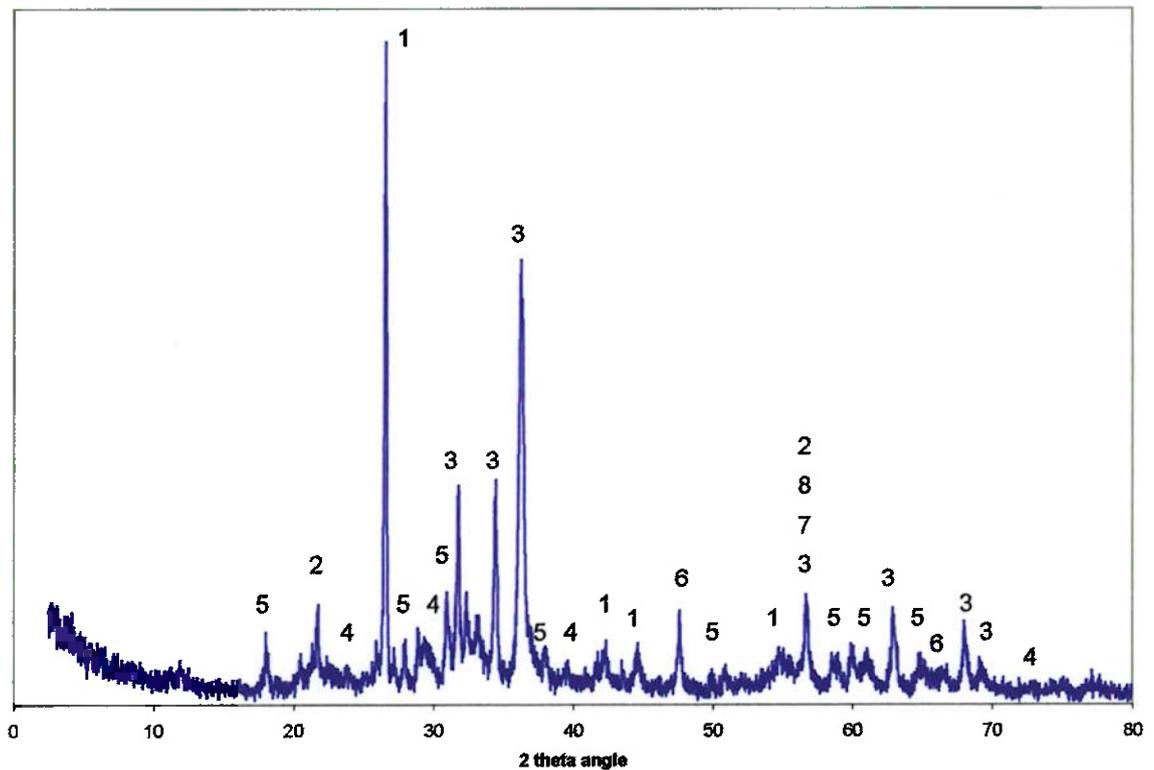


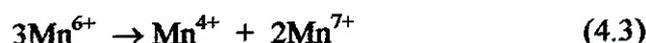
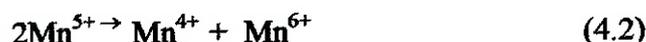
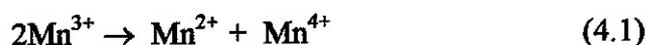
Figura 10. Espectro de difração de raios-X, apresentando os principais compostos identificados na amostra da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilha alcalina.

Tabela 25. Resultados da análise do espectro de difração de raios-X da fração <0,208 mm (-65 Tyler mesh) de pilhas alcalinas descarregadas.

Pico	Fórmula	Nome
1	C	Carbono
2	MnO ₂	Óxido de manganês IV
3	ZnO	Óxido de zinco
4	KO ₂ ou KO ₂	Óxido de potássio
5	Mn ₃ O ₄	Óxido de manganês II,III
6	Mn ₅ O ₈	Óxido de manganês II,III
7	Mn ₂ O ₃	Óxido de manganês III
8	Mn (O,OH) ₂	Hidróxido óxido de manganês

Por outro lado, Steiner e outros⁶² encontraram apenas MnO (óxido de manganês), com 51% em peso e 22,4% de ZnO, numa análise da composição média de fração fina de pilhas usadas, sendo que os autores não identificaram outros tipos de óxidos de manganês, como os encontrados neste trabalho.

A existência de vários óxidos de manganês possíveis de serem identificados na fração fina de pilhas alcalinas pode ser explicada pela valência dos compostos de Mn. Os compostos de manganês ocorrem em estados de oxidação de -3 a +7, e, dado os vários estados de valência, as reações de óxido-redução são de grande importância. Compostos de Mn de valência +3 ou mais são oxidantes em condições apropriadas de pH. Além disso, alguns óxidos tendem a formar reações sob influência de íons H⁺ e OH⁻⁵¹:



Na literatura³⁸ é considerada também uma reação de descarga das pilhas alcalinas, com a formação de MnOOH, composto identificado durante a análise. O autor sugere que o zinco seja convertido para hidróxido de zinco hidratado e o

dióxido de manganês a hidróxido óxido de manganês, sendo que este último aumenta quanto maior a descarga das células.

Outro mecanismo de reação catódica envolvido no sistema zinco- dióxido de manganês da pilha alcalina foi anteriormente estudado e os resultados são apresentados em uma série de trabalhos, descritos por Falk & Salkind⁶³ e Heise & Holland⁶⁴. Boden, Venuto, Wisler, Wylie, Kang e Liang apud Heise & Holland⁶⁴ examinaram o mecanismo de reação e encontraram diferentes estágios na descarga da célula com manganês eletrolítico, com conseqüente desenvolvimento de diferentes fases de óxidos de manganês.

Cahoon e Korver apud Falk & Salkind⁶³ descobriram que o mecanismo de reação do MnO_2 ocorre em três etapas, sendo que na primeira ocorre a redução simultânea para formar $Mn(OH)_2$ e Mn_3O_4 ; na segunda etapa a redução eletroquímica de Mn_4O_7 forma Mn_3O_4 e $Mn(OH)_2$; numa terceira etapa ocorre a redução de Mn_3O_4 para $Mn(OH)_2$. As diversas fases de óxidos de manganês identificadas na amostra da presente pesquisa, através da análise por difração de raios-X, vão de encontro a conclusões dos trabalhos divulgados pelos vários autores acima citados.

Óxido de potássio identificado na pilha alcalina não é descrito como produto de reação de descarga; entretanto, nas análises sobre substâncias no anodo e catodo de pilhas domésticas após descarga, Nanjo e Takenaka⁶⁵ identificaram o óxido de potássio K_2O . A existência de outro óxido de potássio KO_2 (denominado também superóxido de potássio) foi reportada por Volv'nov⁶⁶. O autor observou a formação do superóxido de potássio, via reação do KOH e oxigênio atomizado:



A oxidação do KOH poderia estar ocorrendo durante todo o procedimento de tratamento mecânico, quando as pilhas são desmanteladas e na etapa de secagem, em contato com a atmosfera.

4.1.2 Pilha zinco-carbono

A Tabela 26 mostra os resultados de composição química média da fração fina dos lotes de amostra de pilhas zinco-carbono analisadas.

Tabela 26. Composição química média da fração <0,208 mm (-65 Tyler mesh) de pilhas Zn-C descarregadas, determinada através de análise por espectrofotometria de absorção atômica.

Metais	Composição total
Zn	11%
Mn	44 %
Fe	1,4 %
C	16 %
N	0,54 %
Pb	0,04%
Hg	< 0,1 ppm
Cd	< 0,1 ppm
Cl	0,8%
Outros	+ - 26,22

A análise por difração de raios-X da amostra resultou no espectro ilustrado na Figura 11. A interpretação dos principais picos observados no difratograma, identificou os compostos prováveis relacionados na Tabela 27.

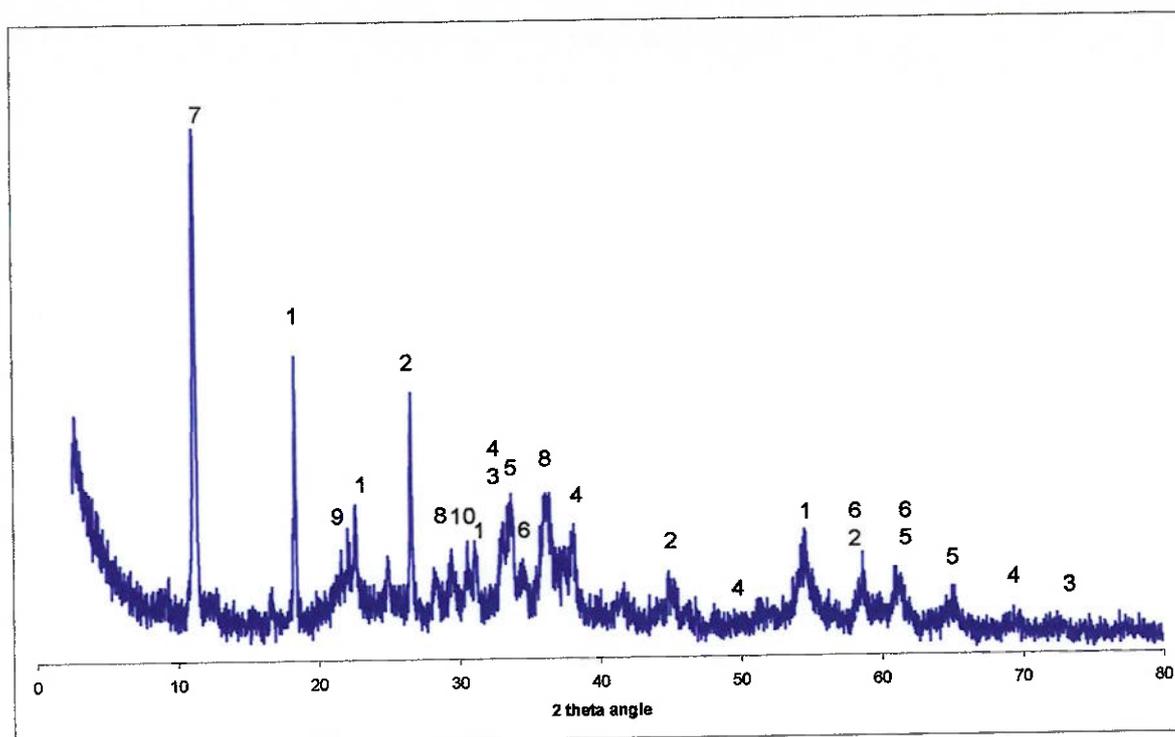


Figura 11. Espectro de difração de raios-X da fração <0,208 mm (-65 Tyler mesh) de pilhas zinco-carbono desmanteladas.

Tabela 27. Resultados da análise do espectro de difração de raios -X da fração <0,208 mm (-65 Tyler mesh) da pilha zinco-carbono.

Pico	Fórmula	Nome
1	$Zn(ClO_4) \cdot 6H_2O$	Clorato de zinco hidratado
2	C	Carbono
3	$ZnMnO_3$	Óxido de zinco e manganês IV
4	Mn_2O_3	Óxido de manganês
5	$Zn_2Mn_4O_8 \cdot H_2O$	Manganato de zinco
6	$ZnOHCl$	Cloreto hidróxido de zinco
7	$ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$	Hidróxido de cloreto e zinco
8	Zn_2MnO_4	Óxido de zinco e manganês (IV)
9	$\gamma Mn(O,OH)_2$	Hidróxido óxido de manganês
10	$Zn(OH)_2$	Hidróxido de zinco

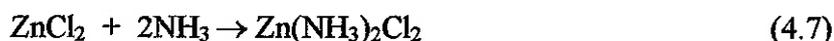
A análise por difração de raios-X revela que a fração fina da pilha Zn-C é composta basicamente por cloretos de Zn, óxidos de manganês e óxidos complexos de Zn e Mn. Na literatura consultada³⁸ sobre as reações de descarga eletroquímicas das pilhas zinco-carbono, verifica-se a existência de alguns destes componentes. Entretanto, as reações de descarga eletroquímicas globais descritas são de certa forma simplificadas e outras reações reais prováveis podem existir e ainda há controvérsias quanto ao mecanismo detalhado das mesmas; não é possível conhecer as condições que as pilhas foram submetidas antes de serem descartadas, pois estas possuem diversos fabricantes e procedências e sofrem condições de descargas diferentes.

As reações eletroquímicas simplificadas foram discutidas na literatura³⁸ para a pilha zinco-carbono e não apenas a reação global de descarga, conforme mostrado a seguir.

O eletrodo de zinco sólido dissolve-se gerando elétrons para a carga externa:



O MnO_2 do catodo reage com o íon amônio (ou água):



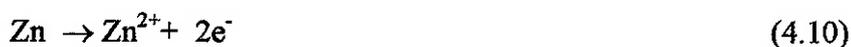
A reação global fica:

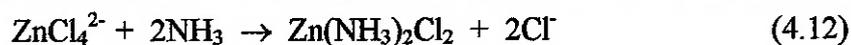


Uma segunda reação concorre com a (2):



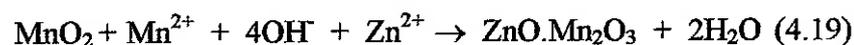
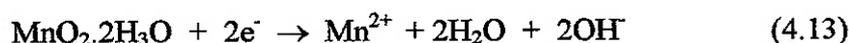
O processo eletroquímico que ocorre no eletrodo negativo é:





As reações (4.7) e (4.12) normalmente ocorrem no corpo do catodo poroso e podem ser de duas fases entre o cloreto de zinco sólido e a solução de cloreto de amônia e gás amônio. Este gás pode ser detectado se uma célula for aberta nos últimos estágios de uma descarga contínua.

No eletrodo positivo as seguintes seqüências de reação ainda podem ser observadas³⁸:

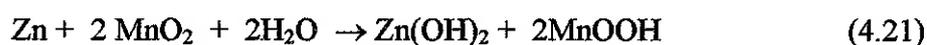


Rabah³² e outros também reportam que, durante o processo de descarga da pilha zinco-carbono alguns compostos como o $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_2$, Mn_2O_4 , ZnMn_2O_4 , $\text{Zn}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4$ e $4 \text{Zn}(\text{OH})_2\text{ZnCl}_2$ podem ser formados. Na amostra analisada neste presente trabalho, alguns destes compostos mencionados foram identificados, como o hidróxido de cloreto e zinco ($\text{Zn}(\text{OH})_2\text{ZnCl}_2$), bem como variações de óxido de zinco e manganês (Zn_2MnO_4) e $\text{Zn}_2\text{Mn}_4\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Liang⁵² menciona que em pesquisas com eletrodo de MnO_2 em soluções de NH_4Cl ou $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$ a vários pHs (ou seja, ambiente igual ao interior da pilha zinco-carbono), Mn^{2+} foi encontrado no eletrólito. MnO(OH) e Mn_2O_3 foram identificados através de medidas de difração de raios-X, como produtos sólidos no catodo. Desta forma concluíram que dois tipos de reação ocorrem no catodo: MnO_2 é reduzido a Mn^{2+} como reação catódica primária e o produto Mn^{2+} é oxidado pelo MnO_2 que resta para formar MnO(OH) e $\text{ZnO.Mn}_2\text{O}_3$ no catodo.

Observa-se que alguns produtos de reação relacionados no estudo dos autores mencionados vão de encontro aos identificados através da análise por difração de raios -X, como o $\text{ZnCl}_2.4\text{Zn(OH)}_2$, $\text{Zn}_2\text{Mn}_4\text{O}_8.\text{H}_2\text{O}$, MnO(OH) . Quando o zinco é oxidado, como mostrado na reação (4.10), os íons Zn vão para o eletrólito de hidróxido de amônio, onde podem formar complexos com o dióxido de manganês, como ZnMnO_3 , Mn_2O_3 , $\text{Zn}_2\text{Mn}_4\text{O}_8.\text{H}_2\text{O}$.

Nas amostras analisadas do lote de pilhas Zn-C é provável a presença de células zinco-cloreto, pois Zn(OH)_2 (hidróxido de zinco) foi identificado na análise por difração de raios-X. A descarga das células zinco/cloreto fornece produtos de reação diferentes das células zinco/carbono³⁸, sendo que um dos compostos resultantes é o Zn(OH)_2 :



Não foi identificado composto contendo nitrogênio e amônia nos produtos de descarga da pilha zinco-carbono, embora este tipo de pilha possua originalmente estes elementos como eletrólito, sendo que a literatura sugere compostos contendo nitrogênio na descarga.

Boa parte dos compostos identificados neste tipo de pilha possui cloreto em sua fórmula, porém não foram identificados compostos contendo amônia ou nitrogênio. A escolha das pilhas a serem desmontadas foi realizada de forma aleatória, entretanto, através dos resultados da caracterização sugere que os dois tipos

de células, zinco-cloreto e zinco-carbono, estavam presentes na amostra de pilhas empregadas no estudo.

Com relação a outros elementos observados na Tabela 24 e na Tabela 26, respectivamente para pilha alcalina e zinco-carbono, tem-se que o Fe identificado nos dois tipos de pilhas refere-se à fração magnética ainda retida na amostra após a etapa de separação magnética manual e cuja eliminação não foi possível por completo; o óxido pode ser oriundo de pilhas oxidadas ou corroídas, devido às condições de estocagem. Outros componentes das pilhas, tais como aço, que possa ter sido cominuído no processo de tratamento mecânico, pode ter permanecido na amostra, gerando as partículas ferrosas; pode ter sido originado também do moinho, através do atrito entre as pilhas inteiras e os martelos, fabricados em aço-fundido.

Nas pilhas comerciais, a quantidade de mercúrio era mantida entre 4 e 8% no passado³⁷ mas atualmente a tendência é o decréscimo desta concentração. Os principais fabricantes informam que produzem pilhas com fórmula "sem mercúrio". A pequena quantidade tanto de mercúrio, quanto cádmio, encontrada na análise dos dois tipos de pilhas vai ao encontro da informação das empresas, com relação ao compromisso em eliminar estes metais tóxicos das pilhas.

Por outro lado, não há informação com relação à quantidade de Pb inserida nas pilhas durante a produção, mas sabe-se que normalmente 0,04 a 0,06% de chumbo era adicionado na formulação do pó de zinco para evitar a corrosão deste último³⁷. Os fabricantes não mencionam o metal tóxico chumbo, nem sob a perspectiva de toxicidade, nem assumem compromisso com relação à sua eliminação da composição básica. A quantidade de chumbo identificada pode também ter sido originada como uma das impurezas do manganês eletrolítico usado como catodo nas pilhas.

A complexidade de compostos é mais evidente para pilha zinco-carbono do que para a alcalina, como observado nos resultados de análise por difração de raios-X. A identificação dos compostos foi realizada apenas para os principais picos dos difratogramas dos dois tipos de pilhas. Observa-se que o difratograma da amostra da

pilha alcalina mostra picos melhores definidos que o da amostra de pilha seca, devido à menor quantidade de fases presentes na reação de descarga. Nota-se, outrossim, uma grande variedade de compostos nas duas amostras, pois não é possível controlar o comportamento do descarregamento durante sua vida útil, além do que estas possuem diversos fabricantes e procedências e podem sofrer condições de descargas diferentes. A complexidade de compostos que porventura são formados pode impor dificuldades quanto à extração dos metais de interesse, neste tipo de resíduo.

4.2 Determinação de sais solúveis

4.2.1 Pilha alcalina

No caso da pilha alcalina, o material solúvel encontrado na amostra é o KO_2 (superóxido de potássio) e K_2O . A Figura 12 mostra a porcentagem de extração dos sais solúveis com a relação sólido/líquido e o valor do pH final da solução. A relação sólido/líquido não interfere na extração de sais solúveis da amostra. Nota-se que provavelmente KOH é formado conforme a reação abaixo após lavagem, devido ao aumento de pH observado em relação ao pH inicial da água, o qual variou entre 5,0 e 7,0.



A eliminação de materiais solúveis da solução é crescente e sua totalidade é extraída até 1 h de lavagem, como ilustrado na Figura 13. Tempos superiores são desnecessários para extração dos sais.

A porcentagem em massa total de material solúvel presente na amostra é de 9,7%, sendo que o óxido de potássio presente é de 8,6% em massa. 1,1% que também foi solubilizado pela água pode-se referir a outros compostos solúveis, como cloretos, oriundos possivelmente de pilhas não alcalinas que poderiam estar presentes no lote de pilha alcalina analisado. A análise química do resíduo após lavagem, não identificou K, mostrando que este foi totalmente solubilizado. A condição

determinada para lavagem prévia das amostras foi de T=ambiente, relação sólido/líquido:=1/20 g/ml e tempo= 1 h.

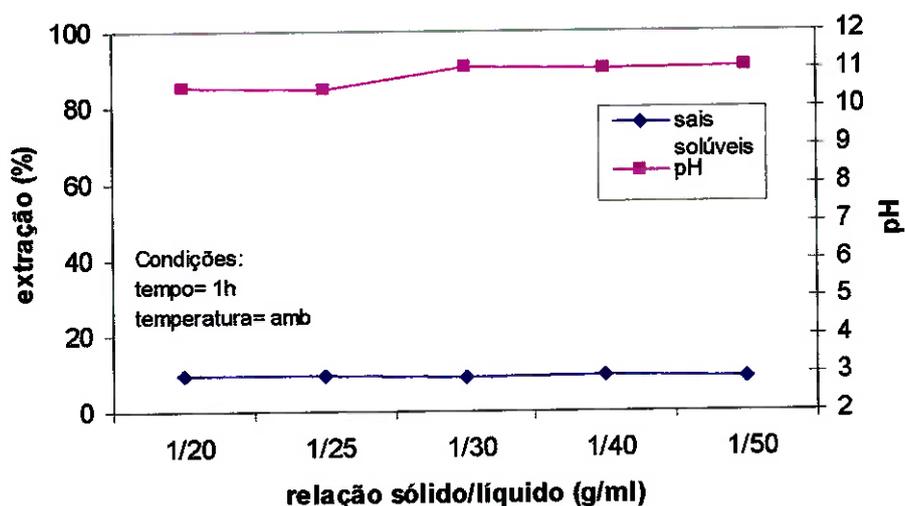


Figura 12. Extração de sais solúveis da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas alcalinas com relação à taxa sólido/líquido, mostrando o pH final da solução.

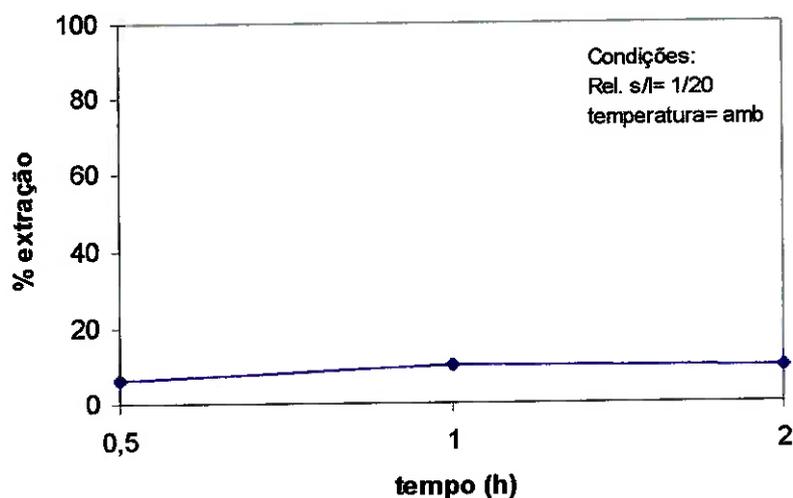


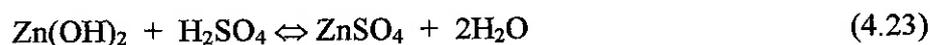
Figura 13. Extração de sais solúveis da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilha alcalina com relação ao tempo.

4.2.2 Pilha zinco-carbono

A pilha zinco-carbono apresenta maior diversidade de compostos, devido à sua composição inicial e à tendência à maior variedade de composição química durante o seu descarregamento. Em sua maioria, os compostos identificados através de análise química são complexos de zinco e manganês, que são solúveis em água. Através de pesquisa em literatura^{67,68} sabe-se que, dos compostos presentes na amostra, alguns são solúveis em H₂O e H₂SO₄ diluído, sendo os mesmos abaixo listados:

Solúveis em água: ZnCl₂.4Zn(OH)₂, Zn(ClO₄)₂.6H₂O, Zn₂MnO₄, Zn₂Mn₄O₈.H₂O.

Solúveis em ácido sulfúrico diluído: Zn(OH)₂, Mn₂O₃, cujas reações de solubilização são conhecidas:



Após a lavagem da amostra em estudo com água, o filtrado foi submetido à análise química por espectrofotometria de absorção atômica, que identificou a presença de Zn, Mn, nitrogênio e além disso cloretos.

Após filtragem e secagem, determinou-se a quantidade em peso do material que foi solubilizado, que foi de 7,5%. Cerca de 6% de Zn e 10% Mn foram solubilizados. A pasta preta resultante possuía Zn, Mn e outros componentes da amostra.

Rabah³² e outros também realizaram testes com a fração fina de amostras de pilhas secas tipo Leclanché lavando-as com água da torneira e filtrando-as, resultando em uma solução com sais solúveis e pasta preta. Os sais solúveis continham Zn, Mn e sais de amônio, sendo que a pasta preta resultante era composta de papel, aço e grafite.

Em seu trabalho com mistura de fração fina de pilhas alcalinas e zinco-carbono usadas, Bartolozzi³¹ et al realizaram a determinação de sais solúveis da amostra durante 1 h, à temperatura ambiente, e notou que 7% em peso eram solúveis, e destes 3,4% eram cloretos. Além disso, havia traços de carbonatos e hidróxidos, e quantidade substancial de potássio.

4.3 Ensaios de lixiviação da fração fina

Para verificar o comportamento da fração fina dos dois tipos de pilha na solução lixiviante, foram realizadas análises químicas para os ensaios objetivando-se uma análise geral do fenômeno de lixiviação, principalmente do ponto de vista de lixiviação de Zn e Mn, metais presentes em maior quantidade na fração fina da pilha e de maior interesse de recuperação, e verificar a solubilização dos diversos metais presentes na amostra em diferentes condições de ensaio.

4.3.1 Pilha alcalina

Os ensaios de lixiviação são analisados em função das seguintes variáveis: concentração e temperatura da solução ácida e tempo de ensaio.

a) Efeito da concentração da solução ácida

ZnO é o único composto de Zn presente na amostra. Este composto é prontamente solúvel em ácidos diluídos minerais como o ácido sulfúrico, de acordo com a seguinte equação:



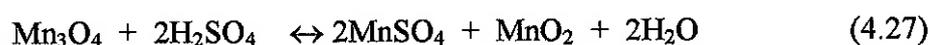
Ácido sulfúrico à concentrações de 0,05, 0,07, 0,09, 0,13, 1, 3 e 5 M foi empregado nos ensaios.

Nota-se que concentrações diluídas de ácido sulfúrico são suficientes para extração de Zn da amostra, conforme mostram a Figura 14 e Figura 15 para diferentes condições de ensaio. Praticamente todo o Zn é dissolvido, à concentração a partir de 0,13 M. O emprego de concentrações acima deste valor não ocasiona

nenhum aumento na porcentagem de extração do Zn, mas observa-se um aumento na extração de outros metais, como Mn, Fe e Pb.

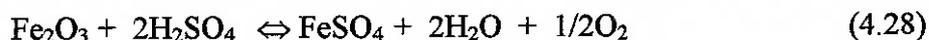
Lupi⁶⁹ e outros observaram também em seu trabalho com resíduos de aciaria contendo alto teor de óxido de Zn, em torno de 63%, que, empregando-se uma concentração de 1,5 M, a extração de Zn mantinha-se em torno de 96%. De fato ácidos concentrados são desnecessários para dissolver zinco ou compostos de zinco, como obtido nos resultados apresentados. Rabah³³ e El Sayed também observaram que em torno de 90% do Zn, em sua maior parte em forma de ZnO, proveniente de sucata e outros resíduos, eram dissolvidos também por concentração ácida até 1 M de H₂SO₄.

Mn também é lixiviado, a concentrações diluídas, comprovando-se que Mn (III) e (II), como Mn₃O₄, Mn₅O₇, Mn₂O₃ estão presentes na amostra, identificados anteriormente na etapa de caracterização. A extração de Mn é observada a partir de concentrações muito diluídas, e chega ao máximo de extração, em torno de 50%, a concentrações mais altas, em torno de 5M. O comportamento químico de óxidos de manganês II e III em ácido sulfúrico à baixa temperatura é inexpressivo. Apenas em ácido sulfúrico a quente, reagem produzindo MnSO₄ e também dióxido de manganês insolúvel, conforme a reação⁷⁰:



Nota-se que na Figura 14 e na Figura 15 há dissolução do Mn, mesmo a baixas concentrações, empregando-se temperatura de 70°C e 50°C, respectivamente.

O Fe também é lixiviado, já que deve estar presente na amostra na forma de óxido (que não foi claramente identificado na análise por difração de raios-X, pois está presente em proporção inferior à 5%, limite mínimo de detecção do equipamento de análise de difração de raios-X). O pH inicial das soluções empregadas, em torno de 1.0, para as soluções mais diluídas, é suficiente para manter o Fe em solução, conforme a reação:

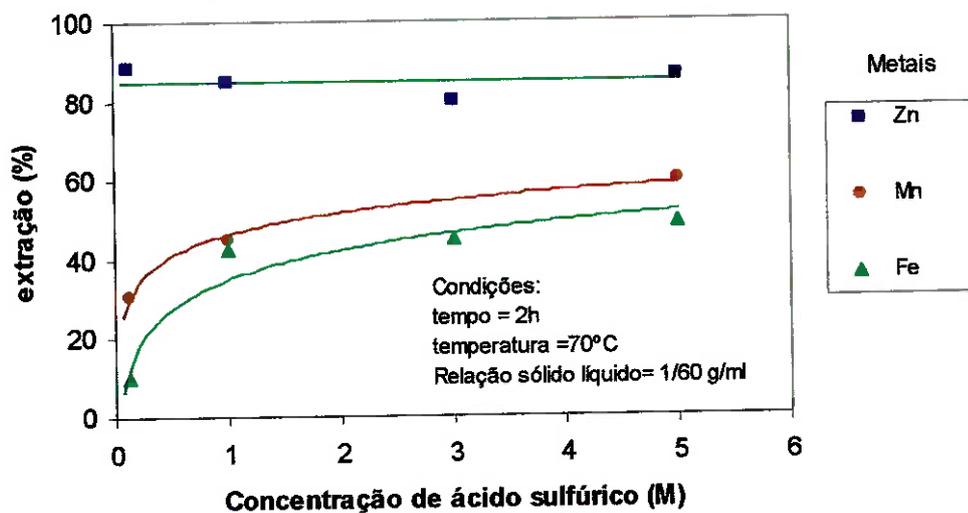


Observando-se o diagrama potencial-pH para o sistema Zn- H₂O, a 25°C (Diagrama de Pourbaix), ilustrado na Figura 16, pode-se verificar que, acima das linhas 9, 5 e 11, o zinco metálico é instável e pode oxidar e que a valores de pH menores que o definido pela linha 6, o óxido de Zn dissolverá na forma de Zn⁺⁺ em soluções ácidas ou na forma de ZnO₂⁻ em soluções alcalinas. O pH das soluções empregadas nos ensaios encontrava-se na faixa de pH onde Zn⁺⁺ estaria preferencialmente, portanto não haveria risco de precipitação de Zn, nas condições de ensaio apresentadas.

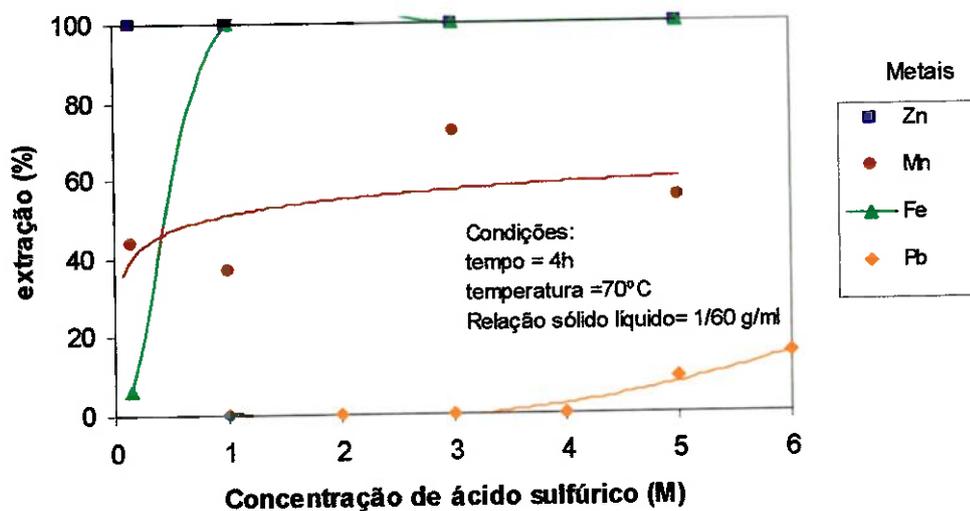
O Pb e seus óxidos são levemente dissolvidos por ácidos concentrados e a alta temperatura^{71,72} e não são afetados por ácidos diluídos⁶⁷. Nota-se sua dissolução apenas a partir de concentrações maiores que 4 M e temperatura acima de 50°C, como ilustrado na Figura 14. Para mesmas condições de concentração ácida, a lixiviação de Pb não é observada à temperatura até 50°C, tal como indicado na Figura 15.

b) Efeito do tempo

Os dados apresentados pelos ensaios de lixiviação indicam que há um aumento da extração do zinco quanto maior o tempo de lixiviação. Para tempo de ensaio superior a 1 hora a extração aumenta, atingindo um ponto máximo em 4h, como ilustrado na Figura 17. Entretanto, para concentração muito diluída de ácido, como à 0,07 M, o tempo não tem grande influência na extração, que mantém-se em torno de 38%.

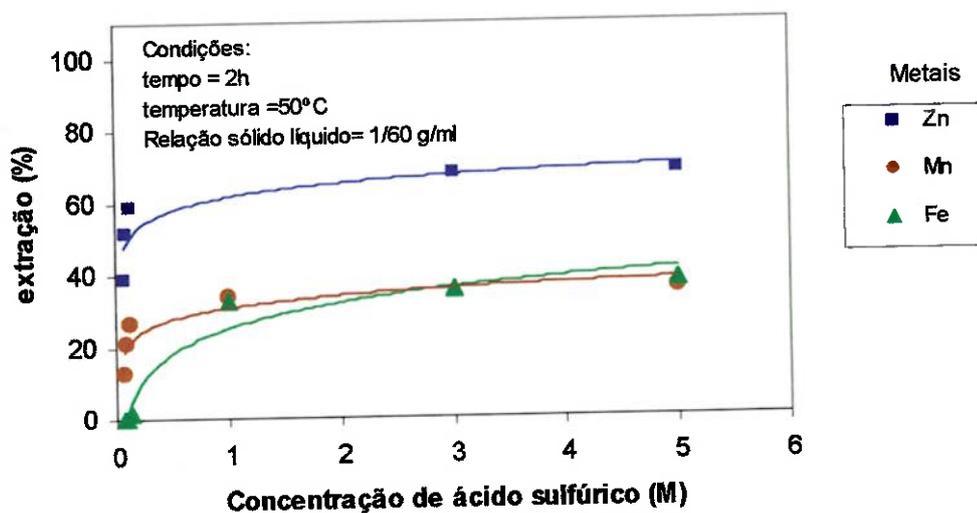


(a)

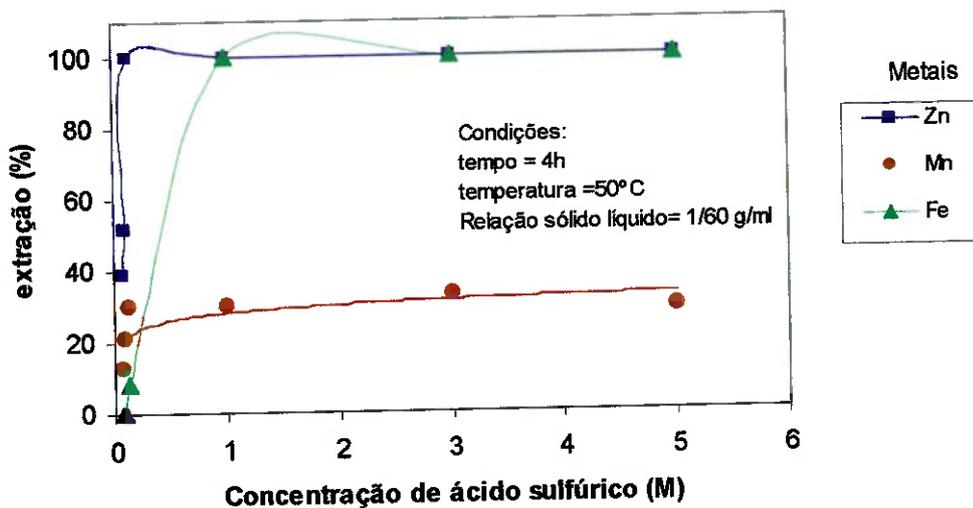


(b)

Figura 14. Efeito da concentração molar de ácido sulfúrico na extração de metais da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas alcalinas. Condições (a) $T = 70^{\circ}\text{C}$; $t = 2\text{h}$; (b) 70°C ; $t = 4\text{h}$.



(a)



(b)

Figura 15. Efeito da concentração molar de ácido sulfúrico na extração de metais da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas alcalinas. Condições (a) $T = 50^{\circ}\text{C}$; $t = 2\text{h}$; (b) 50°C ; $t = 4\text{h}$

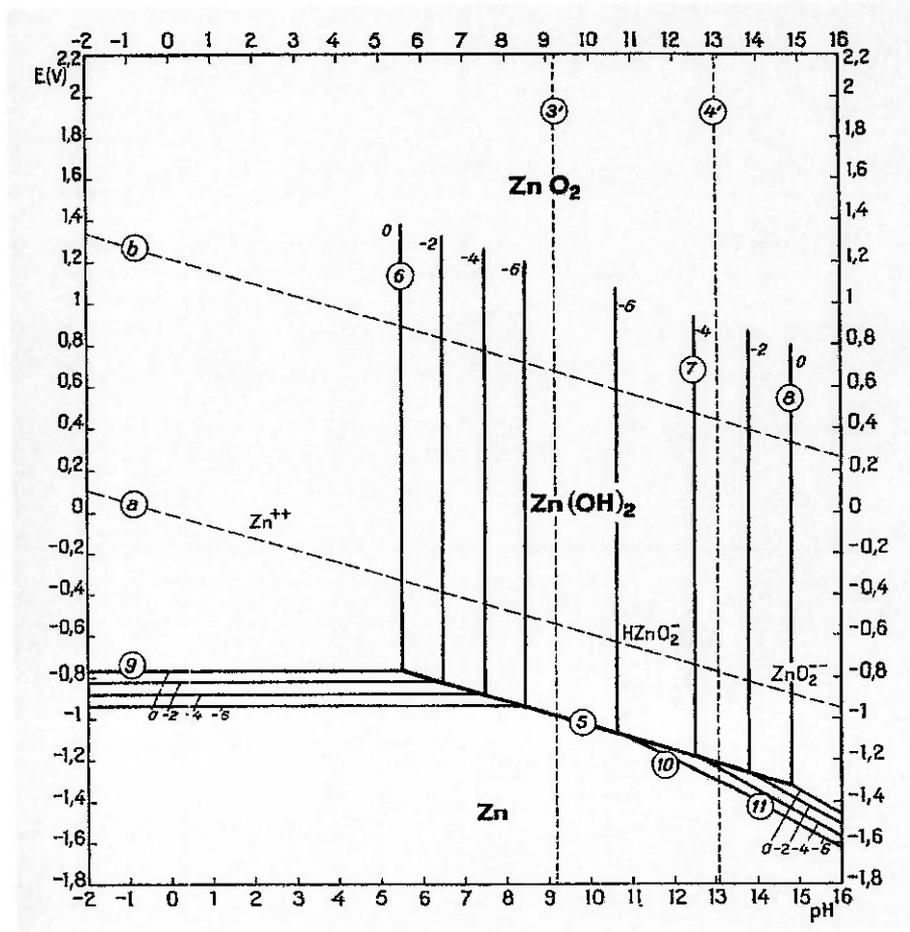


Figura 16. Diagrama de Pourbaix para o sistema Zn- H₂O⁷³.

Para o metal Mn o tempo não possui influência no rendimento de extração, tal como indicado na Figura 18a.

A dissolução do Fe é dependente do tempo apenas para concentrações menos diluídas, tal como indicado na Figura 18b sendo que para concentrações iguais ou inferiores a 1 M, há pequena variação na taxa de extração deste metal.

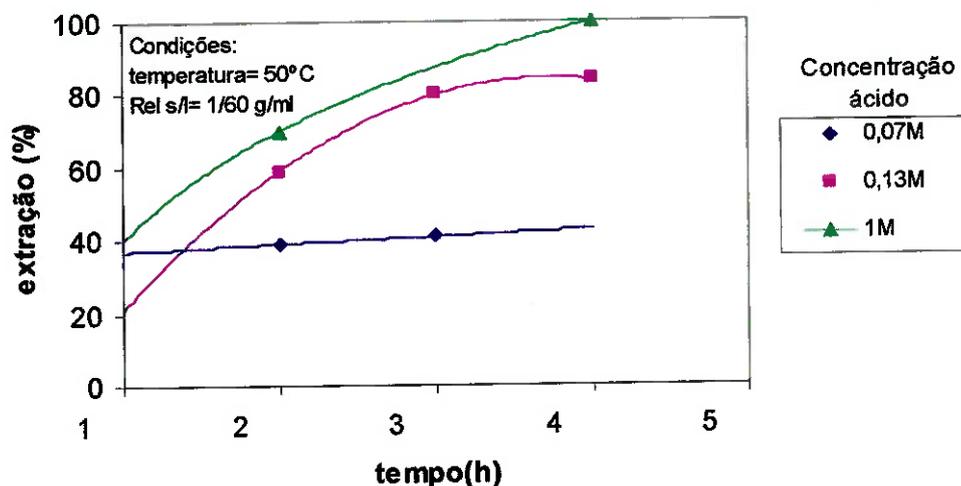
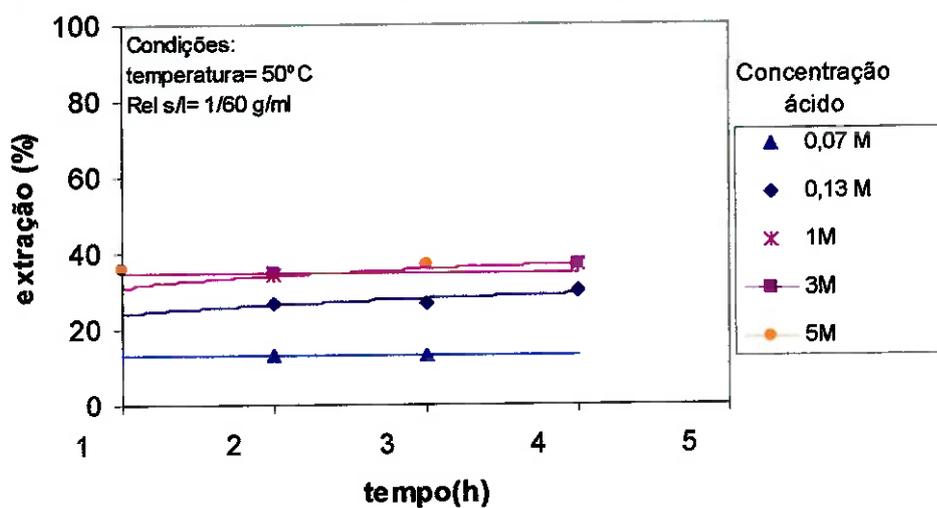


Figura 17. Efeito do tempo na extração de Zn nos ensaios de lixiviação da fração <math><0,208\text{ mm}</math> (-65 mesh) de pilha alcalina.

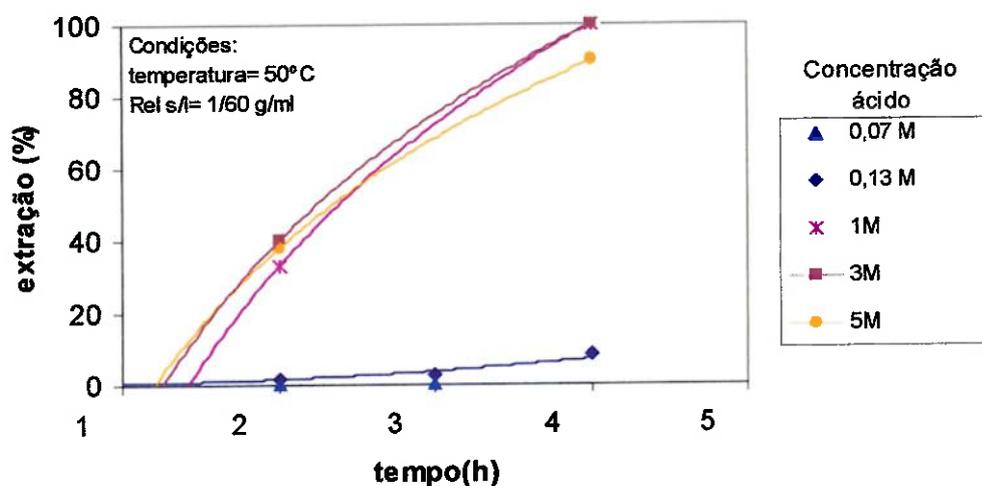
Analisando-se cuidadosamente o comportamento de dissolução dos metais para concentração de ácido de 0,13 M, que a princípio é suficiente para extração do Zn, a extração de metais Zn, Mn e Fe apresenta as tendências mostradas nos gráficos da Figura 19.

Nesta concentração não é observada a lixiviação de Pb. Zn mantém-se a alta taxa de extração, em torno de 55%, mesmo a 1 h de ensaio.

Aumentando-se o tempo, nota-se um aumento na extração do Zn, alcançando aproximadamente 85% para um tempo de 4 horas, empregando-se temperatura de 50°C, sendo que a completa dissolução dar-se-á em 4 horas de ensaio e temperatura de 70°C.

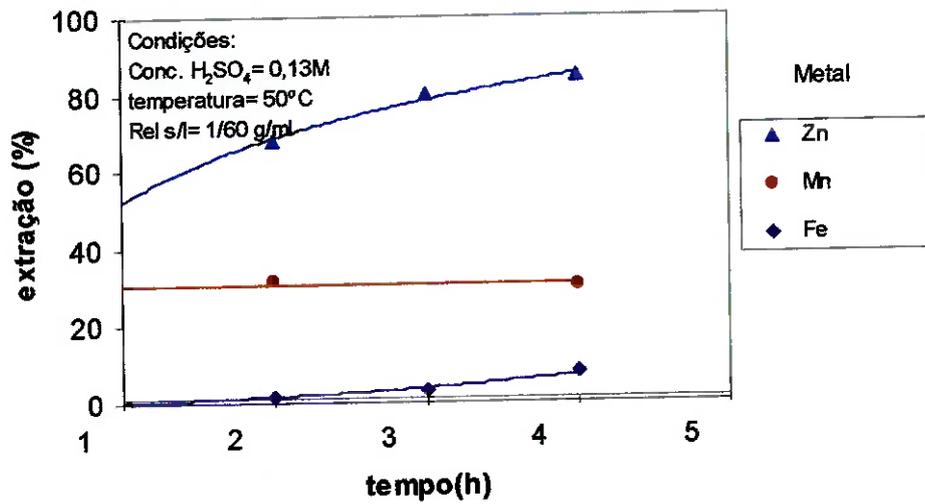


(a)

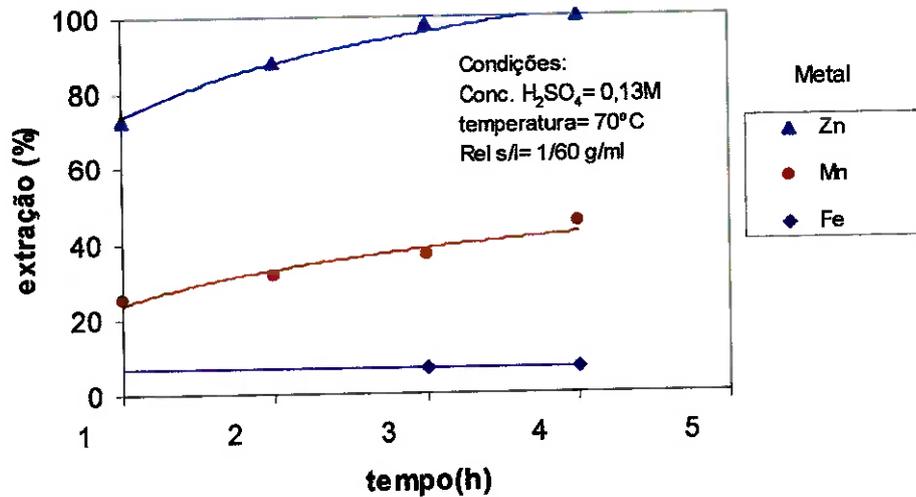


(b)

Figura 18. Efeito do tempo na extração de metais nos ensaios de lixiviação da fração <math><0,208\text{ mm}</math> (-65 mesh) de pilha alcalina. (a) Mn; (b) Fe.



(a)



(b)

Figura 19. Efeito do tempo na extração de metais nos ensaios de lixiviação da fração $<0,208 mm (-65 mesh)$ de pilha alcalina. Condição: (a) $0,13M$; Rel sol/líq $1/60$; $50^\circ C$; (b) $0,13M$; Rel sol/líq $1/60$; $70^\circ C$:

O efeito do tempo na extração de Zn, a 50°C é desprezível, enquanto a 70°C, pode-se verificar que o rendimento de lixiviação do Mn possui pouco efeito da temperatura.

A lixiviação do Fe não ultrapassa 5%, nesta concentração, mesmo aumentando-se o tempo de ensaio.

c) Efeito da temperatura

A Figura 20 mostra que à temperatura ambiente, a extração de Zn mantém-se na faixa de 40-99%.

À alta concentração de ácido, mais especificamente a partir da concentração de 0,13 M, a extração é dependente da temperatura havendo aumento da extração em função do aumento da temperatura. Para concentração menor que 0,13 M, uma menor dependência da temperatura é observada, ou seja a extração permanece constante mesmo com o aumento da temperatura.

O aumento da temperatura favorece o ataque ácido, fato observado também por Lupi⁶⁹ e outros e Rabah³³ e outros, com outros resíduos contendo ZnO. Entretanto, os autores empregaram temperaturas até 80°C, mas neste presente trabalho foi constatado que não haveria necessidade de temperaturas altas até este valor, sendo que a 70°C, obteve-se praticamente toda a dissolução do Zn da amostra.

Para o caso do metal Mn, pode ser visto na Figura 21 que o rendimento de extração não é tão alto, e que a temperatura favorece a extração do metal na maioria das concentrações de ácido, entretanto a valores < 0,13 M, a temperatura não possui grandes efeitos na dissolução. Temperatura ambiente não sugere grande extração de Mn, o qual mantém-se a menos de 40%. Nota-se que à medida que a temperatura aumenta, a altas concentrações de ácido, boa parte do manganês é lixiviado (60%), como a 5M, sugerindo a presença na amostra de óxidos como o MnO₂, dissolvido apenas a altas concentrações de ácido e à quente. A concentrações de 5,6 M de ácido sulfúrico, e temperaturas variando entre ambiente a 70°C, a existência de manganês

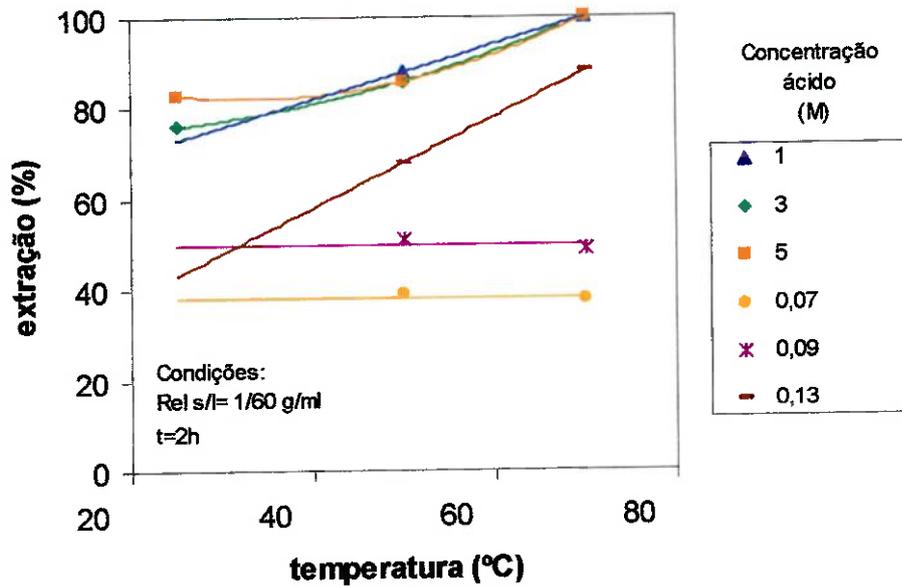


Figura 20. Efeito da temperatura na extração de Zn nos ensaios de lixiviação da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas alcalinas.

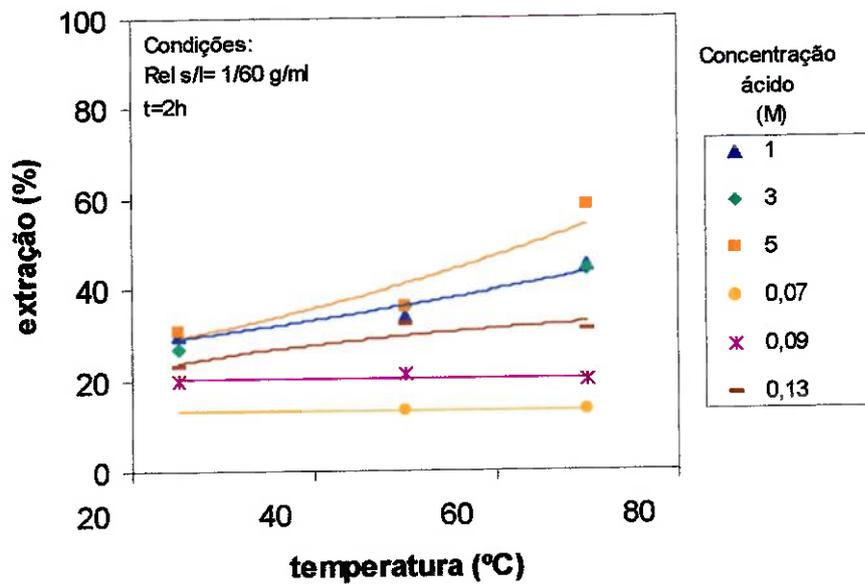


Figura 21. Efeito da temperatura na extração de Mn nos ensaios de lixiviação da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas alcalinas.

na solução lixiviada pôde ser observada, pois o lixiviado (filtrado) resultante possuía cor levemente rósea e/ou cor violeta intenso, indicativo da formação de compostos de manganês^{68,74}.

Já o Fe dissolve-se à temperatura ambiente, chegando-se à completa solubilização quando aumentada a temperatura até 70°C e à concentração de ácido maior, superior a 1M. Observa-se na Figura 22 que o efeito da temperatura é desprezível para concentração de 0,13 M, condição em que foi observada a completa extração de Zn.

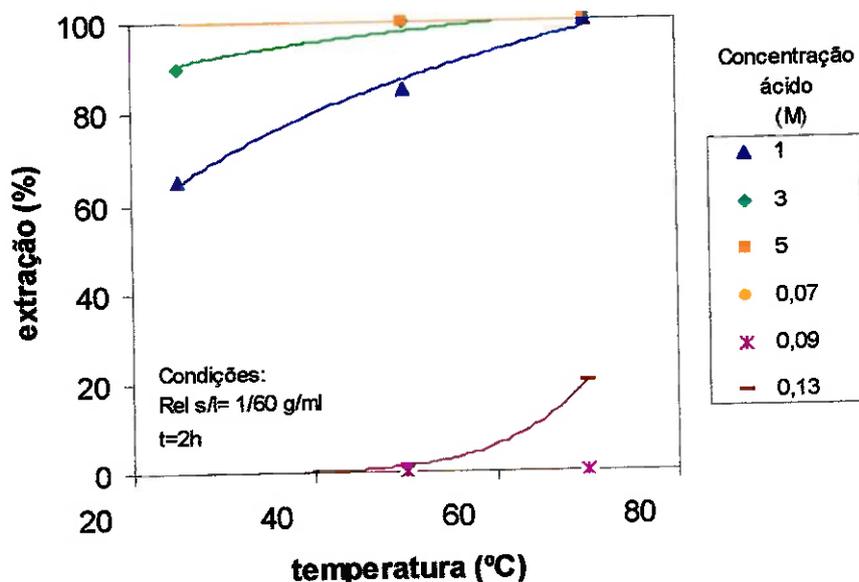


Figura 22. Efeito da temperatura na extração de Fe nos ensaios de lixiviação da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas alcalinas.

A condição de trabalho ótima escolhida para a 1ª etapa de lixiviação das amostras de pilha alcalina, empregando-se as amostras após lavagem com água foi: T= 70°C; tempo= 4 h; concentração de ácido sulfúrico= 0,13 M. Nestas condições, todo o Zn é lixiviado, 7% de Fe e 40% do manganês.

As condições escolhidas para ensaios com a fração fina das pilhas zinco-carbono e alcalina foram as mesmas com o intuito de se realizar uma primeira lixiviação seletiva de zinco para deixá-lo em solução.

4.3.2 Pilha zinco-carbono

Tal como executado para as pilhas alcalinas os ensaios de lixiviação são analisados em função do efeito das seguintes variáveis: concentração da solução ácida, temperatura da solução ácida e tempo de ensaio.

a) Efeito da concentração da solução ácida

O Zn presente na amostra não é constituído apenas pelo ZnO, como o caso da pilha alcalina, mas óxidos de Zn e Mn, como $Zn_2Mn_4O_8 \cdot H_2O$, $ZnMnO_3$, Zn_2MnO_4 e cloretos de Zn estão presentes.

Ácido sulfúrico a concentrações de 0,05, 0,07, 0,09, 0,13, 1, 3 e 5 M foi empregado nos ensaios. À concentrações diluídas de ácido sulfúrico, na faixa de 0,05-0,13 M, como utilizado nos ensaios para as amostras de pilha alcalina, observa-se que há possibilidade de boa eficiência de extração de Zn, chegando-se a 80% para $T = 50^\circ C$ e $t = 2$ h, como mostra a Figura 23(a). O aumento da temperatura favorece a extração deste metal, que chega a 100% para concentrações iguais ou superiores a 1 M, a uma temperatura de $70^\circ C$.

Os cloretos de Zn são normalmente solúveis em H_2O ^{70,71,75}, entretanto o comportamento químico dos óxidos de Mn e Zn são pouco conhecidos. Não foi possível quantificar estes óxidos, pois apenas a composição total de metais foi analisada, portanto a diversidade de compostos presentes neste tipo de pilha apresenta dificuldades quanto à análise de rendimento de extração do Zn.

Discutindo-se de maneira similar para o caso do Mn, a extração aumenta de 20%, para soluções mais diluídas, até cerca de 40%, para as soluções de concentração superiores a 1M como mostrado na Figura 23(b). Com o aumento da

temperatura a extração deste metal é favorecida, chegando-se a um máximo de 65% para concentração de 5M, a 70°C.

Também não é possível precisar quais compostos de Mn foram lixiviados nesta etapa devido à falta de informação na literatura com relação às características químicas dos óxidos de Mn e Zn e dados de solubilidade em H₂O ou ácido. Sabe-se, entretanto, que o Mn(O,OH) presente na amostra pode formar sais manganosos com ácido, mas não é solúvel em H₂O; Mn₂O₃ por sua vez, reage com ácidos diluídos muito lentamente, mas reage com ácido sulfúrico à quente⁶⁷.

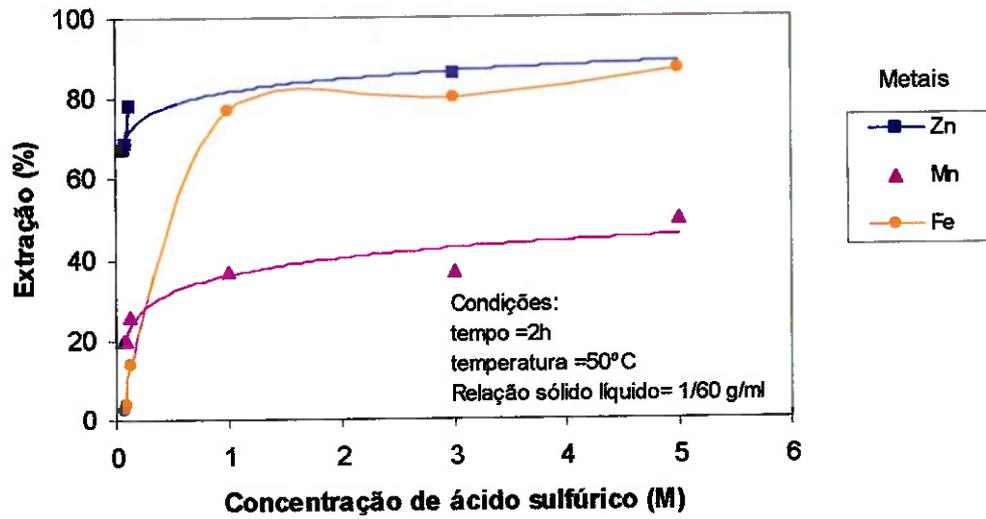
Fe, encontrado provavelmente em forma de óxidos é lixiviado também aumentando-se a concentração ácida, como mostrado na Figura 23; entretanto observa-se que a concentrações superiores a 1 M, a extração é superior a 70%.

Tendo em vista que o objetivo da lixiviação é a remoção de Zn, minimizando a extração de outros metais, verifica-se que a concentração da solução de 0,13 M é a que propicia a melhor extração de Zn, cerca de 80%, com reduzida extração de Mn, da ordem de 20% e de Fe, também cerca de 20%.

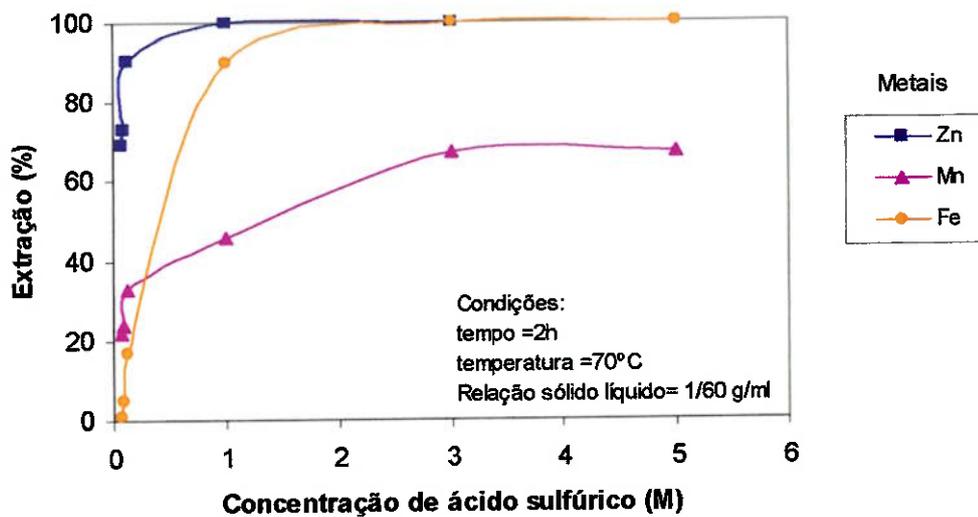
b) Efeito da temperatura

Temperaturas de 25, 50 e 70°C foram empregadas nos ensaios. Ocorre a extração entre 60 a 70% do zinco para a solução até 50% e nota-se um aumento na extração deste metal, quando a temperatura ultrapassa 50°C, como mostrado na Figura 24(a), para concentração ácida acima de 0,13 M. O efeito da concentração ácida é desprezível para concentrações menores que 0,13 M.

Concentrações maiores de ácido sulfúrico, a partir de 0,07M são suficientes para extração de Zn da amostra, mesmo à temperatura ambiente. Como já mencionado, vários compostos de Zn presentes na amostra são solúveis em ácido, e verifica-se que o comportamento de extração deste metal a concentrações de 1 a 5M são bastante elevadas já a temperatura ambiente, chegando ao máximo valor à 70°C. Entretanto, os metais Mn e Fe também são solubilizados e a extração dos mesmos é bastante dependente da temperatura.

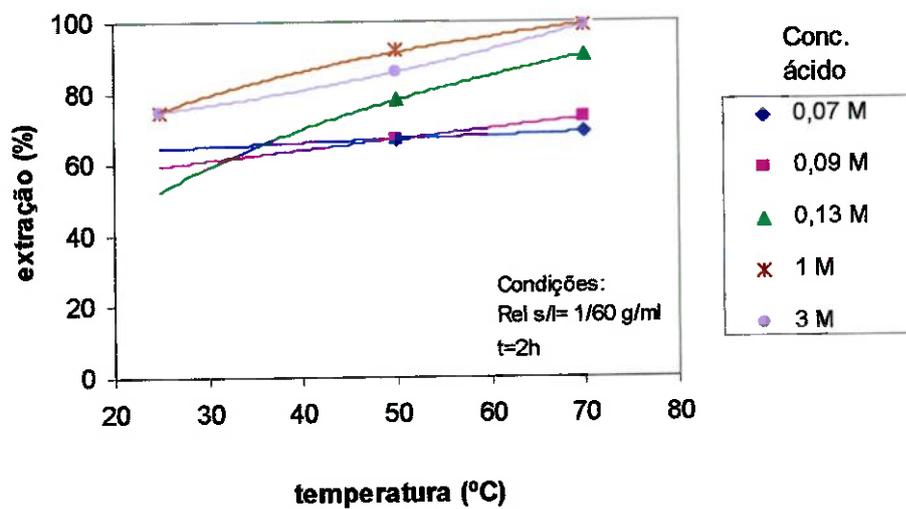


(a)

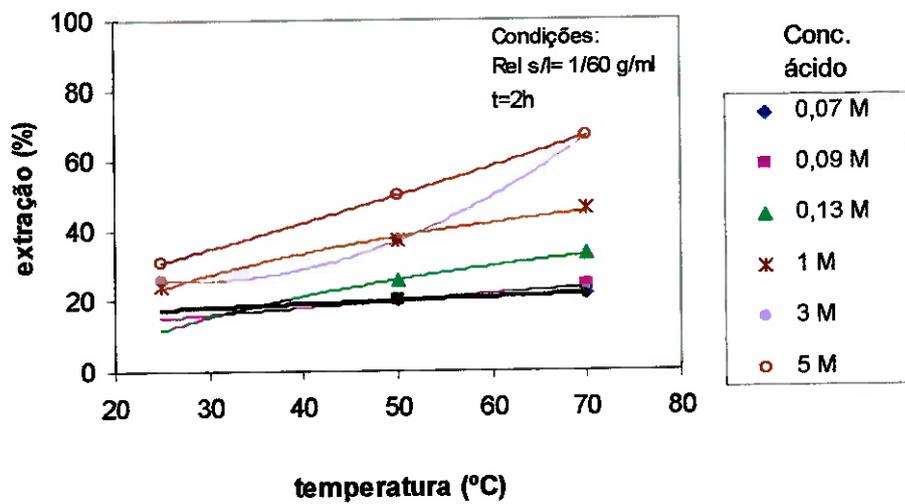


(b)

Figura 23. Efeito da concentração de ácido sulfúrico na extração de metais da fração <math><0,208\text{ mm}</math> (-65 mesh) de pilhas Zn-C. (a) $t = 2\text{ h}$, $T = 50^\circ\text{C}$; (b) $t = 2\text{ h}$, $T = 70^\circ\text{C}$.



(a)



(b)

Figura 24. Efeito da temperatura na extração de metais da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas Zn-C. (a) Zn; (b) Mn

Para extração do Mn, observa-se que o aumento da temperatura favorece sua extração, mas que para concentrações menores ou iguais a 0,13M, o aumento não é evidente, mantendo-se em torno de 20%, como ilustrado na Figura 24(b).

A extração de Fe também é observada com o aumento de temperatura para diferentes concentrações de ácido, como ilustrado na Figura 25. Observa-se que concentrações diluídas (< 0,13 M) a extração não está relacionada com a temperatura.

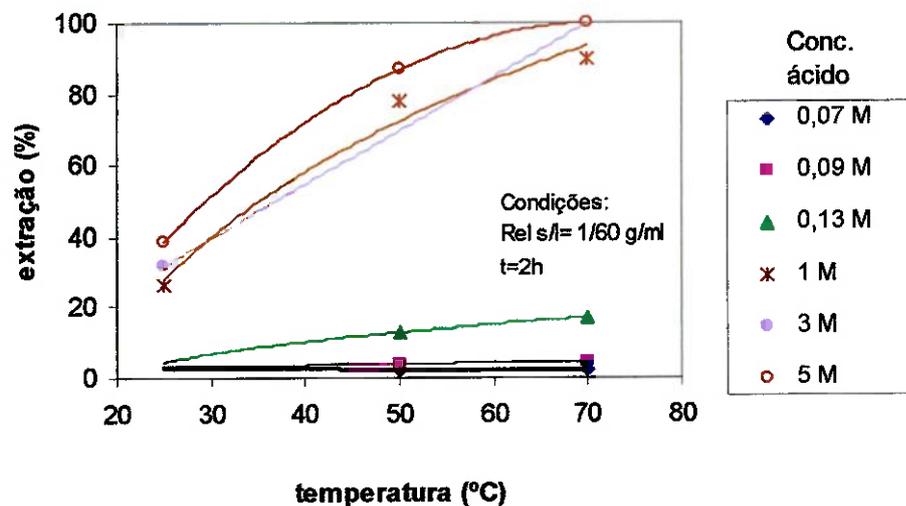


Figura 25. Efeito da temperatura na extração de Fe da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas Zn-C.

c) Efeito do tempo

Considerando-se uma concentração ácida de 0,13 M, os dados apresentados pelos ensaios de lixiviação indicam que há um aumento da extração de metais quanto maior o tempo de lixiviação, como indicado na Figura 26 e na Figura 27.

As Figuras mencionadas acima mostram também que tempos de ensaios superiores a 1 hora fornecem resultados de eficiência de extração de Zn, Mn e Fe em

torno de 90%, 40%, e 20%, respectivamente para 70°C, atingindo um ponto máximo em 3h. A cinética de lixiviação mostra que há um rendimento de extração crescendo nas primeiras 3 horas para o Zn. (Figura 27 a).

A dissolução do Fe é dependente do tempo, apenas à temperaturas maiores que 70°C. (Figura 26).

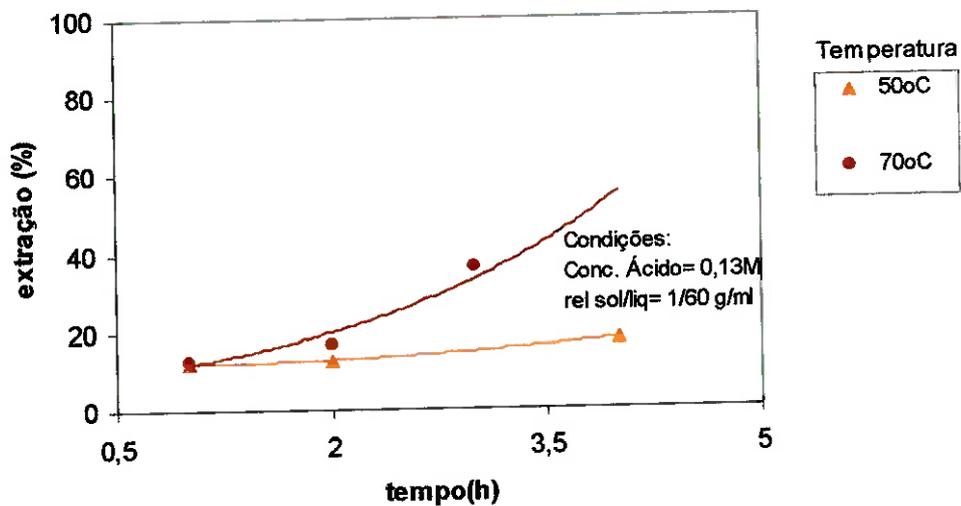
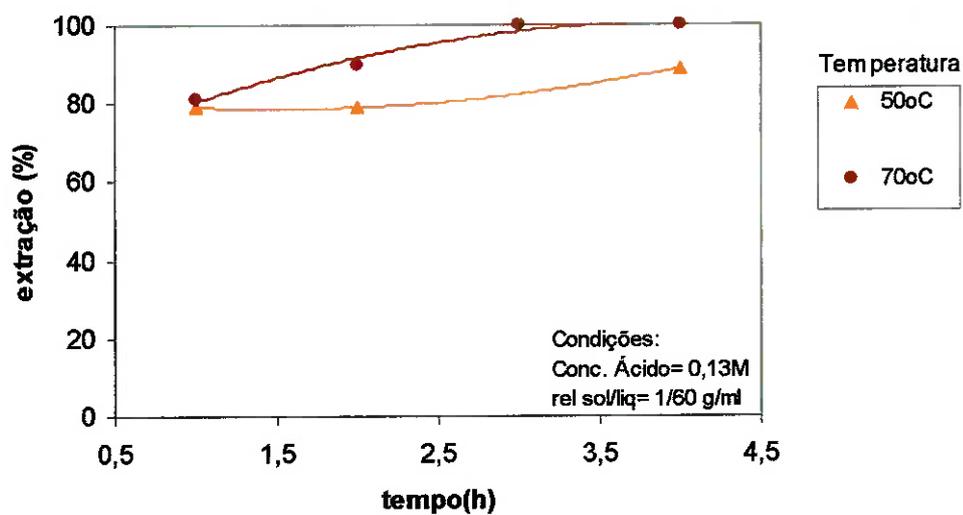


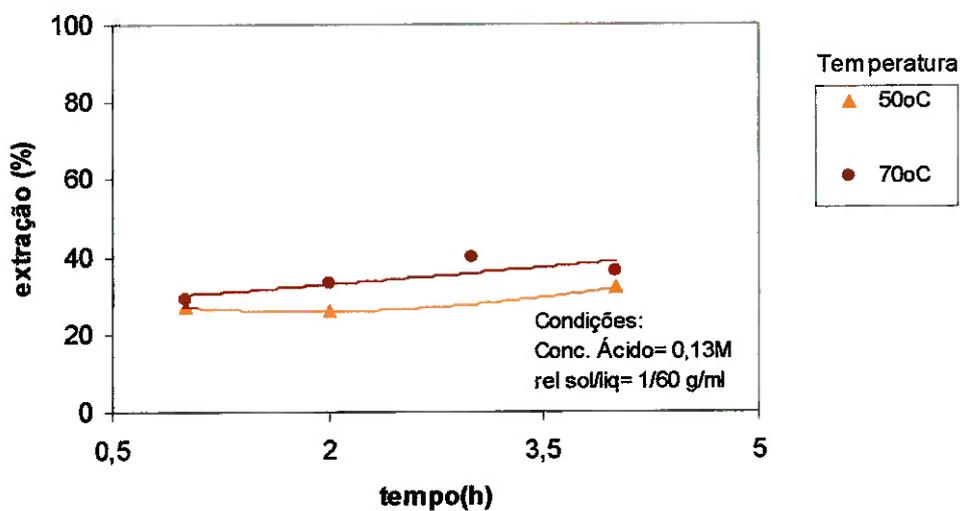
Figura 26. Efeito do tempo na extração de Fe da fração <math><0,208\text{ mm}</math> (-65 mesh) de pilhas Zn-C. Condições: Conc. Ácido 0,13 M, rel. sólido/líquido=1/60 g/ml.

Aproximadamente 30% do Mn são lixiviados até 4 horas, para temperatura de 70°C, sendo que o tempo não influencia sua extração, como verificado na Figura 27(b).

Considerando-se diferentes concentrações de ácido e à 50°C, verifica-se que o tempo não tem influência na extração de Zn, Fe e Mn, como ilustrado na Figura 28 (a) e (b) e Figura 29.

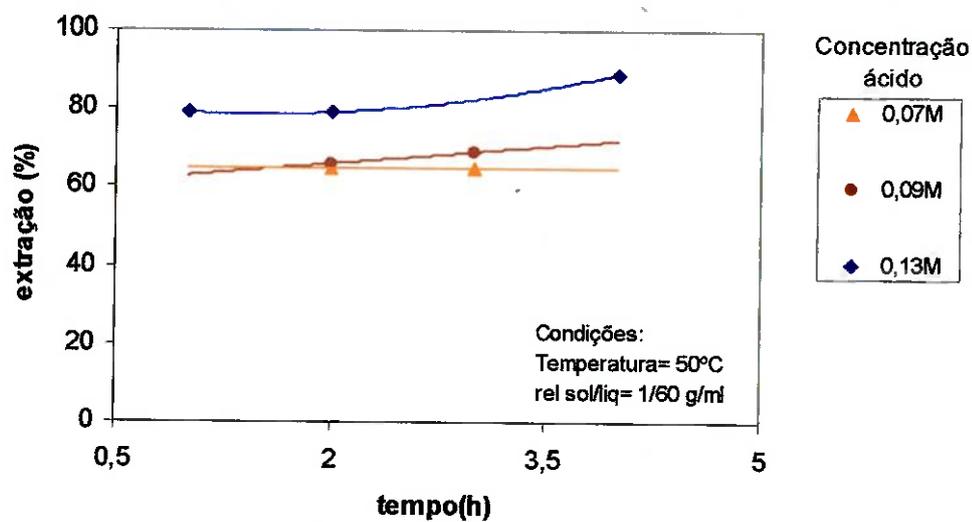


(a)

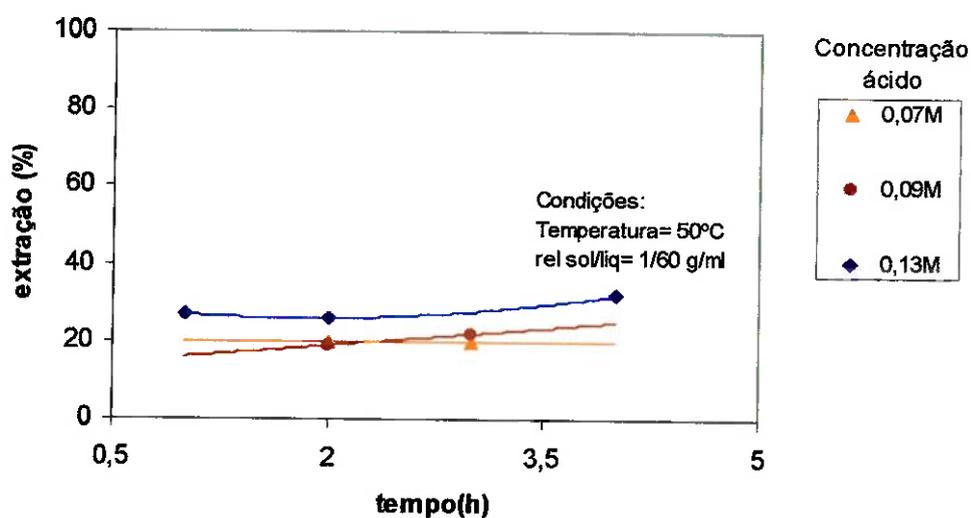


(b)

Figura 27. Efeito do tempo na extração de metais da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas Zn-C. Condições: Conc. Ácido 0,13 M, rel. sólido/líquido=1/60 g/ml. (a) Zn; (b) Mn



(a)



(b)

Figura 28. Efeito do tempo na extração de metais da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas Zn-C. Condições: Temperatura: 50°C; rel. sólido/líquido=1/60 g/ml. (a) Zn; (b) Mn

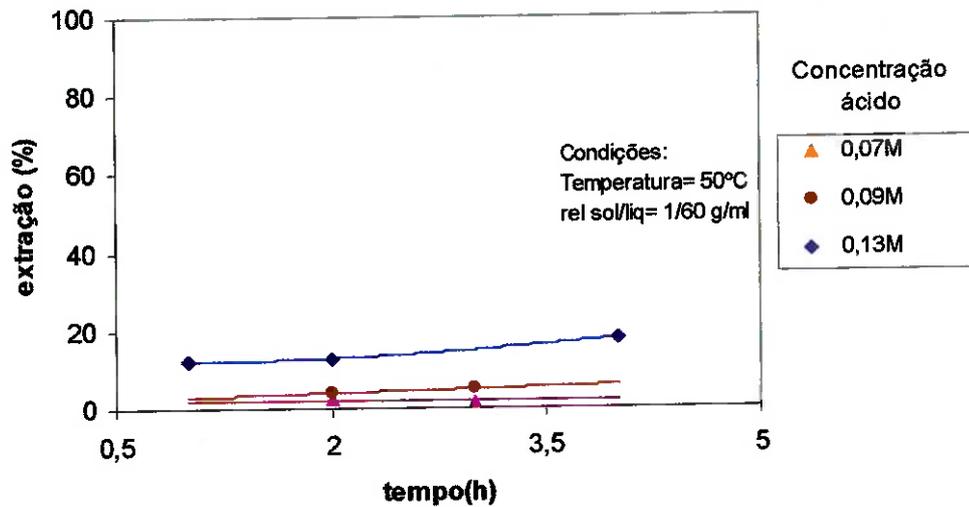


Figura 29. Efeito do tempo na extração de Fe da fração <0,208 mm (-65 mesh) de pilhas Zn-C. Condições: Temperatura: 50°C; rel. sólido/líquido=1/60 g/ml.

A condição de trabalho ótima escolhida para a 1ª etapa de lixiviação das amostras de pilha zinco-carbono foi: T= 70°C; tempo= 3 h; concentração de ácido sulfúrico= 0,13 M. Nestas condições, 96% do Zn é lixiviado e 35% do manganês.

4.4 Ensaios de lixiviação do resíduo

4.4.1 Pilha alcalina

Após a determinação da condição ótima para a 1ª etapa de lixiviação, onde foi observada a completa extração de Zn, procedeu-se à segunda etapa de lixiviação do resíduo, que contém ainda em torno de 60% de manganês restante. O Mn presente no resíduo está em sua maior parte na forma de MnO_2 , como pode ser observado no difratograma da Figura 30.

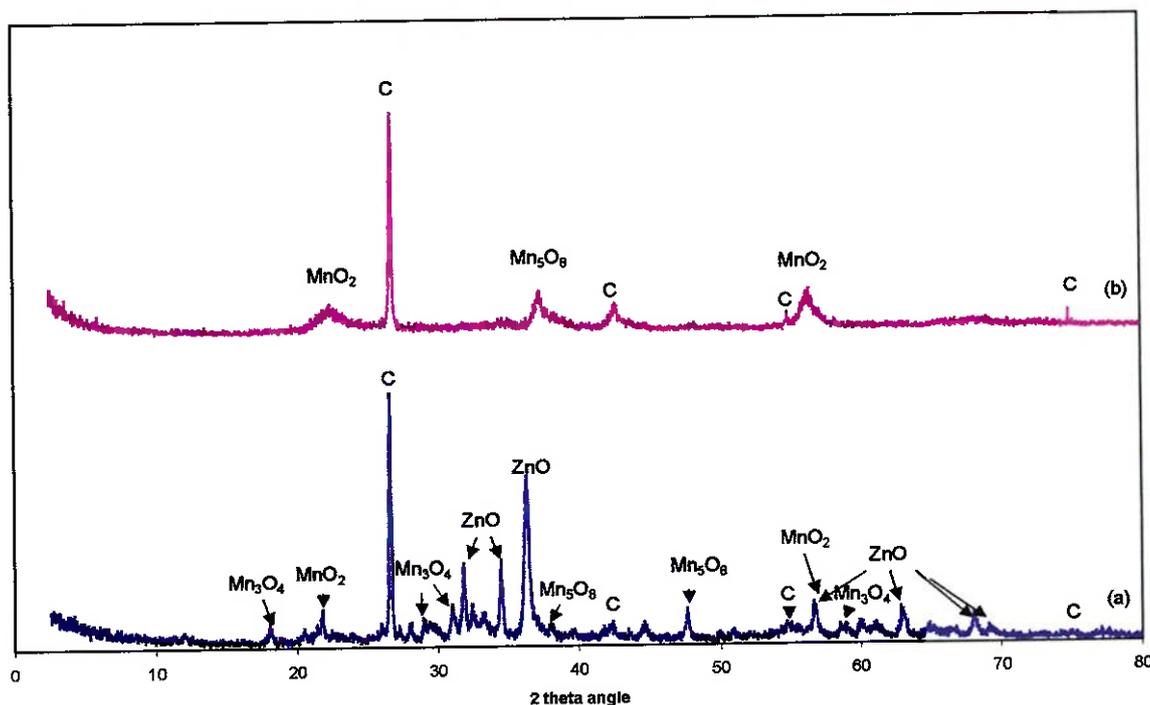


Figura 30. Espectro de difração de raios-X. (a) fração -65 mesh pilha alcalina (tal qual); (b) resíduo após lixiviação.

Para lixiviação do resíduo com ácido sulfúrico, a concentrações maiores, de 5 a 6 M nota-se que a extração de manganês foi baixa, com rendimento máximo de 20%. A mudança da relação sólido/líquido de 1/10 para 1/30 provoca ligeiro aumento na extração de Mn, em torno de 5%. Empregando-se temperaturas maiores, como a 70°C, não houve maior extração de manganês. Desta forma, concluiu-se que o uso de agentes redutores como H₂O₂ são necessários para aumentar a dissolução de MnO₂ (Mn IV), de forma a solubilizá-lo na forma de sulfato.

Como foi observado nos resultados dos ensaios preliminares do resíduo com H₂SO₄, onde a eficiência de extração de Mn foi baixa, empregou-se H₂O₂ como agente redutor, para extração do Mn restante no resíduo. A quantidade de H₂O₂ adicionada foi calculada estequiometricamente, segundo a reação:



O diagrama de Pourbaix para o sistema Mn-H₂O, ilustrado na Figura 31, mostra que o domínio de estabilidade do MnO₂ encontra-se a potenciais E(v) elevados, sendo que uma ação redutora, como a fornecida pelo H₂O₂, seria necessária para abaixar desta forma o potencial, fazendo com que íons Mn⁺⁺ sejam mais estáveis, em pH ácido até 7,5.

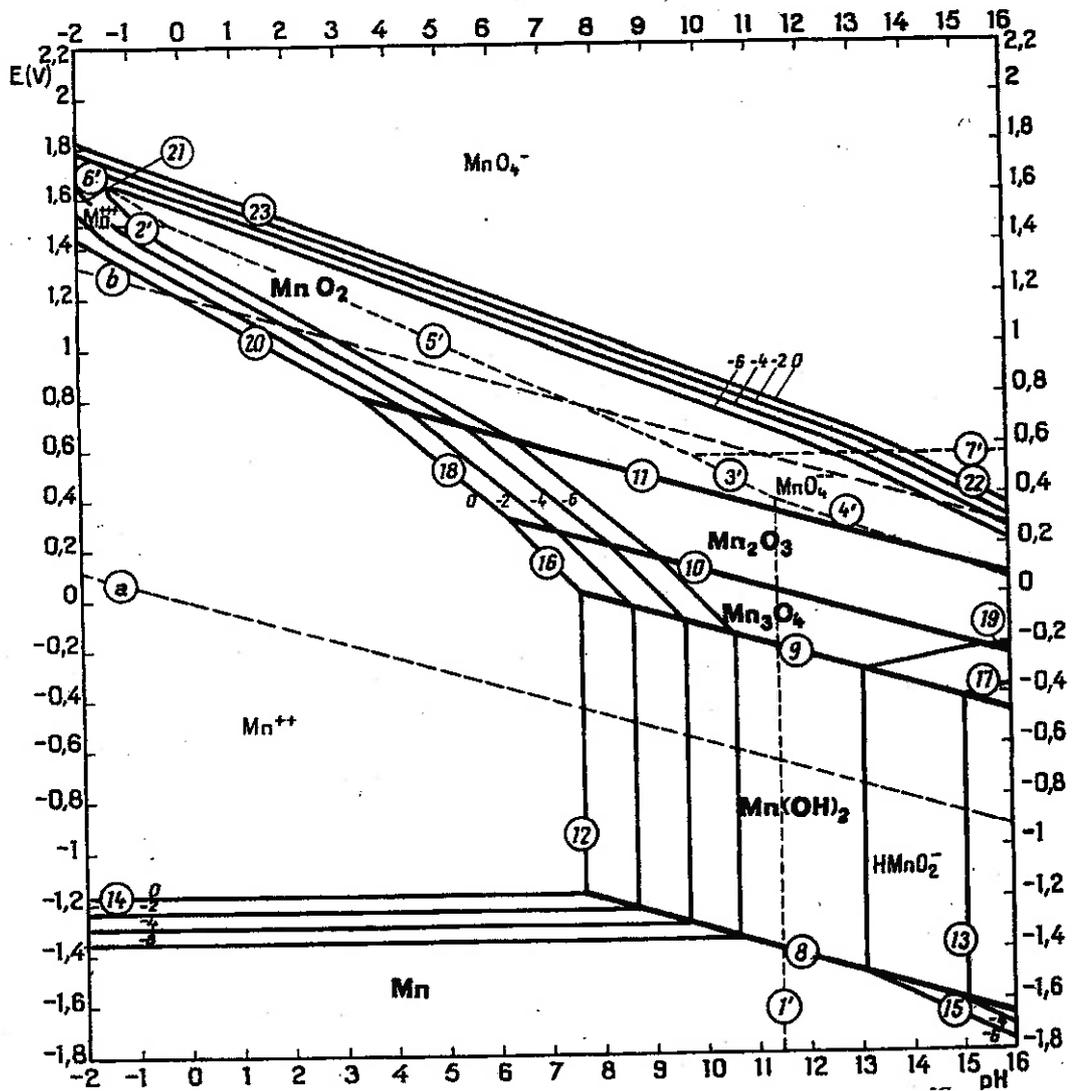


Figura 31. Diagrama de Pourbaix para o sistema Mn- H₂O⁷⁶.

Como observado na Figura 32, nota-se que o aumento de temperatura não interfere na extração de Mn para as concentrações de ácido sulfúrico maiores em estudo. O efeito do tempo de ensaio na extração é desprezível e desaparece após 2 horas de lixiviação, a 50°C.

Alguns ensaios foram adicionalmente realizados com excesso de H_2O_2 . (3x). Com a diminuição da relação sólido/líquido de 1/30 para 1/60 g/ml e adição de H_2O_2 em excesso, nota-se uma elevação no rendimento, e praticamente 90% de todo o Mn é solubilizado, até 3h conforme ilustrado na Figura 33. A temperatura e a concentração da solução não afetam consideravelmente a extração de Mn.

Na Figura 34 nota-se que o efeito da temperatura na extração de Mn é desprezível, para as diferentes concentrações de ácido e que 90% do Mn é removido para concentração diluída de ácido de 1 M. Este resultado comprova que o MnO_2 é atacado por agentes redutores na presença de ácidos diluídos, mesmo com solubilidade baixa e temperatura ambiente, como afirmou Remy⁷⁷.

A condição de trabalho ótima escolhida para a 2ª etapa de lixiviação, empregando-se os resíduos da 1ª etapa de lixiviação foi: T= ambiente; tempo= 3 h; concentração de ácido sulfúrico= 3 M. Nestas condições, 99% do Mn é lixiviado.

4.4.2 Pilha zinco-carbono

A lixiviação do resíduo remanescente da primeira etapa de lixiviação da pilha zinco-carbono foi proposta da mesma forma que para o resíduo da pilha alcalina, com ácido sulfúrico, nas mesmas condições de ensaio. A relação sólido/líquido escolhida foi 1/60 g/ml.

Após a determinação da condição ótima para a 1ª etapa de lixiviação, onde foi observada a extração de Zn, procedeu-se à segunda etapa de lixiviação do resíduo. O Mn presente no resíduo está em sua maior parte na forma de MnO_2 , facilmente identificado no difratograma do resíduo após a lixiviação, como pode ser observado na Figura 35, além de poder ser verificada a presença de Zn_2MnO_4 e grafite.

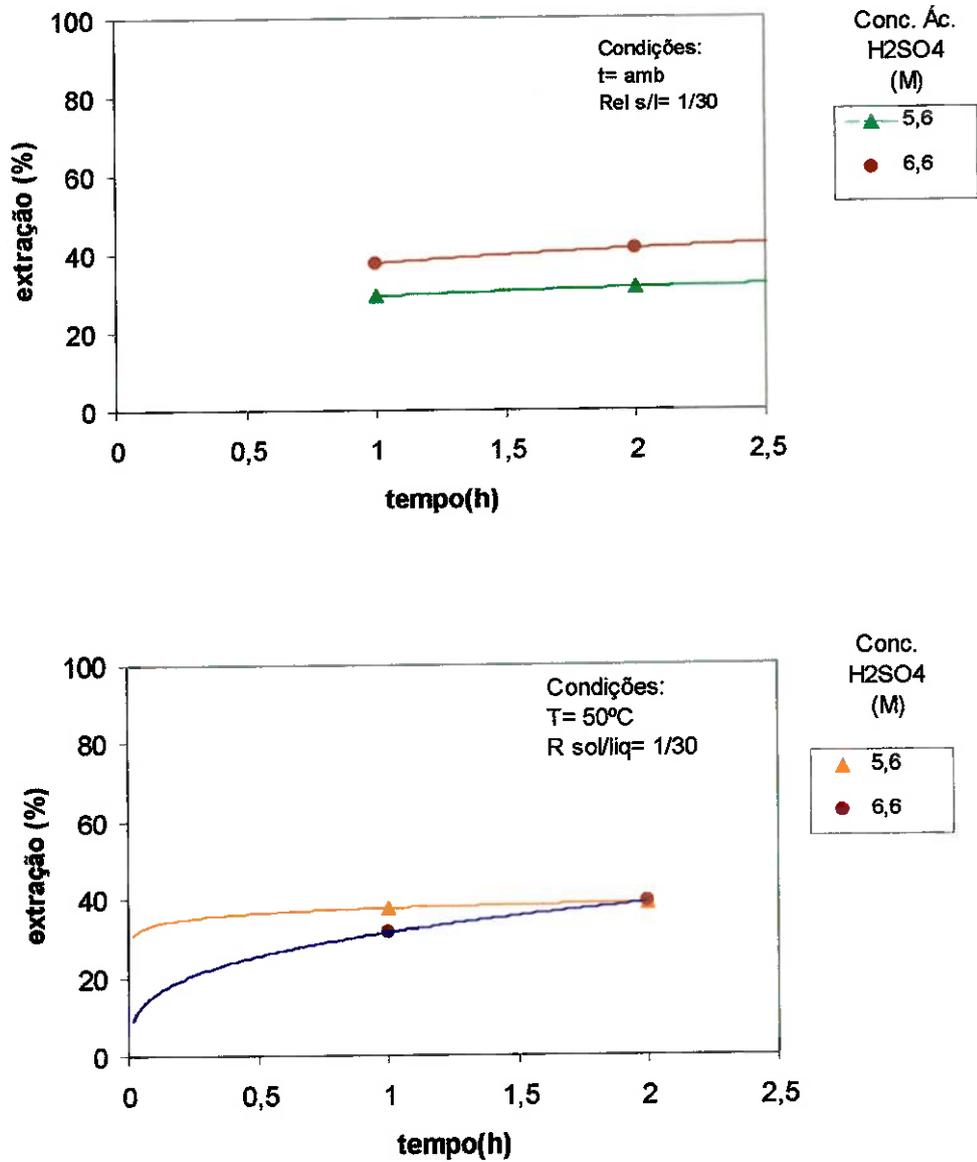


Figura 32. Efeito do tempo na extração de Mn do resíduo de pilhas alcalinas com a adição de H₂O₂ estequiométrico.

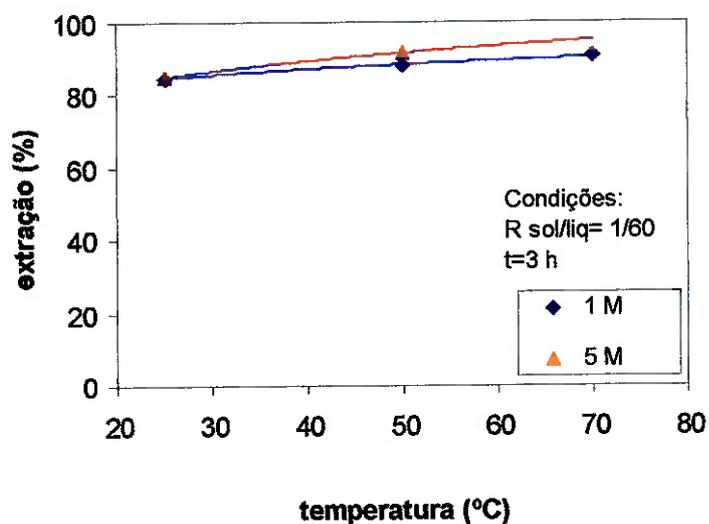


Figura 33. Efeito da temperatura na extração de Mn do resíduo de pilhas alcalinas, com adição de H_2O_2 em excesso.

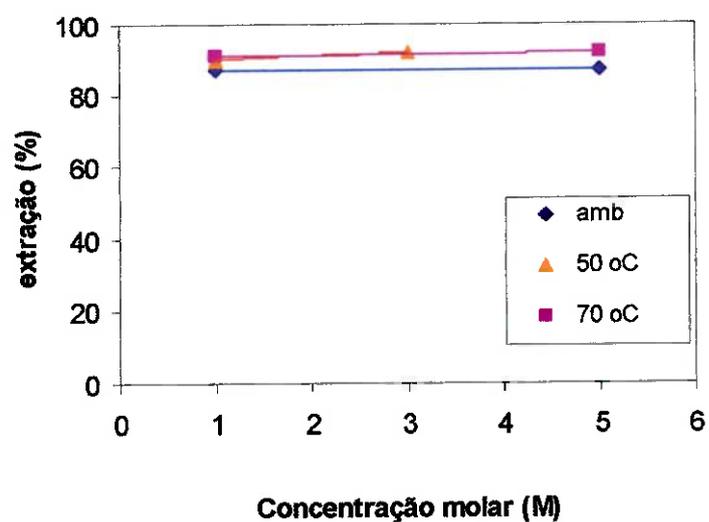


Figura 34. Efeito concentração molar na extração de Mn do resíduo de pilhas alcalinas, com adição de H_2O_2 em excesso.

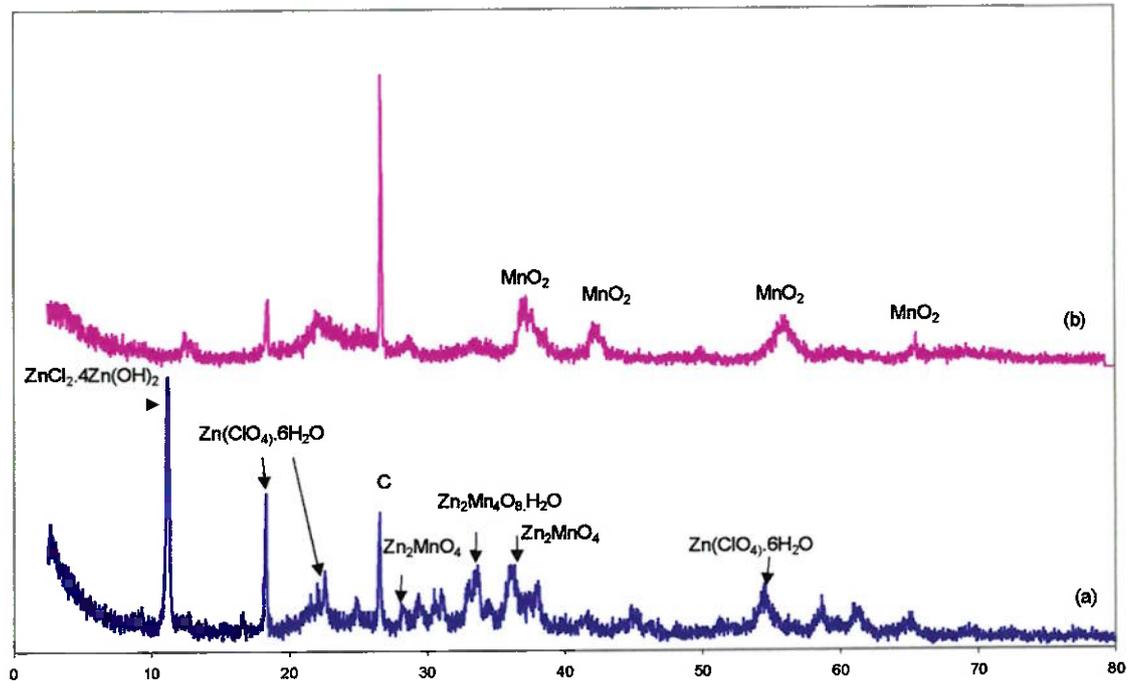


Figura 35. Espectro de difração de raios-X. (a) fração < 0,208 mm (-65 mesh) da pilha zinco-carbono (tal qual); (b) resíduo após lixiviação.

Através da análise dos ensaios, nota-se que, similarmente ao comportamento da pilha alcalina, a eficiência de extração do Mn do resíduo é maior com a adição de H_2O_2 em excesso, como ilustrado na Figura 36, chegando-se a uma eficiência de 75%, aumentando-se a concentração de ácido. O aumento de temperatura possui grande efeito na extração de Mn, sendo que tempos superiores a 1 hora aumentam a extração do mesmo, tal como indicado na Figura 37.

O comportamento do Fe com relação à concentração de ácido é verificado. Nota-se que ocorre um aumento da extração, chegando-se a 100% para concentração de ácido de 5M, tal como indicado na Figura 38, comparativamente ao comportamento do Mn.

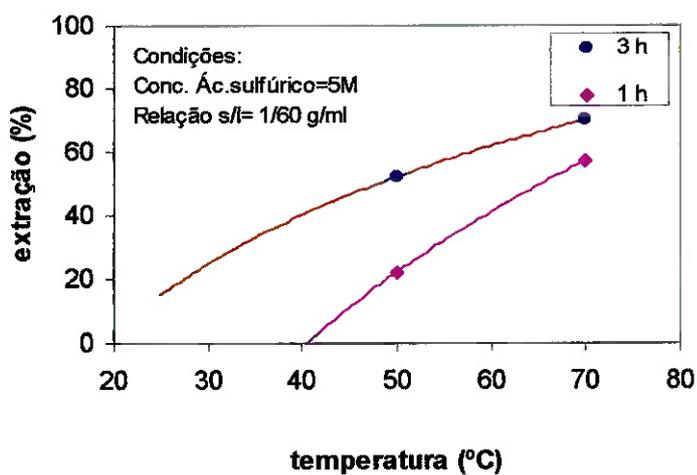
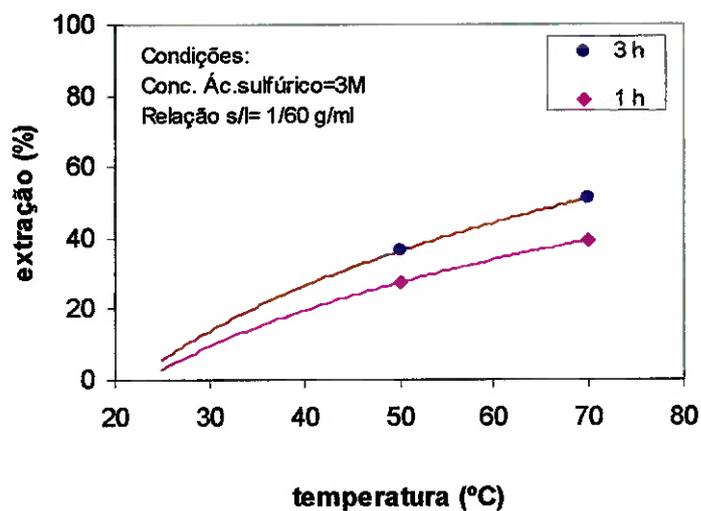


Figura 36. Efeito da temperatura na extração de Mn do resíduo de pilhas Zn-C, com adição de H_2O_2 (em excesso), para suas condições de concentração da solução.

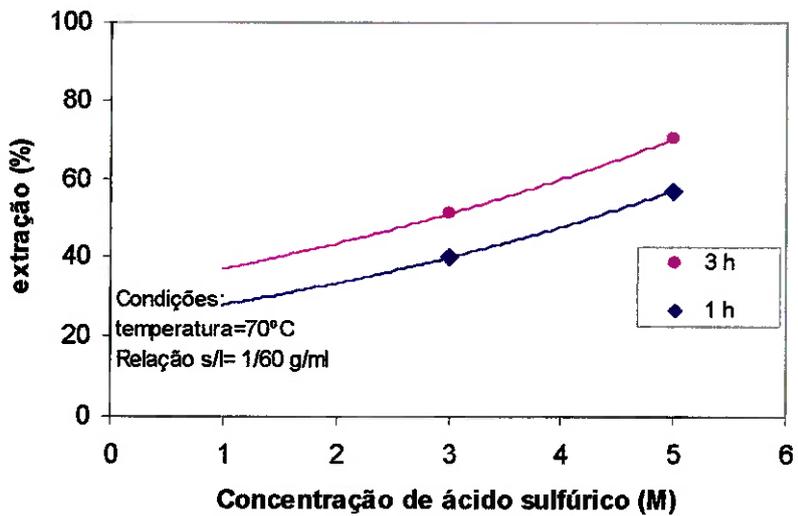
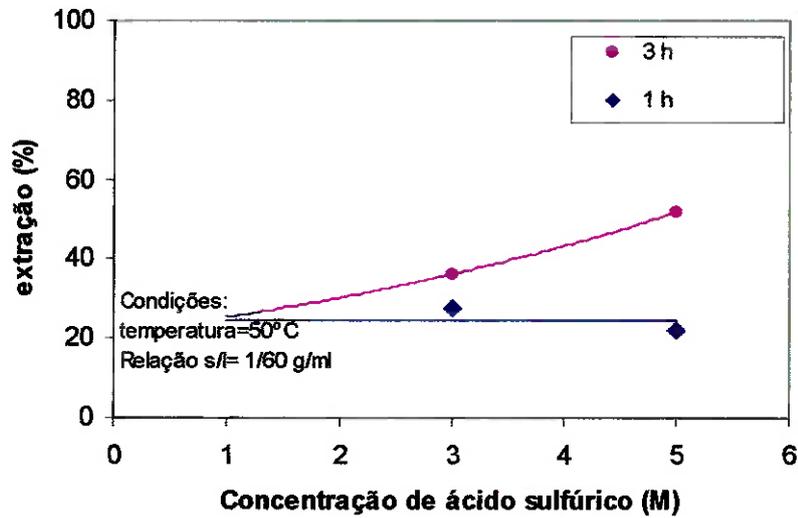


Figura 37. Efeito da concentração de ácido na extração de Mn do resíduo de pilhas Zn-C, com adição de H_2O_2 (em excesso), para duas condições de temperatura.

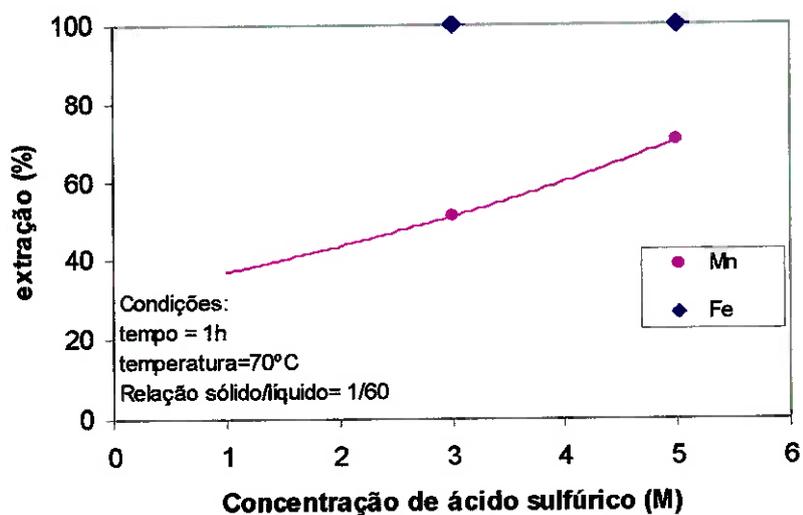
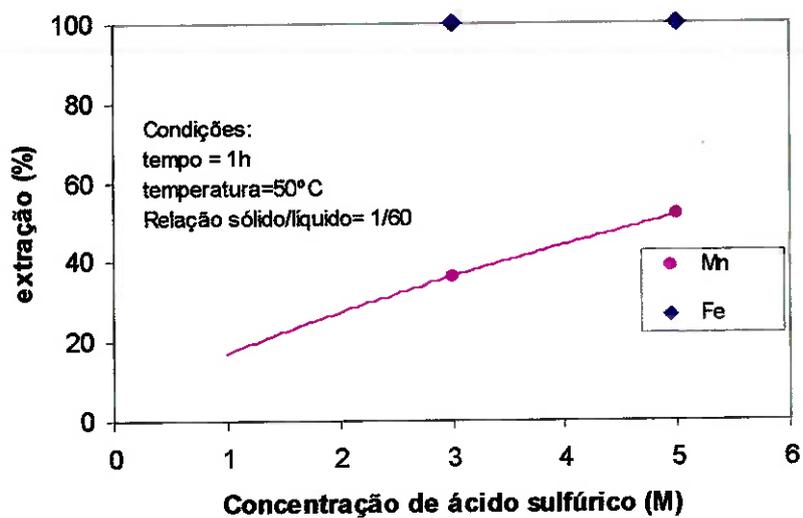


Figura 38. Efeito da concentração de ácido na extração de Fe do resíduo de pilhas Zn-C, com adição de H_2O_2 (em excesso), para duas condições de temperatura.

Através das análises dos ensaios, a condição de trabalho ótima escolhida para a 2ª etapa de lixiviação, empregando-se os resíduos da 1ª etapa de lixiviação da pilha Zn-C: T= 70°C; tempo= 1 h; concentração de ácido sulfúrico= 5 M. Nestas condições, 70,3% do Mn é lixiviado.

4.5 Ensaios de purificação

Após análise dos resultados de lixiviação, tanto da fração fina, quanto do resíduo, a concentração média das soluções obtidas nas duas etapas para os dois tipos de pilhas são sumarizadas na Tabela 28 e Tabela 29.

Tabela 28. Composição (g/l) média das soluções lixiviadas da 1ª etapa de lixiviação das frações finas de pilhas (condição ótima).

Metal	Pilha	
	alcalina	Zn-C
Zn	5	3
Mn	3,3	2,6
Fe	0,04	0,004

Tabela 29. Composição (g/l) média das soluções lixiviadas da 2ª etapa de lixiviação do resíduo (condição ótima).

Metal	Pilha	
	alcalina	Zn-C
Mn	9	6,0
Fe	0,6	0,4
Pb	0,0051	0,006

4.5.1 Precipitação de MnO_2

Para verificação da precipitação de Mn da solução lixiviada da 1ª etapa de lixiviação, solução de NaOCl 5- 6% foi usada e o volume empregado nos ensaios foi calculado estequiometricamente.

4.5.1.1 Pilha alcalina

A adição de hipoclorito de sódio NaOCl, mostrou melhores resultados que outros agentes testados preliminarmente para precipitação e separação de MnO_2 , como Na_2CO_3 e permanganato de potássio. A adição de Na_2CO_3 anidro na solução causou a formação de precipitado branco e através de análise por difração de raios-X foram identificados picos característicos de carbonatos de Zn e Mn, portanto haveria perda de material empregando-se este agente e com o permanganato não foi verificado a precipitação de MnO_2 . Entretanto, a adição de NaOCl gerou um precipitado marrom escuro que foi analisado, por difração de raios-X, resultando no difratograma mostrado na Figura 39. A presença em soluções ácidas de Mn^{++} , de agentes oxidantes fortes, como por exemplo ClO^- empregado neste estudo, chega a formar MnO_2 , como pode ser observado na Figura 31.

No difratograma, nota-se a presença de picos de MnO_2 , embora $\text{Mn}(\text{O},\text{OH})_2$ também tenha sido identificado. A reação envolvida no processo de precipitação, com o agente oxidante é:



A presença de hidróxido óxido de manganês, pode ser explicada pela quantidade de estados de valência para os compostos de manganês, sendo que as reações redox são de grande importância. Sob algumas condições de pH, os compostos contendo manganês com valência +3 ou mais são oxidantes. Desta forma o MnO_2 precipitado, pode oxidar, formando o $\text{Mn}(\text{O},\text{OH})_2$, de valência III.

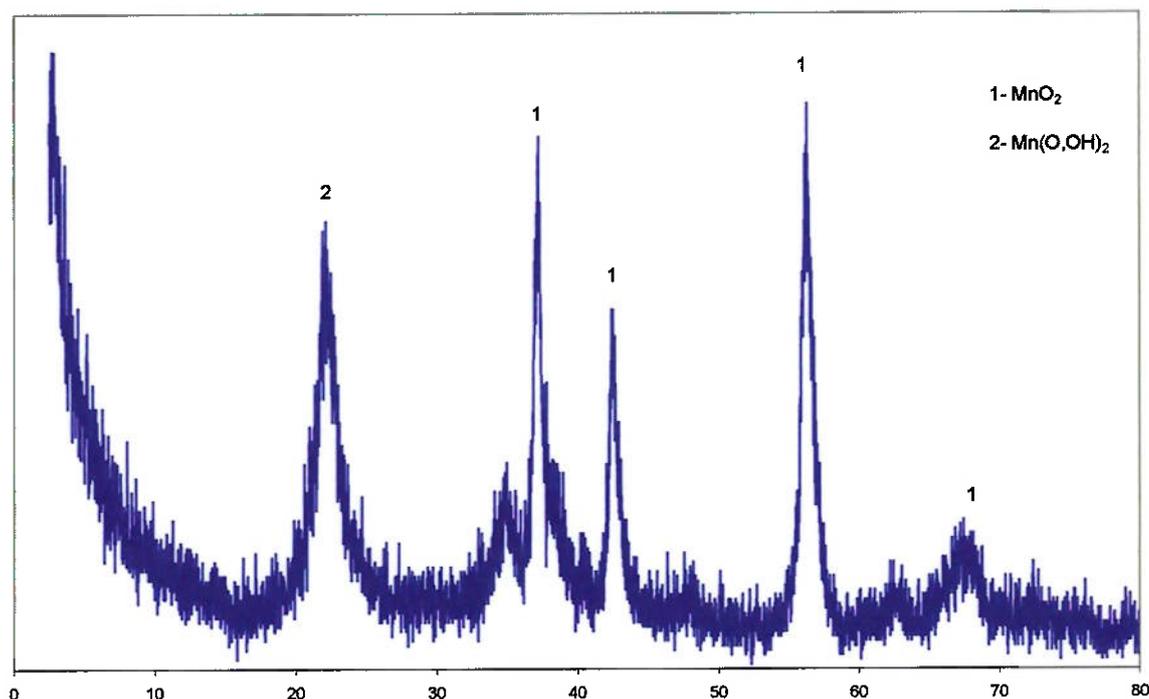


Figura 39. Espectro de raios-X do precipitado obtido após adição de reagente NaOCl à solução lixiviada de pilha alcalina.

Verificando-se o comportamento da extração de Mn com relação às diversas condições de ensaio, nota-se que a extração de manganês na forma de precipitado aumenta gradualmente com o aumento do tempo de residência e temperatura, tal como indicado na Figura 40 e na Figura 41. Boa parte do Mn já é extraído a 1 h de ensaio, sendo que à temperatura ambiente o processo não traz bons rendimentos, em comparação como obtido para temperaturas maiores que 50°C. De fato, o processo de oxidação é favorecido pela temperatura, conforme observado por Fonseca⁵⁸ em seu trabalho para remoção de Mn de soluções de ZnSO₄. O autor realizou testes a 70°C.

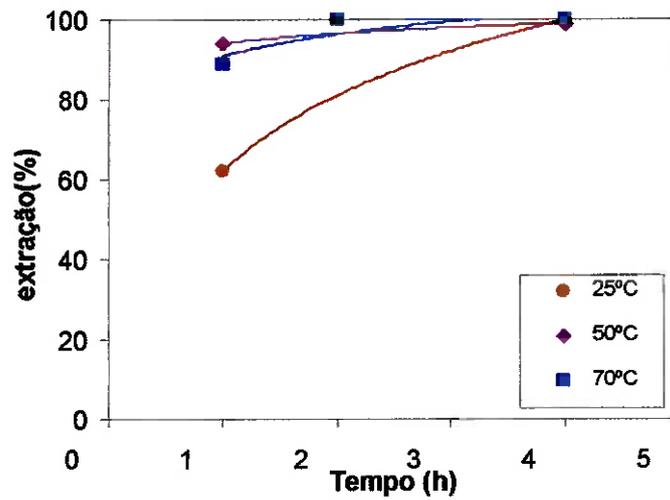


Figura 40. Efeito do tempo na extração de Mn, na forma de precipitado da solução lixiviada de pilha alcalina.

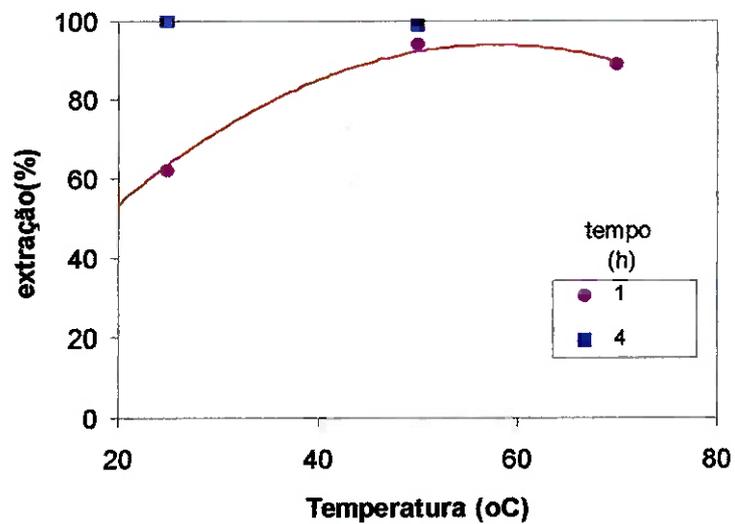


Figura 41. Efeito da temperatura na extração de Mn, na forma de precipitado da solução lixiviada de pilha alcalina.

Observou-se que, se excesso de NaOCl, é adicionado ao sistema, a solução lixiviada torna-se rosa, devido à formação de permanganato, através da reação de dióxido de manganês formado, com excesso de reagente⁵⁸:



A condição ótima observada para a precipitação de MnO₂ das soluções lixiviadas de pilha alcalina foi de T= 70°C; t= 2 h. Desta forma 96% do Mn foi removido da solução.

4.5.1.2 Pilha zinco-carbono

Os mesmos procedimentos e condições usados na precipitação de MnO₂ para pilha alcalina foram empregados para as soluções lixiviadas da pilha zinco-carbono. A adição de hipoclorito de sódio (NaOCl) provocou o aparecimento de um precipitado marrom escuro que foi analisado, resultando no difratograma mostrado na Figura 42, identificado como MnO₂. Verificou-se também a identificação de hidróxido óxido de manganês (Mn₂O₃, OH)₂.

Nota-se que, da mesma forma que a pilha alcalina, a extração de manganês das soluções de pilha Zn-C, na forma de precipitado, aumenta gradualmente com o aumento da temperatura e tempo de residência, tal como indicado na Figura 43 e na Figura 44.

Temperaturas acima da ambiente são necessárias para assegurar boa extração de Mn da solução; a 70 °C, mais de 80% de Mn é precipitado para tempo de residência de 4 horas.

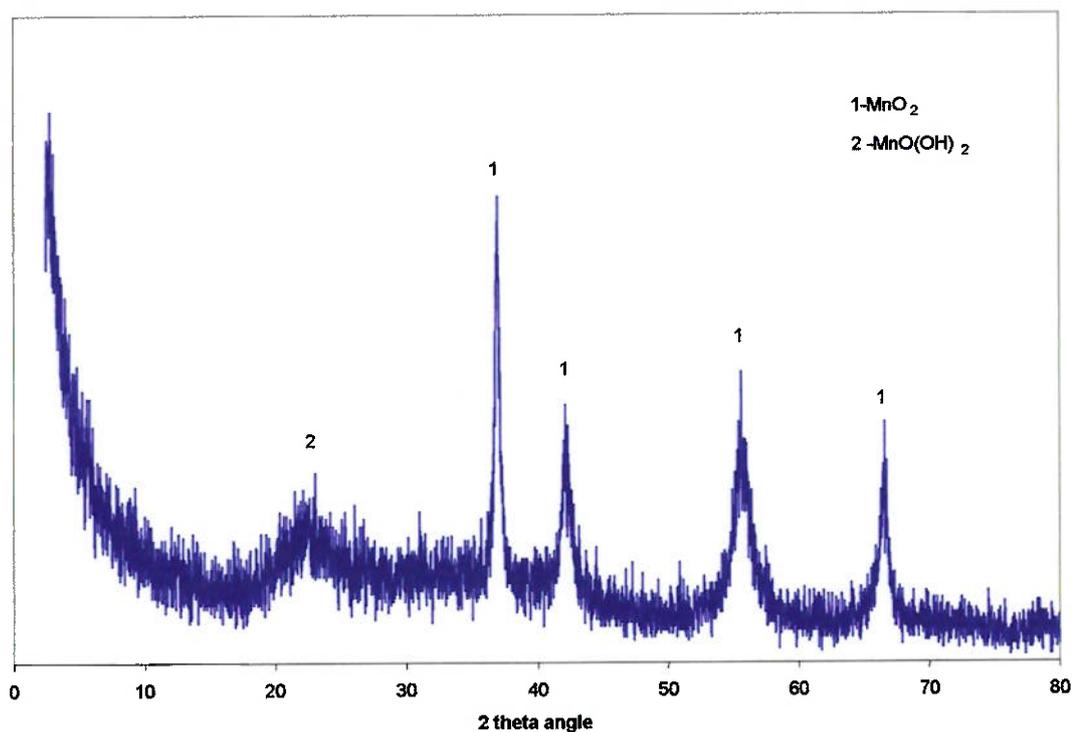


Figura 42. Espectro de raios- X do precipitado obtido após adição de reagente NaOCl à solução lixiviada de pilha Zn-C.

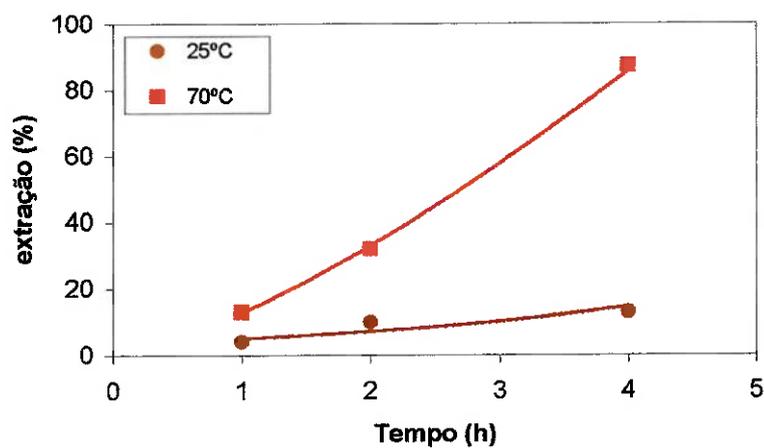


Figura 43. Efeito do tempo na extração de Mn, na forma de precipitado da solução lixiviada de pilha Zn-C.

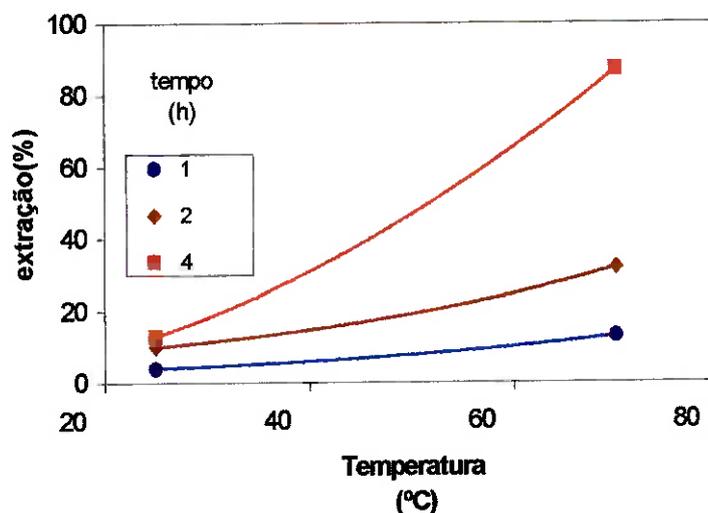


Figura 44. Efeito da temperatura na extração de Mn, na forma de precipitado da solução lixiviada de pilha Zn-C.

A condição ótima observada para a precipitação de MnO_2 das soluções lixiviadas de pilha Zn-C foi de $T= 70^{\circ}C$; $t= 4$ h. Desta forma 87% do Mn foi removido da solução.

4.5.2 Neutralização da solução

O uso de $Ca(OH)_2$ foi testado, mas abandonou-se a neutralização com esta base, já que é fraca e a solução estava muito ácida, conseqüentemente gastar-se-ia muito reagente, com neutralização vagarosa. Um precipitado branco era formado durante a neutralização, que era $CaSO_4$.

O uso da solução básica de NaOH 50% mostrou-se mais eficiente. Nos primeiros ensaios, ajustando-se pH até 5,0, nota-se a precipitação de $NaSO_4$ formado durante o ajuste, sendo que todo o Fe é precipitado. O controle de pH deve ser cuidadoso para que Mn não precipite. Durante os ensaios verificou-se que o ajuste de pH até 3,0 é suficiente para que haja precipitação de Fe, de cor marrom avermelhada.

O Pb permaneceu no resíduo após a 2ª etapa de lixiviação. Testes de cementação com pó de Zn a concentrações de ácido 5M, temperatura de 50 °C e tempos de 1 a 2 h foram realizados, para possível precipitação deste metal, mas a presença de precipitados não foi observada, pois a concentração de Pb era muito pequena, em torno de 0,006 g/l.

4.6 Ensaios de eletrólise

Nos ensaios de eletrólise foram empregados como eletrólitos as soluções oriundas das etapas de purificação. Como o processo é baseado em Metalurgia Extrativa primária, foram empregadas diversas densidades de corrente e calculada a eficiência de corrente correspondente.

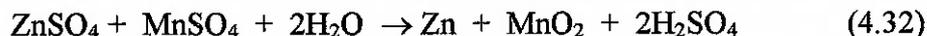
Durante os ensaios, a tensão e a corrente aplicada eram geradas pela fonte de tensão e corrente disponível e foi considerada que toda a corrente que passa é aproveitada pelo sistema, tanto para o anodo quanto para o catodo.

4.6.1 Eletrólito-Soluções 1ª etapa de lixiviação

O objetivo dos ensaios empregando-se estas soluções contendo Zn e Mn, foi a verificação da possibilidade de deposição do zinco e dióxido de manganês simultaneamente da mesma célula eletrolítica.

Durante o processo industrial eletrolítico do Zn, Mn é a única impureza tolerada, pois este metal é menos nobre que o Zn e não afeta a reação catódica. O MnO_2 é formado no anodo, sendo que sua presença normalmente é benéfica, pois evita a corrosão do anodo de chumbo, ao mesmo tempo em que recobre os catodos de alumínio para facilitar a remoção de zinco⁷⁸. O MnO_2 formado cai no fundo da cuba eletrolítica e pode ser empregado na etapa de purificação do processo industrial para oxidar os íons Fe^+ .

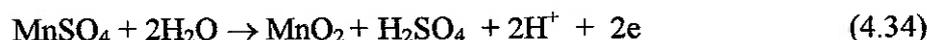
A eletrodeposição simultânea de Zn e MnO_2 ocorre segundo a equação global:



Detalhadamente, a reação que deposita zinco no catodo, onde ocorre a redução do Zn^{2+} em Zn metálico, é⁷⁹:



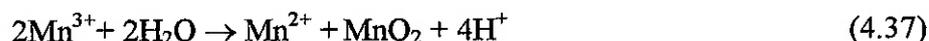
e a reação responsável pela produção de dióxido de manganês no anodo, ocorrendo a eletro-oxidação do Mn é:



A co-redução de hidrogênio é uma outra reação que acontece no catodo de alumínio, e que dificilmente pode ser evitada em soluções aquosas. Atua de forma competitiva com a reação do Zn, com a geração de gás hidrogênio:



No anodo, acredita-se que outras duas reações parciais do Mn também podem acontecer durante o processo de eletrodeposição simultânea, envolvendo um processo químico onde ocorre a oxidação anódica de Mn(II) a Mn(III), sendo que este último resulta em Mn(II) e Mn(IV), sendo que o Mn(IV) forma o precipitado de MnO_2 no eletrólito, conforme observado por Binsfield e outros⁷⁹:



No processo químico observado por Binsfield, os íons manganês oxidados da equação (4.37) podem reagir com o oxigênio na água, produzindo o precipitado de MnO_2 . Rodrigues⁸¹ já havia também citado este comportamento em seu trabalho sobre o processo de oxidação anódica do Mn(II) a Mn (III). No trabalho do autor, o precipitado de MnO_2 é caracterizado por flocos de cor amarronzada, que ficam no fundo da cuba eletrolítica⁸¹.

Adicionalmente, outra reação competitiva acontece no anodo de chumbo, que é a de evolução do O₂, normalmente observada em solução aquosa; além disso há a formação de uma película de passivação de PbO₂⁸⁰:



Durante os ensaios deste presente trabalho, foi observado que no catodo de alumínio ocorreu a deposição do zinco metálico, enquanto MnO₂ foi produzido no anodo de chumbo, que formava por sua vez, depósitos finos de cor amarronzada no fundo da cuba eletrolítica.

No anodo, o depósito de MnO₂ observado caracterizava-se pela formação de flocos muito finos, de coloração amarronzada, facilmente removidos através de filtração, ao término de cada ensaio. Rodrigues e Binsfield e outros^{79,81}, estudando o processo de redução eletrolítica simultânea de Zn e MnO₂ empregando efluentes líquidos contendo Zn com alto teor de Mn, também observaram depósitos com esta característica em seu trabalho.

Durante a maior parte dos ensaios notou-se que, logo após a aplicação de corrente no processo, a solução inicialmente incolor, passou a ter coloração rósea e em seguida houve a mudança de cor para marrom. Ao final do ensaio, observou-se que um depósito de cor marrom escuro, de granulometria bastante fina era formado no fundo da célula eletrolítica, juntamente com alguns flocos de cor marrom/preto, que eram removidos do anodo, provavelmente pela agitação mantida para o ensaio. Havia a necessidade de se filtrar a solução para separar o precipitado formado.

4.6.1.1 Pilha alcalina

O zinco pôde ser facilmente depositado no catodo, com superfície uniforme, prateada e brilhante, de relativa facilidade de remoção, e na forma de lâminas finas.

A análise para determinação das fases presentes no precipitado encontrado no fundo da célula eletrolítica foi feita por difração de raios-X. O espectro resultante

da análise mostrou picos característicos de MnO_2 , como mostrado no difratograma da Figura 45.

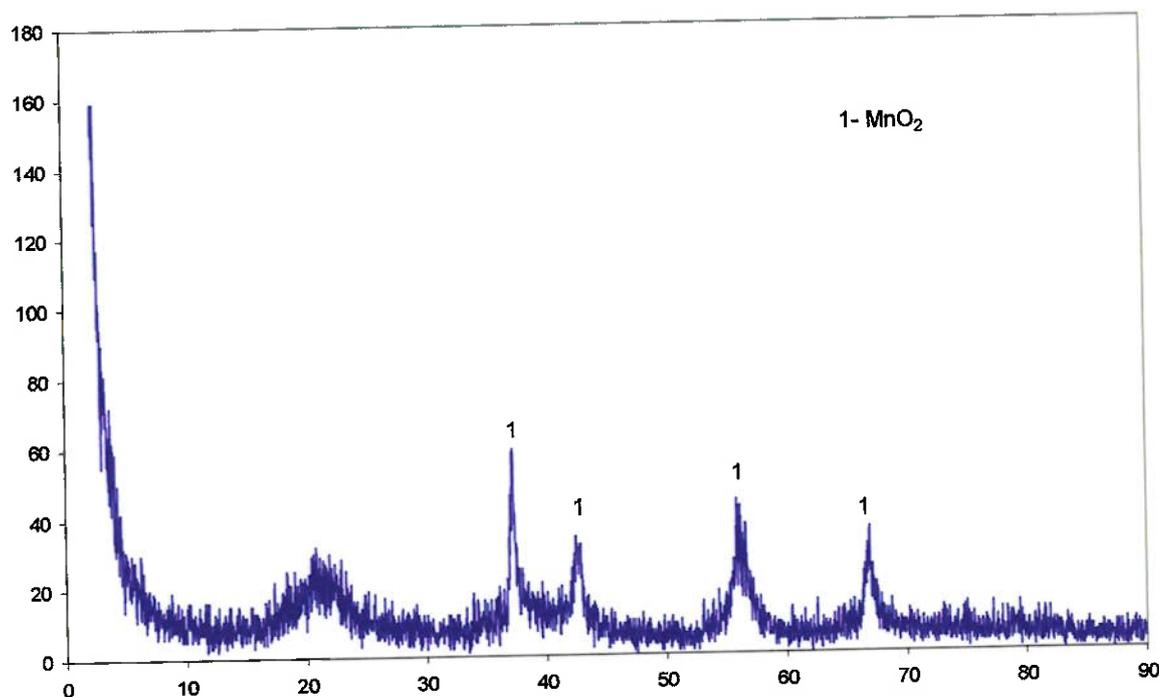


Figura 45. Espectro de difração de raios-X do depósito encontrado no fundo da cuba eletrolítica, durante ensaio de eletrodeposição simultânea para Zn e MnO_2 empregando-se como eletrólito solução oriunda da 1ª etapa de lixiviação. Ensaio 3ELPA.

O aspecto morfológico do depósito de Zn formado em ensaio à densidade de corrente de 96 A/m^2 é mostrado na Figura 46, com imagem feita em microscópio eletrônico de varredura (MEV). O depósito de Zn assemelha-se a placas aciculares. Esta morfologia pode estar relacionada à absorção e adsorção de hidrogênio desenvolvido durante o processo eletrolítico⁸²; esta absorção aumenta com o aumento da densidade de corrente aplicada, fazendo com que se evite o aumento do número de locais de nucleação. Saba e Elsherief⁸² observaram a mesma morfologia

característica da superfície dos depósitos de Zn eletrodepositados, mas à densidade de corrente de 600 A/m^2 .

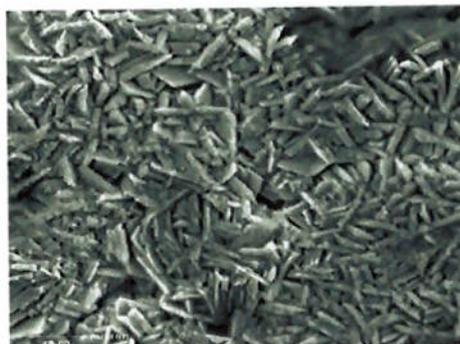


Figura 46. Imagem de elétrons secundários. Aspecto do depósito de Zn.

O comportamento da eficiência de corrente catódica e anódica durante o processo eletrolítico foram analisados, variando-se a temperatura e densidade de corrente. Na Figura 47 é mostrada a eficiência de corrente catódica e anódica em função da densidade de corrente, para ensaios realizados à temperatura ambiente e na Figura 48, para ensaios realizados à temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

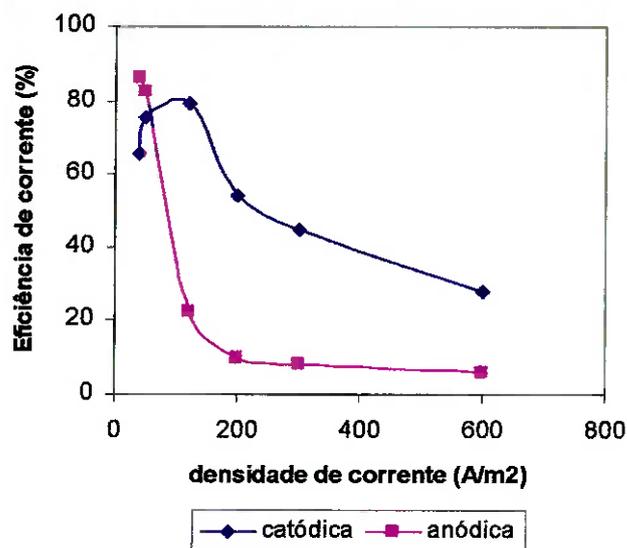


Figura 47. Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente catódica e anódica nos ensaios de redução eletrolítica simultâneas para os eletrólitos oriundos das soluções da 1ª etapa de lixiviação de pilha alcalina. Condições ($T = \text{amb}$, $t = 1 \text{ h}$).

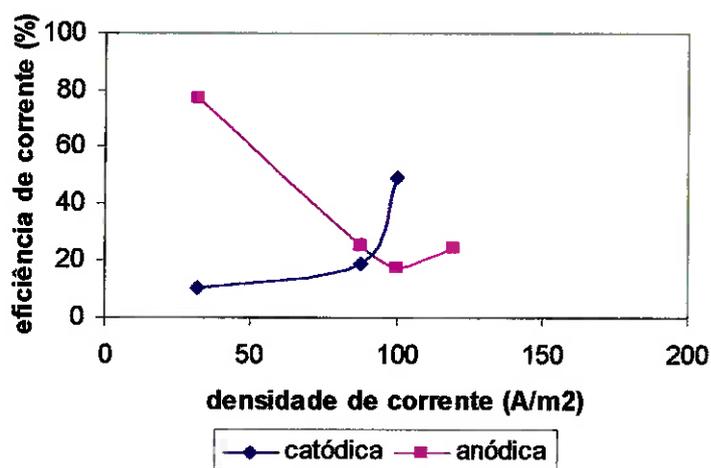


Figura 48. Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente catódica e anódica nos ensaios de redução eletrolítica simultâneas para os eletrólitos oriundos das soluções da 1ª etapa de lixiviação de pilha alcalina. Condições ($T = 40^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$).

Nota-se na Figura 47 que a eficiência de corrente catódica máxima encontrada foi de 80%, a uma densidade de corrente de 120 A/m^2 , enquanto a eficiência de corrente anódica máxima de 86% foi observada à densidade de corrente de 40 A/m^2 , para temperatura ambiente. Observa-se também que depósitos de Zn foram mais facilmente removidos à densidade de 40 A/m^2 .

Observa-se na Figura 47 que o comportamento da eficiência de corrente catódica difere para o de anódica. O aumento da densidade de corrente de 40 até 120 A/m^2 favorece o aumento da eficiência de corrente catódica que passa de 65 para 80%, enquanto nesta faixa de corrente, a eficiência de corrente anódica decresce drasticamente, mantendo-se decrescente até densidade de corrente de 200 A/m^2 e, a partir deste valor, nota-se uma eficiência de corrente constante, apesar de baixa, em torno de 10%, até o valor de 600 A/m^2 .

Para temperatura de 40°C observa-se que o máximo valor observado para eficiência de corrente catódica foi de 49%, à densidade de corrente de 100 A/m^2 e 77% para eficiência de corrente anódica à densidade de corrente de 32 A/m^2 , caindo a eficiência a partir deste valor de densidade de corrente.

Pande et al⁸³ avaliaram a deposição simultânea de Zn e MnO_2 numa célula eletrolítica simples, empregando eletrólitos gerados pela lixiviação de concentrados de zinco e minérios de manganês. Os autores também observaram que o comportamento da eletrodeposição do Zn e do MnO_2 é totalmente oposto quando são empregadas temperaturas, variando-se entre 40°C e 90°C .

No trabalho dos autores⁸³, a deposição de Zn é favorecida a temperaturas menores que 40°C , entretanto, Mn em baixa concentração deve ser mantida. Por outro lado, a deposição do MnO_2 é favorecida quando a temperatura é maior que 90°C e a densidade de corrente é baixa (menores que 100 A/m^2), gerando eficiências de corrente maiores. Pode-se verificar pelos resultados obtidos no presente trabalho que à temperatura ambiente, mas à baixa densidade de corrente, a deposição de Zn é favorecida e que a manutenção desta temperatura desfavorece a deposição do MnO_2 ,

como indicado na Figura 47. Esta observação está de acordo com o apurado por Pande et al⁸³.

Em ensaios realizados à densidade de corrente de 100 A/m², observou-se que o aumento de temperatura de 40°C para 90°C realmente favoreceu o aumento da eficiência de corrente anódica, cujo valor subiu de 17,3 para 44,4%, respectivamente, estando de acordo com os resultados de Pande e outros⁸³.

Já no estudo de Verbaan e Mullinder⁸⁴, para eletrodeposição simultânea de Zn e MnO₂ de soluções neutras, foram encontradas altas eficiências catódicas e anódicas, sendo que os autores também observaram que a eficiência anódica é favorecida pela alta temperatura (maior que 75°C até 90°C), enquanto a eficiência catódica é maior a temperaturas menores de 40°C.

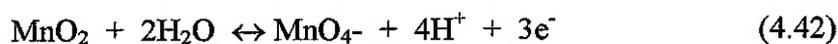
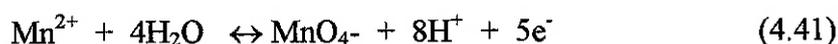
De fato, quando produtos insolúveis são depositados no anodo, como no caso do MnO₂, temperaturas mais altas aumentam a eficiência de corrente. No catodo, por outro lado, a elevação de temperatura é normalmente desfavorável para a eficiência de deposição, mas de acordo com Van Arsdale⁸⁵ esta perda pode ser compensada pelo aumento da densidade de corrente. Entretanto, a altas densidades de corrente normalmente há maior evolução de hidrogênio, fazendo com que cesse totalmente a deposição no catodo.

Em estudos anteriores, Ault e Bratt apud Verbaan⁸⁴ também mostraram que a eficiência de corrente anódica aumentava com a temperatura e a concentração de manganês, mas diminuía com o aumento da concentração de ácido sulfúrico e densidade de corrente. De fato, nos ensaios realizados verificou-se que a eficiência de corrente anódica aumenta com relação à temperatura, mas diminui com o aumento da densidade de corrente. Pode-se observar que aumentando-se a temperatura de ambiente para 60°C, a eficiência de corrente anódica passa de 26 para 44% para uma densidade de corrente de 100A/m², mas aumentando-se a densidade de corrente para 200 A/m², mantendo-se a 60°C, a eficiência de corrente volta a cair para 22%.

Para densidade de corrente de 200 A/m² e à temperatura de 60°C, observa-se que o depósito de Zn é extremamente aderido, e não pôde ser removido do catodo; por outro lado, o aspecto morfológico do depósito, observado na Figura 49 (b) é regular e uniforme, assemelhando-se a um depósito obtido da redução eletrolítica de solução sintética preparada, contendo apenas ZnSO₄ (Figura 49a); por outro lado, para temperatura ambiente e mesma densidade de corrente, as placas de Zn desgrudam-se facilmente da placa de alumínio, podendo ser recuperadas na forma de lâminas.

Nota-se que mantendo-se temperaturas maiores de ensaio, como a 60°C e 90°C, e à densidades de corrente de 200 e 100 A/m², a solução não muda de cor ao iniciar a aplicação de corrente no sistema, mantendo-se incolor e não há formação de precipitados no fundo da cuba, ao contrário do que foi observado em ensaios à mesmas densidades de corrente, mas à temperatura ambiente. Este comportamento revela que o aumento da temperatura favorece a deposição do MnO₂ apenas no anodo de chumbo, e não gera precipitados finos de MnO₂ no fundo da cuba eletrolítica. Temperaturas mais elevadas são necessárias para aumentar a difusão dos íons mangânicos e também a cinética de reação da formação de MnO₂ no anodo⁵³.

A baixa eficiência catódica observada pode ser devido à várias reações. Pande et al⁸³ sugerem que algumas reações possíveis mostradas abaixo, podem ocorrer no anodo:



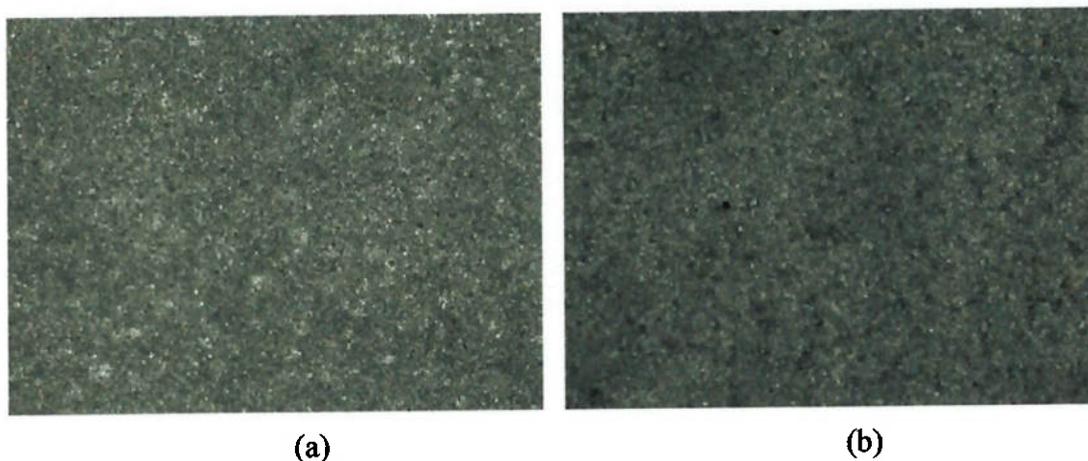


Figura 49. Comparação entre depósitos de Zn. (a) depósito de uma solução sintética de $ZnSO_4$; (b) depósito de ensaio de redução eletrolítica de solução da 1ª etapa de lixiviação de pilha alcalina- Ensaio E1PA200-60.

A reação indicada na equação 4.39 é a mais provável de ocorrer; entretanto, se outras reações forem produzidas tais como indicadas nas equações (4.40) a (4.42), com geração de Mn^{3+} e MnO_4^- , o resultado é baixa eficiência de corrente anódica. A presença destes últimos também causam corrosão do zinco catódico, resultando em baixa eficiência de corrente catódica⁸³, o que poderia estar acontecendo durante o presente processo em estudo.

Baixa eficiência de corrente anódica pode ser atribuída à lenta cinética de formação de MnO_2 . Paul e Cartwright⁵³ acreditam que os íons Mn^{2+} podem oxidar também na superfície do depósito de MnO_2 , produzindo um composto intermediário antes do MnO_2 , que pode ser $MnOOH$, Mn_2O_3 , $Mn(OH)_4$. Se a conversão deste intermediário a MnO_2 for lenta cineticamente o material intermediário irá formar gradualmente uma camada que cobre a superfície do MnO_2 , sendo que esta representa uma barreira à difusão dos íons mangânicos em direção à superfície do

MnO₂, onde ocorre a troca elétrica. Esta camada formada por óxidos hidratados e hidróxidos é pouco condutiva, portanto acarreta baixa eficiência de corrente.

Verbaan et al⁸⁴ também observaram que em eletrólise simultânea de Zn e MnO₂, o aumento da densidade de corrente na faixa de 50-150 A/m² diminui a eficiência de corrente para MnO₂. Observou-se no presente trabalho que nesta faixa de densidade de corrente, a eficiência de corrente anódica diminui, conforme indicado na Figura 47.

Outras hipóteses para a baixa eficiência de corrente observada podem ser levantadas:

- 1- As reações que estão concorrendo concomitantemente no catodo e anodo, durante o processo eletrolítico, denominadas de reações parasitas, podem influenciar a eficiência de corrente, como as reações de evolução do hidrogênio, oxigênio, sulfatos e dos óxidos de manganês.
- 2- O Fe, se presente na célula eletrolítica, aumenta a taxa de corrosão do anodo, aumentando conseqüentemente a quantidade de chumbo no zinco⁸⁶. Nas soluções de pilha Zn-C, Fe está presente numa concentração de 40 ppm. A presença desta impureza, que não conseguiu ser eliminada mesmo à concentração tão baixa, também pode favorecer a evolução de hidrogênio e evita a deposição do zinco. Brodd⁸⁷ afirma que Fe acima de 2 ppm já constitui um problema no processo.
- 3- Deve-se considerar também que a eficiência de corrente pode abaixar, em caso do metal depositado ser redissolvido no eletrólito ou reagir com ele.
- 4- Além disso, baixas concentrações de zinco na solução também provocam a evolução de hidrogênio. Desta forma a baixa eficiência de corrente observada em alguns ensaios pôde ser devido à mudanças de concentração do metal em solução, ou mesmo à baixa concentração do metal.

5- Na realidade, as reações principais dos eletrodos concorrem com outras reações parasitas e estas últimas contribuem. Reações como a de evolução de H_2 no catodo e evolução de O_2 no anodo são exemplos de reações que ocorrem concomitantemente com outras reações e que estão presentes em todos os sistemas aquosos. Quando ocorre a elevada evolução dos gases (H_2 principalmente), o depósito de H_2 formado na superfície do catodo atrapalha a deposição do Zn, ou pode mesmo cessar a sua deposição, à determinada densidade de corrente aplicada. Normalmente, quando ocorre o aumento da densidade de corrente, a evolução de hidrogênio é maior.

Por sua vez pode-se também inferir algumas hipóteses e explicações para o fenômeno de queda de eficiência, observado em boa parte dos resultados obtidos nos ensaios, levando-se em consideração as curvas de polarização hipotéticas ($E \times i$) do H e Zn, como as principais reações participantes no processo:

Considerando curvas de polarização esquemáticas das reações de redução de H e Zn, para o processo catódico, tem-se a ilustração da Figura 50.

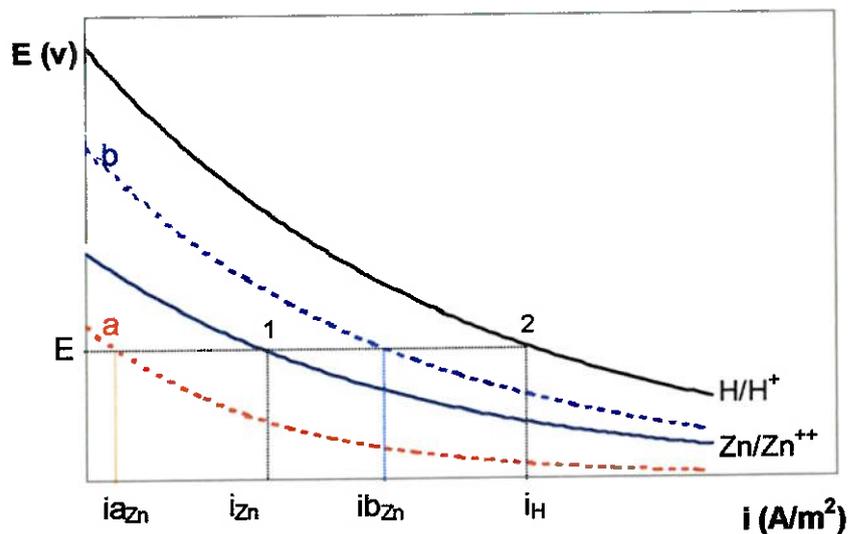


Figura 50. Curvas de polarização esquemáticas para as reações catódicas de redução de H e Zn.

Considerando-se um potencial E do catodo de alumínio, verifica-se que no ponto que corta a curva de polarização do Zn, tem-se i_{Zn} correspondente, que é a velocidade ou densidade de troca do Zn e o ponto 2 é velocidade ou densidade de troca i_H , que é bem superior ao do Zn, ou seja, a corrente do sistema aplicada está sendo aproveitada mais pela reação catódica do H do que o de Zn.

Com o aumento da concentração de íons Zn na solução o potencial de equilíbrio do Zn tende a aumentar, conforme sugerido pela equação de Nerst, mudando o comportamento da curva (curva b). A corrente aproveitada pela reação de redução do Zn tende a aumentar (i_{bZn}), diminuindo cada vez mais a corrente disponível para a redução do H_2 no catodo. Se, entretanto a concentração de íons de Zn diminuir, têm-se o comportamento da curva a. Considerando o mesmo potencial, verifica-se que o i_{aZn} é bem menor que o do i_H , portanto a eficiência de corrente para o Zn é menor, sendo que H_2 evolui preferencialmente ao Zn.

Por outro lado, a eficiência de corrente é alta no início porque o H é formado sobre o catodo de Al primeiro. À medida que a eletrólise prossegue o H_2 é obrigado a se formar sobre o Zn.

4.6.1.2 Pilha zinco-carbono

Os depósitos de MnO_2 observados no anodo eram aderentes e escuros. Depósitos no fundo da célula também foram observados, em quantidade mínima, que não eram suficientes para análise química.

O depósito de zinco possuía pureza de 97%, contendo como maior impureza o Mn, enquanto o depósito no anodo possui 90% Mn, conforme análise por fluorescência de raios-X. A análise de imagem por microscopia eletrônica é ilustrada na Figura 51, mostrando os dois depósitos, no catodo e anodo (a e b respectivamente).

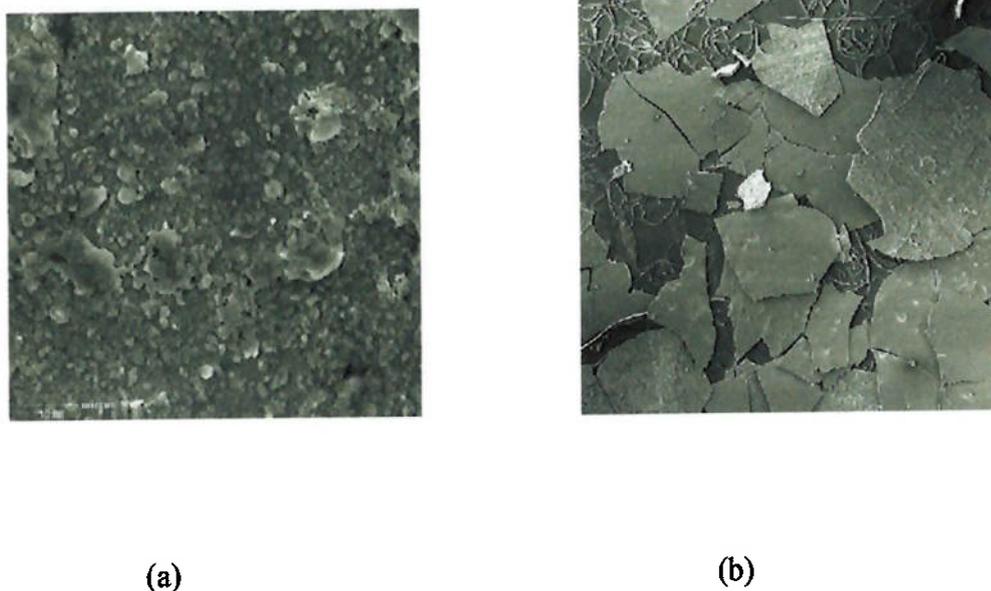


Figura 51. Imagem de microscópio eletrônico de varredura. (a) Depósito de Zn. (b) Depósito de MnO_2 . Ensaio 1EPS.

O comportamento da eficiência de corrente catódica e anódica durante o processo eletrolítico foram analisados, variando-se a temperatura e densidade de corrente.

Para ensaios realizados à temperatura ambiente, o máximo de eficiência de corrente catódica alcançado é à densidade de corrente de 100 A/m^2 , obtendo-se quase 60% de eficiência, como observado na Figura 52, enquanto a eficiência de corrente anódica mantém-se praticamente constante, em torno de 35%, até densidade de corrente de 200 A/m^2 e continua decrescente até densidade de corrente de 600 A/m^2 .

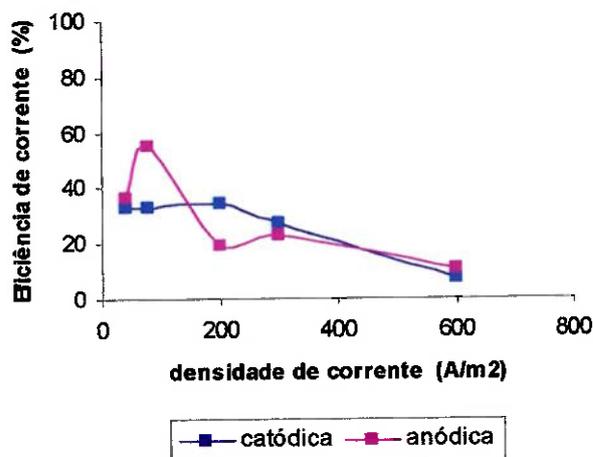


Figura 52. Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente catódica e anódica de solução lixiviada de pilha zinco-carbono. Condição ($T = \text{amb}$, $t = 1 \text{ h}$).

Para ensaios realizados à temperatura de 40°C , a eficiência de corrente mostra-se baixa e decrescente, tanto catódica, quanto anódica, como ilustrado na Figura 53 e não ocorre praticamente variação de eficiência, se comparado com ensaios à temperatura ambiente.

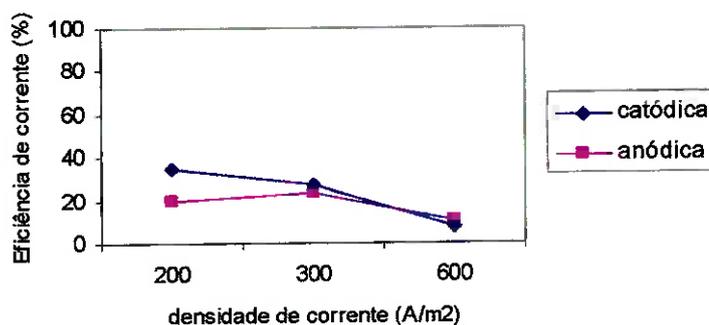


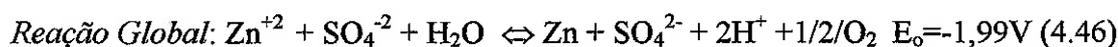
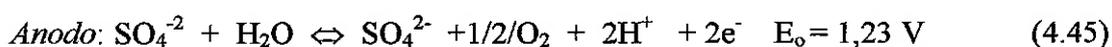
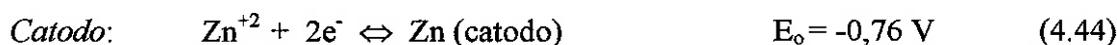
Figura 53. Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente catódica e anódica de solução da 1ª etapa de lixiviação de pilha zinco-carbono. Condição ($T = 40^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$).

O aumento da temperatura de 40 para 60°C favorece pouco a eficiência catódica, que cujo valor máximo aumenta 7%.

4.6.2 Eletrólito-Soluções purificadas com NaOCl

Os eletrólitos empregados nesta etapa são as soluções oriundas do processo de purificação com NaOCl, onde houve a prévia precipitação de MnO₂ da solução lixiviada da 1ª etapa de lixiviação do método empregado. Portanto, a solução possuía Zn, na forma de sulfato de zinco e Mn em concentrações médias de 0,03 g/l. O Na oriundo do reagente oxidante usado para precipitar MnO₂ na etapa anterior, presente na solução na forma de NaCl traz maior condutividade à solução, sendo que normalmente é uma impureza inofensiva para o processo de eletrodeposição do Zn, conforme Brodd⁸⁷.

A redução eletrolítica de Zn de um eletrólito aquoso de sulfato ácido pode ser escrita pelas seguintes equações⁸⁸:



A passagem de eletricidade também pode trazer as chamadas reações indesejáveis. O desprendimento de hidrogênio associado à deposição, por exemplo, em reação paralela ao Zn, consome grande parcela da corrente catódica total.

4.6.2.1 Pilha alcalina

Durante os ensaios foi observado que no catodo de alumínio ocorreu a deposição do zinco metálico. Observou-se que a qualidade dos depósitos de zinco foi uniforme, de cor cinza escuro. Em alguns ensaios pôde-se remover o zinco

depositado, principalmente a densidades de corrente a partir de 200 A/m^2 . A análise do depósito mostrou que o Zn possuía 98,5 % de pureza.

O efeito da densidade de corrente catódica foi estudado e os resultados obtidos são mostrados na Figura 54.

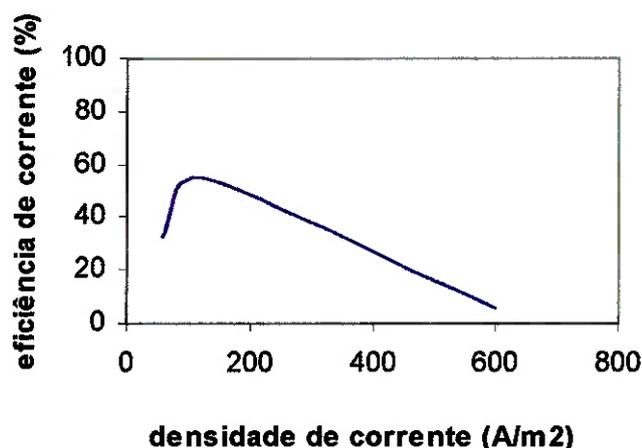


Figura 54. Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente catódica de eletrólito oriundos de solução lixiviada de pilha alcalina purificada com NaOCl.

Condição ($T = \text{amb}$, $t = 1 \text{ h}$).

Empregando-se temperatura ambiente, a eficiência de corrente catódica aumenta com o aumento da densidade de corrente, até a densidade de corrente de 120 A/m^2 ; chegando-se a um valor máximo de 55% de eficiência de deposição. Sabe-se que durante o processo de eletrodeposição do Zn, como mencionado anteriormente, há simultaneamente a evolução de hidrogênio no catodo, tal como indicado na equação (4.35). O aumento da densidade de corrente faz com que esta evolução aumente⁸⁹. Observa-se, desta forma, que a eficiência de deposição começa a decrescer drasticamente a partir de densidade de 120 A/m^2 , provavelmente devido a esta evolução de hidrogênio. Entretanto, esta co-redução de hidrogênio, que reduz a

eficiência de corrente, dificilmente pode ser evitada. A presença de íons H^+ em qualquer meio aquoso faz com que a reação de redução de hidrogênio esteja disponível em todos os meios aquosos. Como o potencial de equilíbrio E_H diminui de forma sensível com o pH, a reação de redução de hidrogênio é grande em meios ácidos e inexistente em meios alcalinos.

Aumentando-se a temperatura dos ensaios para $40^\circ C$, não é observado aumento na eficiência de corrente catódica e sim um decréscimo na eficiência de corrente (Figura 55).

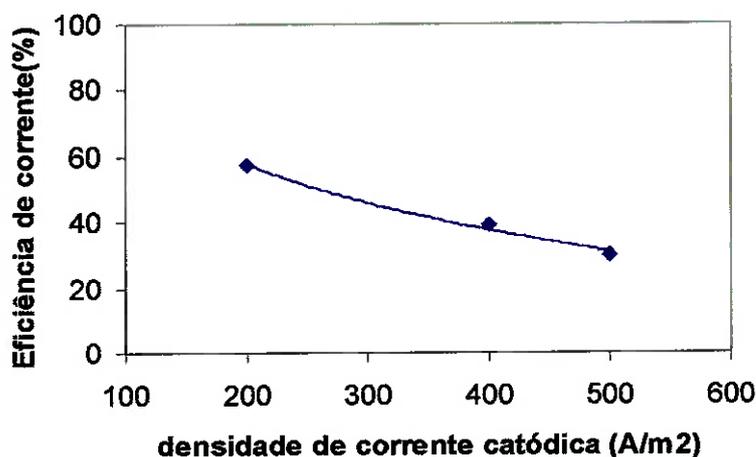


Figura 55. Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente catódica de solução lixiviada de pilha alcalina purificada com NaOCl. Condição ($T= 40^\circ C$, $t= 1$ h).

Deve-se considerar também que, para baixas concentrações de Zn, hidrogênio desenvolve-se preferencialmente ao Zn, abaixando a eficiência de corrente. Considerando que a concentração de Zn na solução está em torno de 5 g/l, portanto, baixa concentração, isto pode explicar a queda da eficiência de corrente.

O potencial de descarga dos íons aumentam mais positivamente quanto mais sua concentração aumenta. Portanto, a eficiência de corrente é maior quando o eletrólito está mais concentrado. Se a acidez também diminui, há chances de se minimizar a evolução de hidrogênio e, portanto, aumentar a eficiência de corrente. A sobretensão de hidrogênio também aumenta com a diminuição da temperatura^{90,91}. Seguindo este princípio, a eficiência de deposição de Zn decresce à temperaturas mais elevadas.

Por outro lado, deve-se lembrar que à medida que a eletrodeposição prossegue, ocorre o decréscimo da concentração de íons, já que o eletrólito não é renovado. A diminuição da concentração de íons e concomitantemente com o aumento do pH (acidez da solução), faz com que a eficiência de corrente diminua⁹¹. A evolução de hidrogênio torna-se excessiva desta forma, fazendo com que haja também o aumento da redissolução de Zn⁹². O processo de corrosão e dissolução de zinco também podem ser mais evidenciadas a alta temperatura e à concentração ácida maior, conforme observado por Verbaan & Mullinder⁸⁴.

Por isso, na prática usual, o eletrólito da célula é repostado quando metade do Zn foi recuperado e a quantidade de ácido livre foi regenerado. No processo industrial de Zn eletrolítico, a eficiência de corrente cai quando a concentração de Zn está em torno de 25 a 30 g/l.

4.6.2.2 Pilha zinco-carbono

Como existia ainda uma quantidade pequena, em torno de 0,3 g/l de Mn⁺², que não foi eliminada completamente nas soluções purificadas com NaOCl da pilha zinco-carbono, observou-se a tendência de formação de depósito no anodo, aderentes de cor escura e pequenos flocos de cor preto/marrom no fundo da cuba.

O depósito de Zn no catodo de Al, mostrado na Figura 56, não é tão uniforme e regular quanto o observado para os depósitos de pilha alcalina.

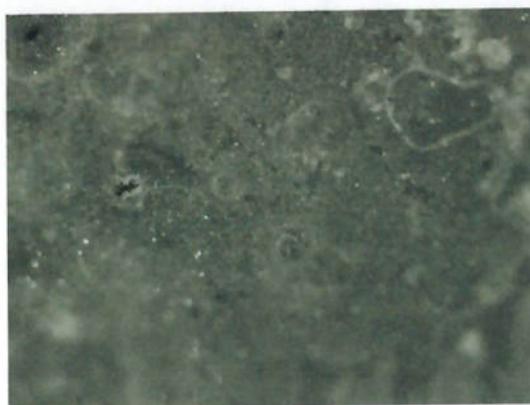


Figura 56. Imagem de microscópio óptico. Depósito de Zn. Ensaio 5PrelPS.
Aumento 100X.

Apesar da eficiência de corrente catódica baixa e decrescente com o aumento da densidade de corrente, como ilustrado na Figura 57, notou-se que o depósito de zinco à densidade de corrente de 120 A/m^2 possuía melhor aspecto que em outras condições de densidade de corrente, sendo mais liso. Os depósitos a densidades de corrente menores que este valor apresentaram coloração mais escura, de tonalidade cinza. Em todos os casos não foi possível a remoção do depósito para análise.

A densidade de corrente anódica manteve-se em torno de 20-30%, mostrado na Figura 57 e pouco material foi observado no anodo; o aspecto do Pb era apenas mais escurecido com depósitos brancos.

Como ilustrado na Figura 58, notou-se que, à temperatura de 40°C a eficiência de corrente caiu a partir de 200 A/m^2 , num comportamento parecido com soluções da pilha alcalina.

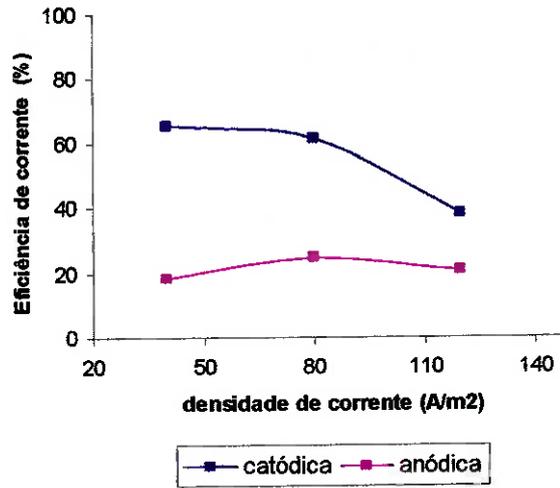


Figura 57. Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente catódica e anódica nos ensaios de redução eletrolítica com as soluções de pilha zinco-carbono purificadas com NaOCl. Condições (T= amb, t= 1 h).

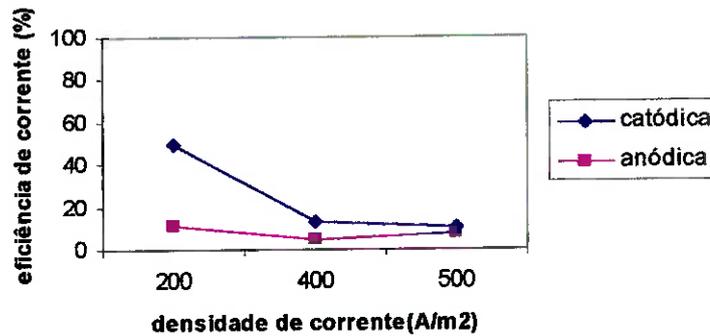


Figura 58. Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente catódica e anódica nos ensaios de redução eletrolítica com as soluções de pilha zinco-carbono purificadas com NaOCl. Condições (T= 40°C, t= 1 h).

4.6.3 Eletrólito-Soluções purificadas da 2ª etapa de lixiviação

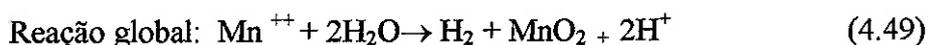
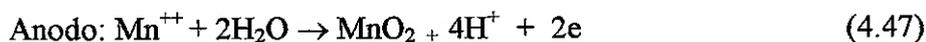
4.6.3.1 Pilha alcalina

As soluções empregadas nesta etapa foram as oriundas do processo de purificação com NaOH, para remoção de Fe da solução na 2ª etapa do processo, ou seja, da lixiviação do resíduo. A solução, portanto possuía apenas Mn, na forma de sulfato.

Baseando-se nas informações da literatura para as condições de redução eletrolítica para soluções de MnSO_4 com objetivo de obtenção de MnO_2 eletrolítico⁷⁸, foram controlados alguns parâmetros, como temperatura em torno de 90°C , que favorecem a eletrodeposição do metal e densidade de forma a depositar o MnO_2 no anodo.

Industrialmente, o dióxido de manganês gamma, que é próprio para pilha, pode ser anodicamente depositado de uma solução aquosa.

As reações do processo são:



Normalmente as condições de operação para a redução eletrolítica do γMnO_2 são^{53,78}:

Catodo: grafite

Anodo: grafite

Densidade de corrente anódica: 5-30 mA/cm²

Temperatura : 75-98°C

Tensão da célula: 4- 4,2 V

Normalmente a eficiência de corrente deve ser tão alta quanto 90-95%. Nos processos industriais, a deposição do dióxido de manganês é contínua até o depósito ter aproximadamente 2,5 cm de espessura antes de ser retirado do eletrodo.

Já que o anodo de grafite é consumido durante a redução eletrolítica, outros materiais podem ser empregados como anodo, como titânio, dióxido de chumbo e chumbo.

Durante os ensaios, notou-se que os depósitos observados em sua maioria, eram escuros, extremamente aderidos ao anodo e uniformes, na forma de placas finas e não puderam ser removidos. A Figura 59 mostra o detalhe do depósito observado em microscópio de varredura. A análise por EDS mostra que Mn está presente em maior quantidade, bem como oxigênio.

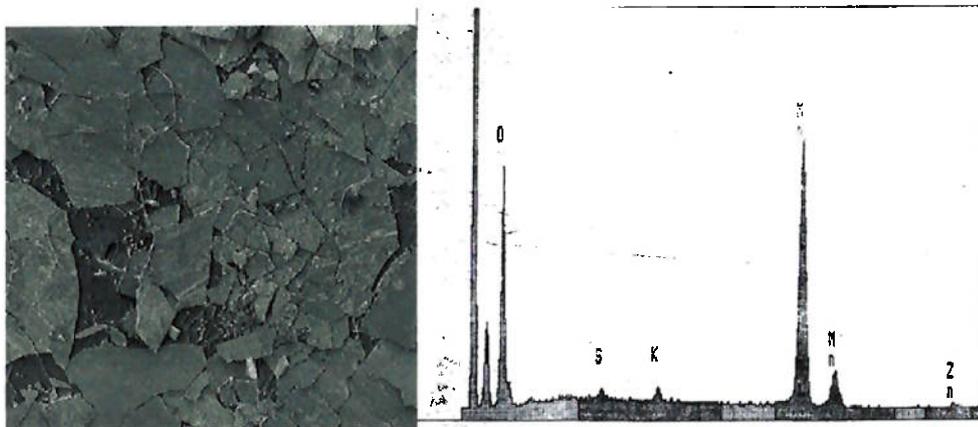


Figura 59. Microscopia de varredura auxiliada por EDS. Aumento de 40 X do depósito no anodo de Pb, obtido no ensaio de redução eletrolítica das soluções de pilha alcalina da 2ª etapa de lixiviação. Ensaio 4ELPA-2.

Como investigado por Paul⁵³, as concentrações de manganês, ácido sulfúrico, impurezas no eletrólito, temperatura, densidade de corrente, material do anodo e a preparação da superfície do anodo, são parâmetros importantes na redução eletrolítica do MnO_2 . A concentração de ácido sulfúrico traz maior efeito na composição química do MnO_2 e na morfologia do depósito. Temperaturas abaixo de $88^\circ C$ produzem depósitos no anodo que são frágeis e aderem pouco à superfície do eletrodo. Anodos de grafite normalmente são mais tolerantes às condições adversas do eletrólito; entretanto, a remoção de MnO_2 torna-se difícil, pois o grafite quebra-se facilmente.

4.7 Ensaios de lixiviação a relação sólido/líquido menor

4.7.1 Pilha alcalina

Nota-se que a porcentagem de extração mássica manteve-se baixa, como mostrada na Figura 60. O pH, entretanto passou de 0,9 a 5,9 para tempos de até 6 horas de ensaio.

O aumento de pH rápido deve-se à pequena quantidade de ácido livre na solução durante o ensaio, devido à relação sólido/líquido baixa, que possibilitava a extração do Zn, entretanto, nos primeiros 15 minutos. A partir deste tempo, o pH aumentou rapidamente, para 2,0 e continuou subindo até valor de 5,9, o que evitou a dissolução de mais Zn da amostra, pois a solução manteve-se numa faixa de pH onde o ZnO mantém-se mais estável, ao invés de íons Zn^{++} , portanto a eficiência de extração foi baixa.

O difratograma da Figura 61 mostra a comparação entre o difratograma da fração fina antes e depois da lixiviação. Comparando-se os dois difratogramas, nota-se que nem todo o ZnO é dissolvido, e parte do Mn_2O_3 solubiliza-se, totalizando em torno de 15% de extração mássica apenas.

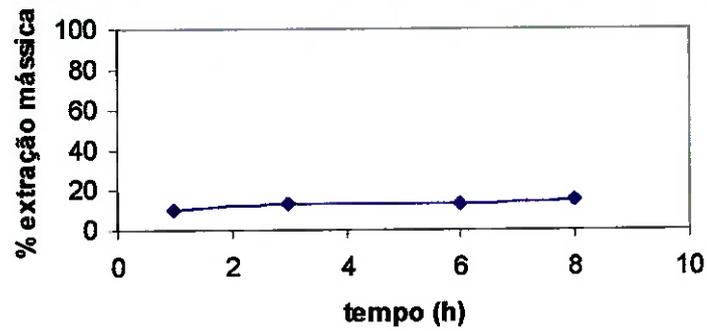


Figura 60 . Efeito do tempo na % extração mássica na lixiviação ácida da fração fina de pilha alcalina à relação sólido/líquido 1/7.

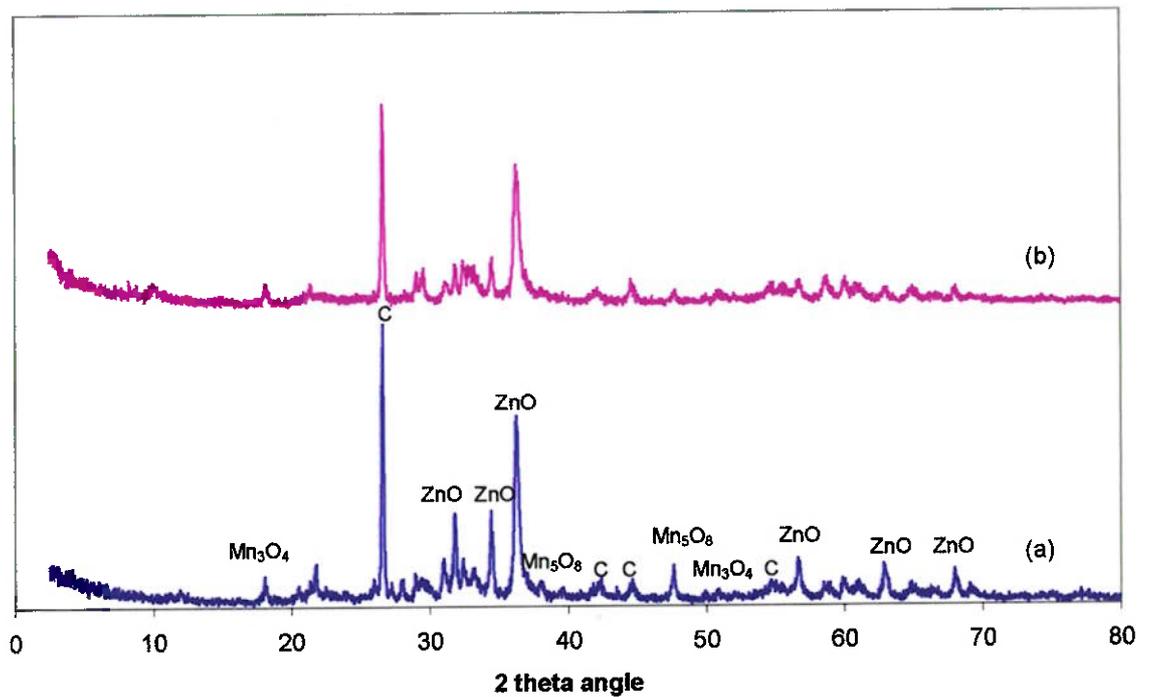


Figura 61. Espectro de difração de raios-X. (a) antes da lixiviação; (b) depois da lixiviação- resíduo do ensaio LPA-8.

4.7.2 Pilha zinco-carbono

Nota-se que a porcentagem de extração mássica manteve-se baixa, como mostrada na Figura 62. O pH entretanto passou de 0,9 a 6,0 para tempos de até 8 horas, em comportamento similar ao observado para a pilha alcalina.

O difratograma da Figura 63 mostra a comparação entre o difratograma da fração fina antes e depois da lixiviação. Comparando-se os dois difratogramas, nota-se que boa parte dos compostos de Zn dissolvidos são os cloretos de zinco e complexos de Zn e Mn.

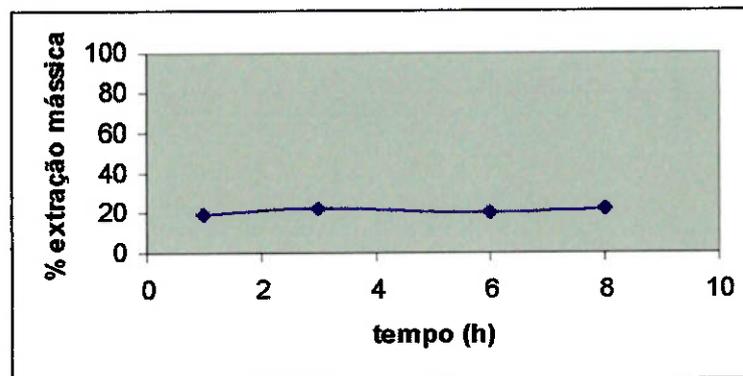


Figura 62. Efeito do tempo na % extração mássica na lixiviação ácida da fração fina de pilha Zn-C à relação sólido/líquido 1/7.

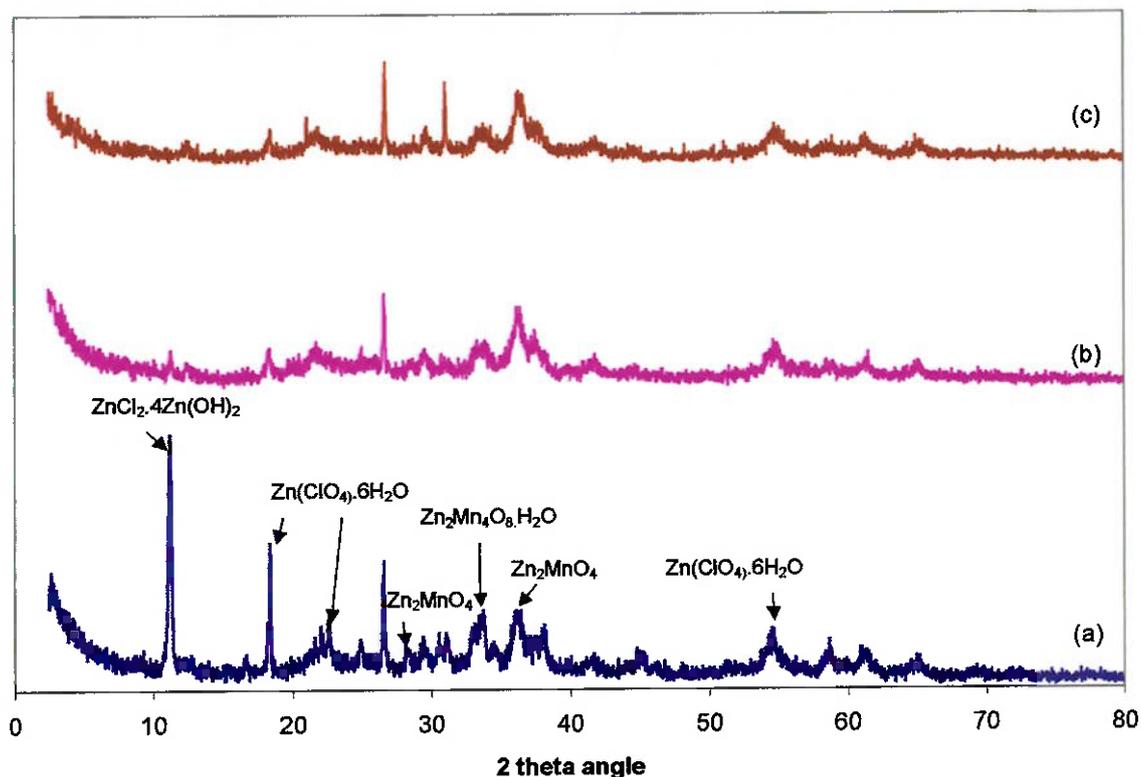


Figura 63. Espectro de difração de raios-X. (a) antes da lixiviação; (b) após lixiviação- resíduo do ensaio Ips1; (c) após lixiviação- resíduo do ensaio Ips6.

Para os ensaios de redução eletrolítica das soluções, realizado para as soluções de pilhas alcalinas apenas, empregou-se densidades de corrente de 88 e 100 A/m^2 . A eficiência de corrente manteve-se em valores baixos (26,19 e 3,03 %) e 43,73 e 4,94%, catódica e anódica, respectivamente, para as respectivas densidades de corrente. Mesmo assim os depósitos observados eram brilhantes e análise por difração de raios-X mostrou a presença de Zn como principal elemento, como observado na Figura 64.

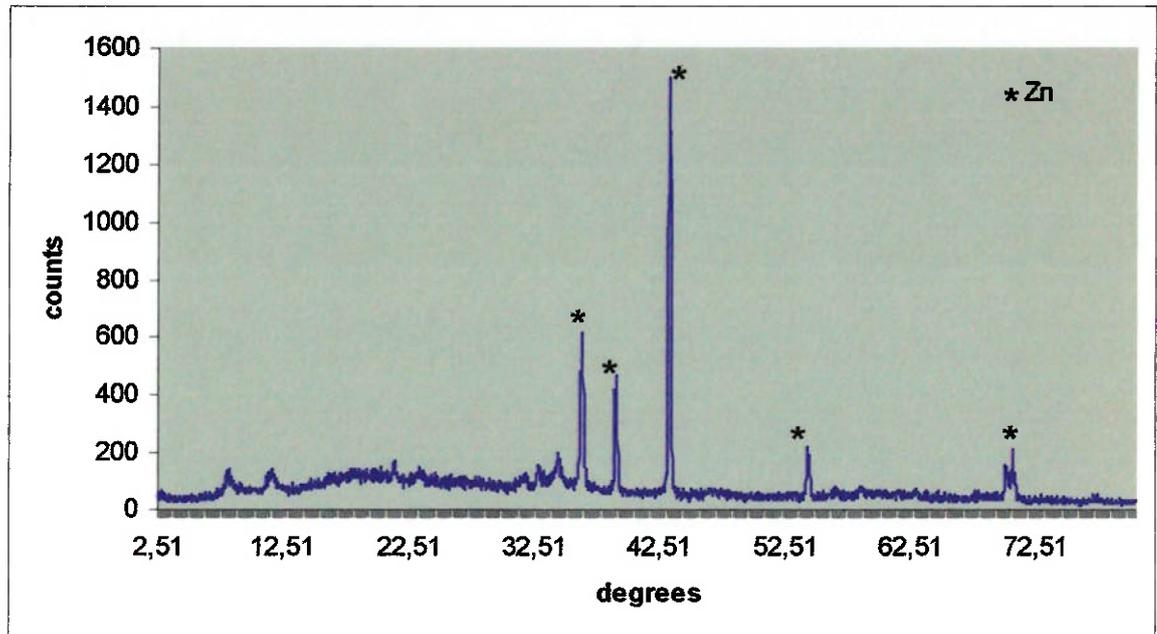


Figura 64. Difratoograma de raios-X do depósito de Zn no alumínio para ensaios à relação sólido/líquido maior. Ensaio B.

5 CONCLUSÕES

Algumas conclusões podem ser apresentadas com a análise dos resultados das diversas etapas do trabalho:

1. Metais tóxicos, como Hg, Cd e Pb são detectados nas amostras dos dois tipos de pilhas.
2. Na pilha zinco-carbono, o zinco está presente na forma de diversos compostos e combinados com o manganês, como $Zn(ClO_4) \cdot 6H_2O$ (clorato de zinco hidratado), $ZnMnO_3$ (óxido de zinco e manganês IV), $Zn_2Mn_4O_8 \cdot H_2O$ (manganato de zinco), $ZnOHCl$ (cloreto hidróxido de zinco), $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ (hidróxido de cloreto e zinco), Zn_2MnO_4 (óxido de zinco e manganês IV), enquanto para a pilha alcalina encontra-se na forma de ZnO (óxido de zinco).
3. Fe está presente nas amostras de ambos tipos de pilhas; K apenas na amostra de pilha alcalina, enquanto N e Cl são identificados na amostra de pilha Zn-C. Como principais constituintes da fração fina de ambos os tipos de pilhas encontra-se Zn e Mn. Grafite/C também é encontrado na fração fina dos dois tipos de pilhas.
4. Na pilha Zn-C, Mn está presente na forma de vários compostos complexos de Mn e Zn, $Mn(O,OH)_2$ e Mn_2O_3 ; na pilha alcalina Mn na forma de óxidos de Mn de vários estados de valência, como MnO_2 , Mn_3O_4 , Mn_5O_8 , Mn_2O_3 e $Mn(O,OH)_2$.
5. O material solúvel presente na amostra de pilha Zn-C é constituído de Zn, Mn, Cl, nitrogênio e cloretos. No caso da pilha alcalina, o material solúvel encontrado na amostra é o KO_2 (superóxido de potássio) e K_2O .
6. Para a primeira etapa de lixiviação das frações finas (-65#) de ambas as pilhas, observa-se que a porcentagem de extração de Zn aumenta gradualmente com o aumento da concentração de ácido sulfúrico. Entretanto,

é possível lixiviar o zinco em concentrações diluídas de ácido, já que os compostos de zinco nas amostras, tanto da pilha alcalina, como Zn-C, são prontamente solúveis em ácido sulfúrico, portanto ácidos concentrados são desnecessários para dissolver zinco ou compostos de zinco.

7. Aumentando-se a temperatura desde ambiente até 70°C, o ataque ácido da amostra também é aumentado, sendo que aumento maior que este valor máximo não possui efeito significativo na extração de zinco, para os dois tipos de pilhas.
8. A condição de trabalho ótima para dissolução do Zn escolhida para a 1ª etapa de lixiviação das amostras de pilha alcalina, empregando-se as amostras após lavagem com água é de: T=70°C; Rel. sólido/líquido=1/60; t= 4 h; Conc. H₂SO₄=0,13 M. Nesta condição, todo o Zn é lixiviado e também Mn, certificando-se de que compostos de Mn(III) e (IV) estão presentes na fração fina da amostra.
9. A condição de trabalho ótima escolhida para a 1ª etapa de lixiviação da pilha zinco-carbono, empregando-se as amostras como recebidas <0,208 mm (-65#) foi: T= 70°C; Rel. sólido/líquido=1/60; t= 3 h; Conc. H₂SO₄= 0,13 M. Da mesma forma observada para o caso da pilha alcalina, não há extração seletiva do zinco na 1ª etapa de lixiviação da pilha Zn-C., sendo que Mn também é lixiviado.
10. Para concentrações elevadas de ácido sulfúrico, ocorre solubilização tanto do manganês, quanto do zinco e em maiores proporções do Fe e Pb.
11. A lixiviação do resíduo com ácido sulfúrico e um agente redutor como o H₂O₂ é necessária para aumentar a eficiência de extração do Mn remanescente no resíduo da 1ª etapa de lixiviação de ambas as pilhas, tornando o processo muito mais rápido. Usando-se o agente redutor H₂O₂ na lixiviação do resíduo da pilha alcalina, em quantidade estequiométrica, a extração de Mn mostra-se em torno de 40%, entretanto, o uso do mesmo em

- excesso produz resultados mais satisfatórios. O aumento da temperatura favorece a extração de Mn.
12. A purificação da solução para remover Mn da solução lixiviada, mantendo apenas Zn com a adição de agente oxidante, NaOCl, é verificado, precipitando o metal na forma de MnO_2 , para os dois tipos de pilhas, sendo que o aumento da temperatura favorece o processo de oxidação, aumentando desta forma a extração do Mn da solução lixiviada.
 13. A neutralização da solução pode chegar a 3,0, que é suficiente para a precipitação de Fe da solução.
 14. A recuperação do zinco das soluções lixiviadas e purificadas, tanto para as pilhas alcalinas quanto as zinco-carbono é verificada.
 15. Para soluções purificadas oriundas da 1ª etapa de lixiviação de pilha alcalina, observa-se que a qualidade dos depósitos de Zn observada nos ensaios é uniforme.
 16. Zn é produzido no catodo e MnO_2 no anodo das soluções da 1ª etapa de lixiviação para pilha alcalina e zinco-carbono. O depósito de Zn possui superfície uniforme e de fácil remoção. O MnO_2 por sua vez, é formado no anodo e também no fundo da célula eletrolítica.
 17. Para o caso da eletrodeposição simultânea na pilha alcalina, a eficiência de corrente catódica decresce a partir de $120 A/m^2$ e a densidade de corrente anódica a partir de $40 A/m^2$.
 18. No caso de soluções da 1ª etapa de lixiviação de pilhas alcalinas, a eficiência de corrente catódica manteve-se em torno de 80% para densidades de corrente até $120 A/m^2$ e a eficiência de corrente anódica em torno de 86% para densidades de corrente de $40 A/m^2$. Já para a pilha zinco-carbono, as eficiências de corrente mantiveram-se baixas, sendo de 35-40% e 62% catódica e anódica, respectivamente.

19. O máximo valor de eficiência catódica, para o caso das soluções de pilha zinco-carbono purificadas da 1ª etapa observada foi de 65% para valor de densidade de corrente catódica de 200 A/m^2 .

LISTA DE REFERÊNCIAS

- 1 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Norma NBR 10004: Resíduos Sólidos. **Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial**. S. Paulo, set. 1987. 63 p.
- 2 FERREIRA, A. **A Questão dos resíduos Sólidos urbanos: um projeto institucional da Unesp**. São Paulo, FUNDUNESP, 1994. 74p.
- 3 IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. Disponível em <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em jan. 2002.
- 4 LIMPURB. EMPRESA DE LIMPEZA URBANA DE SÃO PAULO. Disponível em <http://www.prodiam.sp.gov.br/limpurb/probsol/caracres42.htm>. Acesso em set. 2002.
- 5 MANAHAN, S.E. **Environmental Chemistry**. Boca Raton, CRC Press, 1994. Cap.18, p. 527-618: Nature sources of hazardous waste.
- 6 ENGH, T.A. **Principles of metals refining**. New York, Oxford University Press, 1992. Cap 10, p. 399-405: Refining and recycling metallurgy in the future.
- 7 PATTERSON, J.W. **Metals Speciation, separation and recovery**. Michigan, Lewis Publishers, 1987.
- 8 ANUÁRIO ESTATÍSTICO 1994- ABAL (1994) apud TENÓRIO, J. A. S. Aspectos fundamentais e tecnológicos do processo de reciclagem de latas de

- alumínio. São Paulo, 1996. 116 p. Tese (Livre Docência)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 9 SHAMSUDDIN, M. Metal recovery from scrap and waste. **Journal of Metals**. n. 2. , p. 24-31, 1986.
- 10 PRENGAMAN, R.D. Recovering lead from batteries. **Journal of Metals**. V.47, p.31-33, 1995.
- 11 MANTOVANI. M.C. **Caracterização de poeiras geradas em fornos elétricos a arco e seu estudo quando aglomeradas na forma de pelotas auto-redutoras**. São Paulo, 1998. 165 p. Tese (doutorado) -Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 12 CÉ, S. J. Mercado de zinco (interno e externo). Tendências. In: SEMINÁRIO DE ZINCO E SUAS APLICAÇÕES. S. Paulo, 2000. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2000. p. 54-91.
- 13 FREITAS, R. S. Pilhas. [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por: robson@abinee.org.br em 26 de ago. 2002.
- 14 MILLER, C. Household batteries. **Waste Age**, v.25, n. 4, p. 275-6, 1994.
- 15 MEADOR, W.R. The Pecos Project. **Journal of Power Sources**, 57 p.37-40, 1995.

-
- 16 HURD, D. J.; MUCHNICK, D. M.; SCHEDLER, M. F.; MELE, T. Recycling of consumer dry cell batteries. **Pollution technology review**, n.213, 1993.
- 17 LINDQVIST, O. Environmental impact of mercury and other heavy metals. **Journal of Power Sources**, n.57, p.3-7, 1995.
- 18 PANERO, S. et al. Impact of household batteries in landfills. **Journal of Power Sources**, n.57, p.3-7, 1995.
- 19 BRASIL, Resolução nº 257, de 30 de junho de 1999. CONAMA. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em <http://www.mm.gov.br/port/conama/res/res99/res25799.html>. Acesso em 02.jul.2001.
- 20 RECYCLING OBSCURE MATERIALS. Disponível em <http://www.obviously.com/recycle/guides/hard.html>. Acesso em 05 de out.1998.
- 21 DURACELL. Batteries in household waste. Disponível em http://www.duracell.com/print/.print.cgi?page=/our_company/environmental/household.html. Acesso em jan. 2000.
- 22 PANASONIC. Battery disposal guidelines. Disponível em <http://www.panasonic.com/industrial-oem/battery/battery-oem/enviro/enviro.htm>. Acesso em jan. 2000.

-
- 23 LYMAN, J. W.; PALMER, G. R. Hydrometallurgical treatment of nickel-metal hydride battery electrodes. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, 3., 1995. **Proceedings**. Peterson, The Minerals, Metals & Society, 1995, p. 131-141.
- 24 YOSHIDA, T.; ONO, H.; SHIRAI, R. Recycling of used Ni-MH rechargeable batteries. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, 3., 1995. **Proceedings**. Point Clear: The Minerals, Metals & Materials Society, 1995. v. 1, p.145-52.
- 25 HANEWALD, R. H.; MUNSON, W.A. ; SHWEYER, D.L. Processing EAF dusts and other nickel-chromium waste materials pyrometallurgically at INMETCO. Littleton. **Minerals & Metallurgical Processing**, 1992, p. 169-73.
- 26 FRÖHLIC, S.; SEWING, D. The BATENUS process for recycling mixed battery waste. **Journal of Power Sources**, v.57, p. 27-30, 1995.
- 27 DIAZ, G. ANDREWS,D. Placid- a clean process for recycling lead from batteries. **Journal of Metals**, v.48, n.1, Jan. 1996. /Resumo/
- 28 NGUYEN, T. T. **Process for the simultaneous recovery of manganese dioxide and zinc**. US 4,992,149. July 16, 1990.[Resumo obtido através da base de dados METADEX número de acesso 91-430163].

-
- 29 HYDROMETAL, DUCATI, U. **Hydrometallurgical method for recovering metal materials from spent lead-acid storage batteries.** US 4.460.442. 2 Sept. 1981. [Resumo obtido através da base de dados METADEX número de acesso 85-420262].
- 30 BARTOLOZZI, M. The recovery of metals from spent alkaline-manganese batteries: a review of patent literature. **Resources, conservation and recycling.** v. 4 p. 233-40, 1990.
- 31 BARTOLOZZI, M.; et al. Recovery of zinc and manganese from spent batteries. **Journal of Power Sources.** v. 48, p. 389-92, 1994.
- 32 RABAH, M. A.; BARAKAT, M. A.; MAHROUS, Y. S. Recovering metals values hydrometallurgically from spent dry battery cells. **Journal of Metals,** v.51, n.12, p. 41-3, 1999.
- 33 RABAH, M.A.; EL-SAYED, A.S. Recovery of zinc and some of its valuable salts from secondary resources and wastes. **Hydrometallurgy,** v. 37, p. 23-32, 1995.
- 34 SPAHRBIER, D. Modern primary batteries. In: KIEHNE, H.A. Portable batteries. Hannover, Expert/Verlag, 1988. p.12-25.
- 35 BEYKE, C.J. Household battery recycling in the United States: an overview. In: EPD CONGRESS –EXTRACTION AND PROCESSING DIVISION, 1995.

-
- Proceedings.** Las Vegas, U.S.A, 1995. Las Vegas, The Minerals, Metals & Society, 1995, p. 491-502.
- 36 LEVY, S.C. **Battery hazards and accident prevention.** New York, Plenum Press, 1994. Part III, p.135-55: Aqueous electrolyte batteries.
- 37 LINDEN, D. **Handbook of batteries and fuel cells.** New York, McGrawHill, 1984.
- 38 ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. New York, E.U.A., VCH Publishers, 1990. v. A3 p. 352-61.
- 39 ADAMS, A. P.; AMOS JR., C.K. Batteries. In: LUND, H.F. **THE MC-GRAW-HILL RECYCLING HANDBOOK.** New York. McGraw-Hill Inc., p. 19.1-19.32, 1993.
- 40 GILCHRIST, J.D. **Extraction metallurgy.** 3.ed. Pergamon Press, Oxford. U.K., 1989.
- 41 MAGALHÃES FILHO, W. Tratamento de concentrados sulfetados de Zn. In: **SEMINÁRIO DE ZINCO E SUAS APLICAÇÕES.** S. Paulo, 2000. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2000. p. 20-34.
- 42 LIDDEL, D.M. **Handbook of non-ferrous metallurgy.** New York, Mc Graw Hill Book Company, Inc., 1926. Cap. 32: The electrolytic zinc process.
- 43 MORGAN, S.W.K. **Zinc and its alloys and compounds.** West Sussex, Ellis Horwood Limited, 1985. p. 109.

-
- 44 GILL, C.B. **Non-ferrous extractive metallurgy**. New York, John Wiley & Sons, 1980. Cap. 4, p. 257- 294: Reactive metals, hydrometallurgical treatments.
- 45 VAN ARSDALE, G.D. **Hydrometallurgy of base metals**. New York, Mc. Graw-Hill Book Company, 1953. p. 108-113.
- 46 UHLIG, H.H. **The Corrosion handbook**. New York, John Wiley & Sons, Inc, 1969. p. 1134.
- 47 SEVRYUKOV, N.; KUZMIN, B.; CHELISHCHEV, Y. **General Metallurgy**. Moscow, Peace Publishers. s/d. Cap. 10: The metallurgy of zinc. p. 288-343.
- 48 JACKSON, E. **Hydrometallurgical extraction and reclamation**. West Sussex, Ellis Horwood Ld, 1986. p. 175- 177.
- 49 TOON, S. Manganese- active batteries attract producers. **Industrial minerals**. V. 214, p. 19-35, 1985.
- 50 ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO 2001. Brasília. Departamento Nacional de Pesquisa Mineral- DNPM, 2001.
- 51 REIDIES, A.H. Manganese compounds. In: **Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry**. 5th ed. New York, VCH Publishers, 1990. p. 123-127.
- 52 LIANG, C. C. Manganese. In: **BARD, A.J. ENCYCLOPEDIA OF ELECTROCHEMISTRY OF THE ELEMENTS**. New York. Marcel Dekker Inc., v.1.p. 349-98.s.d.
- 53 PAUL, R.L.; CARTWRIGHT, A. The electrodeposition of manganese dioxide: theory and practice. In: **INTERNATIONAL CONFERENCE ON MINERAL**

- SCIENCE AND TECHNOLOGY. Randburg, South Africa, 1985.
Proceedings: Randburg: Council for Mineral Technology, 1985. p. 453-61.
- 54 TAKAHASHI, K. Production of electrolytic manganese dioxide in Japan.
Journal of Metals, Jan. 1970.
- 55 DE OLIVEIRA, D.C. **Reciclagem de pilhas**. São Paulo, 2002. 150p. Dissertação (mestrado) -Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.
- 56 HAYES, P. **Process selection in extractive metallurgy**. Brisbane, Hayes Publishing Co., 1985. Cap.6, p. 183-254: Hidrometallurgy.
- 57 International Centre for Diffraction Data (ICDD). Powder Diffraction File, 1997.
- 58 FONSECA J. C., COELHO, M.C., CARVALHO, F.G. Removal of Cobalt and Manganese from Zinc Sulphate Solutions. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTROMETALLURGICAL PLANT PRACTICE, 20. Quebec, Montreal, 1990. **Proceedings**. Montreal: Pergamon Press, 1990. p. 191-7.
- 59 JACOBSON, C. A. **Encyclopedia of Chemical Reactions**. New York, N.Y.: Reinhold Publishing Corporation, 1959, p. 514-7.
- 60 MILLS, K. Aluminum alloys. In: METALS HANDBOOK. 9. ed. Ohio, American Society for Metals, v.9. p. 351-60, 1985.
- 61 Di MARTINI, C. Lead and lead alloys. In: METALS HANDBOOK. 9. ed. Ohio, American Society for Metals, v.9. p. 415-17, 1985.

-
- 62 STEINER, L.; MIAOLING, X.; HARTLAND, S. Application of solvent extraction in metal recovery from waste batteries. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HYDROMETALLURGY, 1, Beijing, China, 1988. **Proceedings**. Beijing, International Academic Publishers, 1988. p. 399-403.
- 63 FALK, S. U.; SALKIND, A.J. **Alkaline storage batteries**. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1969. 671 p.
- 64 CAHOON, N. C.; HOLLAND. The alkaline manganese dioxide:zinc system. In: HEISE, G.W.; CAHOON, N.C. **The primary battery**. New York, John Wiley & Sons, 1970. p. 239-53.
- 65 NANJO, M.; TAKENAKA, S. Fundamentals studies of municipal waste treatments and utilization (IV). Alkaline-manganese batteries as new zinc and manganese resources. **Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy**. v. 41, n.1, p. 45-58, 1985.
- 66 VOLV'NOV, I.I. **Peroxides, superoxides and ozonides of alkali and alkaline earth metals**. New York, Plenum Press, 1966.
- 67 PARKES, G.D. **Mellor's modern inorganic chemistry**. John Wiley and Sons, 1967. Cap 38, p. 887-98: The manganese group.
- 68 VOGEL, A. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. São Paulo, Mestre Jou, 1981.
- 69 LUPI, C., PILONE, D., CAVALLINI, M. Hydrometallurgical processing of EAF Steelmaking fumes. In: SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON EXTRACTION AND PROCESSING FOR THE TREATMENT AND

- MINIMIZATION OF WASTES. 2., Arizona, 1996. **Proceedings**. The Minerals, Metals and Materials Society, 1996 p. 711-17.
- 70 KIRK-OTHMER Encyclopedia of chemical technology. 4 ed. New York, John Wiley & Sons, 1995, p. 850. v.25.
- 71 PERRY, D.L.; PHILLIPS, S.L. ed. **Handbook of inorganic compounds**. Boca Raton, CRC Press, 1995.
- 72 DURRANT, P.J.; DURRANT, B. **Introduction to advanced inorganic chemistry**. London, William Clowes and Sons Ltd, 1962. p. 1011-1015.
- 73 De ZOUBOV, POURBAIX, M. Zinc. In: POURBAIX, M. **ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS**. Houston. National Association of Corrosion Engineers, p. 406-13.
- 74 RAWCLIFFE, C.T.; RAWSON, D.H. **Principles of Inorganic and theoretical chemistry**. London, Heinemann Educational Books, 1974. Cap.18, p. 346-426: The transition metals.
- 75 FARNSWORTH, M.; KLINE, C.H. zinc chemicals. London, Charles H. Kline and Co, Inc, 1973. p.69.
- 76 MOUSSARD, A.; BRENET, J.; JOLAS, F.; POURBAIX, M.; VAN MUYLDER, J. Manganese. In: POURBAIX, M. **ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS**. Houston. National Association of Corrosion Engineers, p. 286-93.

- 77 REMY, H. *Treatise on inorganic chemistry*. New York. Elsevier Publishing Company, 1956. Cap 6, p. 206-41: Seventh group of the periodic system: manganese group.
- 78 MORGAN, S.W.K. *Zinc and its alloys and compounds*. West Sussex, Ellis Horwood Limited, 1985. Cap. 6: The electrolytic process.
- 79 BINSFIELD, M.C.; PESIC, B.; STORHOK, V.C. Recovery of zinc and manganese from Bunker Hill water treatment plant sludge: Part II-electrowinning process development . In: SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON EXTRACTION AND PROCESSING FOR THE TREATMENT AND MINIMIZATION OF WASTES. 2, Arizona, 1996. *Proceedings*. The Minerals, Metals and Materials Society, 1996 p. 719-29.
- 80 GUANG-GUI, M.; ZHU-QIAN, Z. New techniques for the simultaneous leaching of Zn concentrate and soft Mn ore and the simultaneous electrolysis of Zn-MnO₂. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON EXTRACTIVE METALLURGY OF ZINC, Zinc'85. Tokyo, 1985. *Proceedings*. Tokyo: The Mining and Metallurgical Institute of Japan, 1985 p. 855-869.
- 81 RODRIGUES, J.M.S. The production of particulate manganese dioxide during zinc electrowinning. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTROMETALLURGICAL PLANT PRACTICE-20th ANNUAL HYDROMETALLURGICAL MEETING, 1990. Quebec, Montreal, 1990. *Proceedings*. Montreal: Pergamon Press, 1990. p. 199-220.
- 82 SABA, A .E. ELSHERIEF, A .E. Continuous electrowinning of zinc. *Hydrometallurgy*, n. 54, p. 91-106, 2000.

-
- 83 PANDE, A. M.; GUPTA, K.N.; ALTEKAR, V.A . Single cell extraction of zinc and manganese dioxide from zinc sulphide concentrate and manganese ores. **Hydrometallurgy**, v. 9, p. 57-68, 1982.
- 84 VERBAN, B.; MULLINDER, B. The simultaneous electrowinning of manganese dioxide and zinc from purified neutral zinc sulphate at high current efficiencies. **Hydrometallurgy**, v. 7, p. 339-52, 1981.
- 85 VAN ARSDALE, G.D. **Hydrometallurgy of base metals**. New York, Mc. Graw-Hill Book Company, 1953. p. 108-113.
- 86 KRAUSS, C. J. Effects of minor elements on the production of electrolytic zinc from zinc sulphide concentrates. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON EXTRACTIVE METALLURGY OF ZINC. Zinc'85, Tokyo, 1985. **Proceedings**. The Mining and Metallurgical Institute of Japan, 1985. p. 467-81.
- 87 BRODD, R. J.; LEGER, V. E. Zinc. In: BARD, A.J. **Encyclopedia of electrochemistry of the elements**. Austin, Marcel Dekker, s/d. p. 1- 61.
- 88 O'KEEFE, T. J. Introduction to electrometallurgy principles. In: FINE, H.A. **Extractive metallurgy-laboratory exercises**. Warrendale, The Metallurgical Society of AIME, 1982. p.159-165.
- 89 GORDON, A. R.; PICKERING, R.W. Improved leaching technologies in the electrolytic zinc industry. **Metallurgical Transactions**. V.6B, 1975. p. 43-53, mar 1975.

-
- 90 DENNIS, W.H. Extractive metallurgy-principles and applications. London, Sir Isaac Pitman & Sons Ltd, 1965. p. 273-79.
- 91 SEVRYUKOV, N.; KUZMIN, B.; CHELISHCHEV, Y. General Metallurgy. Moscow, Peace Publishers. s/d. Cap. 10: The metallurgy of zinc. p. 288-343.
- 92 BRODD, R. J.; LEGER, V. E. Zinc. In: BARD, A.J. **Encyclopedia of electrochemistry of the elements**. Austin, Marcel Dekker, s/d. p. 1- 61.