



Instituto Politécnico de Portalegre  
Escola Superior de Tecnologia e Gestão



**Departamento de Tecnologia e Design**

Mestrado em Tecnologias de Valorização Ambiental e Produção de Energia

Dissertação de Mestrado

**Desenvolvimento de Processos de Valorização de Baterias  
Domésticas Esgotadas**

**Apresentado por**

Marina Nunes Morais

**Orientador**

Professor Doutor Paulo Sérgio Duque de Brito

Junho 2013



## **AGRADECIMENTOS**

Quero agradecer ao meu orientador, o Professor Doutor Paulo Sérgio Duque de Brito, por se ter disponibilizado para me orientar neste projecto, por me aconselhar quando surgiram dúvidas, por estar sempre disponível quando precisava e por todas as palavras de apoio e incentivo nos momentos mais baixos.

Quero agradecer também aos responsáveis e colaboradores do Laboratório de Química por toda a ajuda e disponibilidade prestada.

Um especial agradecimento aos meus pais José Francisco Morais Damião Folgado e Antónia Maria Salvado Nunes Folgado, ao meu irmão Fábio José Nunes Morais e a toda a minha família pela ajuda que me deram a todos os níveis. Sem o trabalho e incentivo deles, este projecto não teria sido possível.

Um agradecimento a todos meus amigos e colegas, especialmente Vanessa Santos, Andreia Laranjeira, João Pinheiro, Fábio Dionísio, Ricardo Bernardino, Joana Vicente, Ana Roxo, Catarina Beirão, Paulo Duarte e Ana Carvalho pois foram aqueles me acompanharam no meu percurso académico e estiveram sempre lá.

Quero agradecer também á equipa da GERENERGIA, Lda. por toda a flexibilidade disponibilizada, sem a sua ajuda teria sido difícil.

Por último, mas não menos importante, um agradecimento especial ao meu namorado Daniel Filipe Tomé Martinho pela força, paciência e apoio sem o qual teria sido muito difícil a realização deste projecto.

## **RESUMO**

Este trabalho tem como objectivo desenvolver e otimizar uma via hidro-electrometalúrgica que possa constituir uma alternativa ao tratamento de baterias de Zn-Mn. Pretende-se contribuir para desenvolvimento de um processo hidrometalúrgico estudando a electrodeposição metálica de lixívia resultantes da dissolução de baterias de Zn-Mn. Pretende-se também otimizar o processo de electrodeposição pela utilização de aditivos que melhorem as propriedades anti-corrosivas dos depósitos.

Inicialmente foi feito um levantamento bibliográfico sobre processos hidrometalúrgicos de tratamento e dos processos de electrólise.

Seguidamente foram realizados ensaios de deposição metálica de lixívia contendo iões Zn e Mn, em lixívia base e na presença de aditivos. Os ensaios foram realizados em diferentes condições, sendo elas a temperatura, corrente e tempo. Depois dos ensaios realizados foi feita uma análise á composição dos depósitos fazendo análises XRF.

Para se determinar as propriedades anti-corrosivas dos depósitos obtidos na electrodeposição, realizam-se ensaios de Resistência de Polarização Linear, para se obter a velocidade de corrosão dos depósitos.

Este estudo foi realizado no Laboratório de Química da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Portalegre.

Palavras-chave: Electrodeposição, pilhas zinco-manganês, corrosão

## **ABSTRACT**

This project aimed to develop and optimize a electrometallurgy-hydro route that can be an alternative to treatment of Zn-Mn batteries. It was intended to contribute to developing a hydrometallurgical process studying the metal electrodeposition of lyes from the dissolution of Mn-Zn batteries. We also intended optimize the electrodeposition process through the use of additives that improve anti-corrosive properties of the deposits.

Initially it was done a literature about hydrometallurgical processes of treatment and electrolysis processes.

Then assays were carried out for metal deposition of leaches containing ions of Zn and Mn in base lye and in the presence of additives. The assays were carried out at different conditions as temperature, current and time. After the assays we analyzed the composition of deposits through XRF analyzes.

To determine the anti-corrosive properties of the deposits obtained in the electrodeposition was carried out tests Linear Polarization Resistance to obtain the corrosion rate of deposits.

This study was realized at Laboratory of Chemistry at Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Portalegre.

Key-words: electrodeposition, zinc-manganese batteries, corrosion

## ÍNDICE

1.	Introdução .....	1
1.1.	Caracterização do Resíduo .....	2
1.1.1.	Células Galvânicas .....	2
1.1.2.	Toxicidade das pilhas.....	9
1.1.3.	Recolha de pilhas.....	10
1.2.	Processos de tratamento de pilhas .....	12
1.2.1.	Processo Pirometalúrgico.....	12
1.2.2.	Processo Hidrometalúrgico .....	15
1.3.	Recuperação do Zinco por Electrodeposição .....	19
1.3.1.	Electrodeposição do Zinco .....	20
1.3.2.	Electrodeposição das ligas de Zn.....	21
1.4.	Sinopse .....	21
2.	Parte Experimental.....	23
2.1.	Ensaio de Electrodeposição .....	23
2.1.1.	Materiais .....	24
2.1.2.	Equipamentos .....	24
2.1.3.	Procedimento .....	26
2.2.	Ensaio de corrosão.....	27
3.	resultados e discussão.....	29
3.1.	Lixívia base .....	29
3.1.1.	Electrodeposição .....	29
3.1.2.	Polarização .....	31
3.2.	Lixívia com aditivos de condensados de miscanthus .....	33
3.2.1.	Electrodeposição .....	33
3.2.2.	Polarização .....	37
4.	Conclusões.....	38
5.	Bibliografia .....	39

## INDICE FIGURAS

Figura 1 - Bateria Chumbo-Ácido .....	3
Figura 2 - Célula de Combustível.....	4
<b>Figura 3 - Pilha de volta</b> .....	<b>5</b>
Figura 4 - Célula Zinco-Carbono "Leclanchê" .....	6
Figura 5- Célula Alcalina de Zn-Mn .....	7
Figura 6 - Estrutura de uma bateria de íão-Lítio.....	8
Figura 7 - Resíduos de Pilhas.....	11
Figura 8 - Processo pirometalúrgico .....	13
Figura 9 - Diagrama de reciclagem de pilhas do sistema Zn-MnO <sub>2</sub> (alcalinas e salinas) e Zn-ar por via pirometalúrgica, pela empresa Batrec.....	14
Figura 10 - Diagrama de reciclagem de P&A por via pirometalúrgica, pela empresa Citron. 15	15
Figura 11 - Processo Hidrometalúrgico.....	16
Figura 12 - Diagrama de reciclagem de P&A do sistema Zn-MnO <sub>2</sub> e pilhas “botão” por via hidrometalúrgica, pela empresa Revatech .....	18
Figura 13 - Electrólise.....	23
Figura 14 -Esquema de funcionamento do Potencióstato .....	25
Figura 15 - Ligação da célula ao potencióstato.....	27
Figura 16 - Potencial do eléctrodo de trabalho em função do tempo de electrodeposição para a Temperatura de 20°C em lixívia base .....	30
Figura 17 – Potencial do eléctrodo de trabalho em função do tempo de electrodeposição para a Temperatura de 40°C em lixívia base .....	31
Figura 18 - Resistência de polarização linear .....	32
Figura 19 - Variação da Resistência de Polarização dos metais de lixívia base, numa solução de NaCl 3% .....	33
Figura 20 - Anel benzénico.....	34
Figura 21 - Potencial do eléctrodo de trabalho em função do tempo de electrodeposição para a Temperatura de 20°C em lixívia base com aditivo .....	36
Figura 22 - Potencial do eléctrodo de trabalho em função do tempo de electrodeposição para a Temperatura de 40°C em lixívia base com aditivo .....	36
Figura 23 - Variação da Resistência de Polarização Linear das amostras de lixívia com aditivos, numa solução de NaCl 3%.....	37

## **INDICE DE TABELAS**

Tabela 1 - Tipos de pilhas primárias e secundárias.....	9
Tabela 2 - Parâmetros da experiência .....	26
Tabela 3- Resumo dos ensaios de electrodeposição com Lixívia base .....	29
Tabela 4 - Resumo dos ensaios de electrodeposição de Lixívia com aditivo.....	35

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da sociedade assenta cada vez mais na maior autonomia dos seus intervenientes, podendo este ser comprovado através da modernização da tecnologia que evolui a um ritmo cada vez mais acentuado.

O enorme crescimento é acompanhado pelas sucessivas agressões ao meio ambiente, pois todas as actividades produzem desperdícios. No entanto, a maior parte dos resíduos provenientes da combustão de produtos não renováveis e da actividade humana, são desperdícios degradados sem qualidade e utilidade que se vão acumulando e formando assim grandes quantidades de resíduos dificilmente recicláveis, ou até mesmo não recicláveis.

Por isso, a melhor opção será reduzir a produção de resíduos, ou então, desenvolver processos para o seu tratamento e valorização.

Um tipo de resíduos de uso geral e que raramente se associa a perigos para o ser humano e para o meio ambiente, são as pilhas usadas. Apesar do seu agradável aspecto, contêm na sua constituição interna metais pesados bastante perigosos em termos de toxicidade. Nos dias de hoje falasse cada vez mais sobre o perigo que constitui este tipo de resíduos e sobre o seu destino final aquando do término da sua vida útil. Grande parte das pilhas usadas são depositadas em aterros sanitários, lixeiras, incineradoras e muitas vão parar a sistemas de compostagem.

No caso da compostagem, a presença dos metais pesados pode impedir a intervenção de microorganismos reduzindo a qualidade do adubo orgânico para a agricultura, e em relação aos aterros sanitários é necessário estabelecer medidas bastante rigorosas para garantir um bom isolamento no sentido de evitar a contaminação das águas subterrâneas.

Atendendo a nossa sociedade cada vez mais às questões ambientais, surgiu finalmente a iniciativa de separar, tratar e valorizar este tipo de resíduo dos restantes resíduos sólidos.

A solução ideal será então proceder à reciclagem e valorização do resíduo, minimizando o impacto ambiental de forma a conseguir reutilizar os materiais noutros fins.

## **1.1. Caracterização do Resíduo**

### **1.1.1. Células Galvânicas**

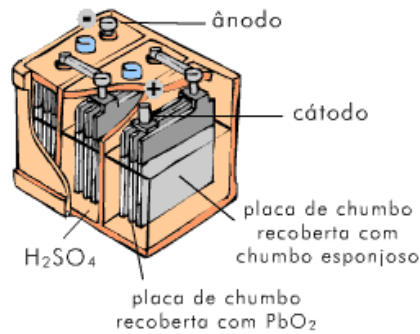
Com a descoberta da electricidade originou-se um esforço na investigação e desenvolvimento, para encontrar formas de produzir energia eléctrica em sistemas de pequena dimensão física, eficientes e com custo mais baixos. As células galvânicas no geral (pilhas, baterias, células de combustível) são um exemplo de sistemas produtores de energia que vão ao encontro das necessidades de uma indústria tecnológica com equipamentos cada vez mais pequenos e portáteis.

As células galvânicas são sistemas capazes de transformar energia química em energia eléctrica com base em reacções electroquímicas. De uma forma genérica, as células galvânicas são constituídas por:

- Eléctrodo positivo – cátodo que recebe electrões do circuito sofrendo uma redução.
- Eléctrodo negativo – ânodo que fornece electrões ao circuito sofrendo uma oxidação.
- Electrólito – solução através da qual se dá a transferência de electrões entre o ânodo e o cátodo.
- Invólucro de plástico ou aço inoxidável.
- Separador de plástico ou cartão.
- Aditivo que serve para cobrir os eléctrodos evitando o seu desgaste com reacções químicas. [12]

Na **figura 1** está apresentado uma representação de uma célula de chumbo-ácido constituída por um conjunto de placas de chumbo e placas de dióxido de chumbo, mergulhadas numa solução de ácido sulfúrico e água. O seu uso mais comum é em veículos.

Dentro da bateria ocorre uma reacção controlada, onde o ácido sulfúrico lentamente corrói as placas de chumbo, originando sulfato de chumbo, água e electrões livres como subproduto. Surgindo assim a electricidade fornecida pela bateria. Quando a bateria é carregada, os electrões são enviados para a sua posição inicial, fazendo com que o sulfato de chumbo e a água se transformem novamente em chumbo e ácido sulfúrico, restituindo a bateria ao seu estado original. [28]



**Figura 1 - Bateria Chumbo-Ácido**

Fonte: <http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/energia/pilhas-baterias-e-energia.php> acessado a 16/7/2013

Em função da forma de funcionamento, características e tamanho, as células podem ser classificadas em três grupos diferentes:

➤ Primárias

São sistemas que admitem apenas uma descarga, ou seja, quando se consomem todos os reagentes envolvidos na reacção, as células são desactivadas por razões de irreversibilidade ou por razões de carácter económico.

➤ Secundárias

São as vulgares pilhas recarregáveis ou acumuladores. O sistema depois de descarregado pode voltar novamente a ser carregado, ou seja, pode admitir de uma fonte exterior a carga eléctrica cedida durante o processo de descarga, ocorrendo assim, a regeneração dos reagentes.

➤ Células de Combustível

Os reagentes designados por combustíveis, são continuamente fornecidos ao dispositivo e os produtos da reacção continuamente removidos. [5]

Na **figura 2** está apresentada uma representação esquemática de uma célula de combustível. Estas células produzem energia a partir da reacção do hidrogénio com o oxigénio do ar, originando apenas água, electricidade e calor como subprodutos. [28]

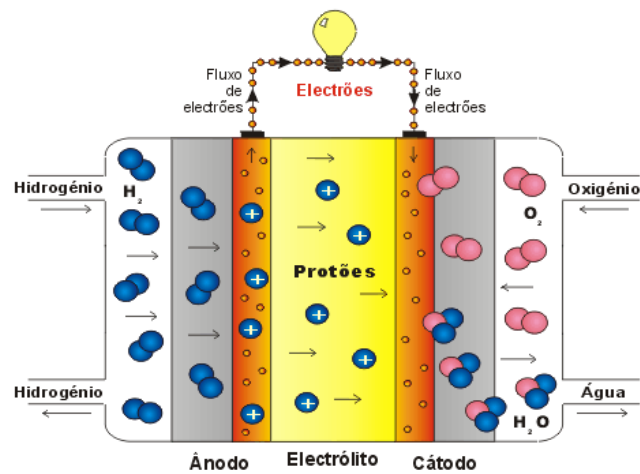


Figura 2 - Célula de Combustível

Fonte: <http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/comofuncionam.html> acedido a 16/7/2013

A pilha de Volta, construída em 1800 pelo físico italiano Alessandro Volta, foi a primeira célula galvânica a ser comercializada. A pilha era constituída por um eléctrodo positivo de prata, ou cobre, e um eléctrodo negativo de zinco, separados por um pano ensopado em água. Baterias com eléctrodos bipolares eram formadas como mostra a **figura 3**. Como resultado da utilização de um oxidante fraco, a água, a tensão da célula em circuito aberto era muito pequena, cerca de 0,4 V. As reacções anódica e catódica eram, respectivamente, as apresentadas a seguir:

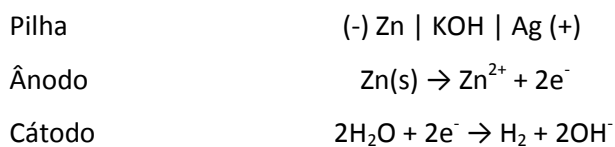




Figura 3 - Pilha de volta

Fonte: <http://conceicaoferreira75.blogspot.pt/2012/02/primeira-bateria-eletrica.html> acessado a 16/7/2013

Assim, têm surgido um conjunto significativo de células, estando representado na **tabela 1** as principais pilhas galvânicas desenvolvidas e comercializadas nos nossos dias.

Nas células primárias, as células de dióxido de zinco-manganês com electrólito salino designadas por células de Leclanchê ou com electrólito alcalino, são as mais populares devido ao seu baixo custo, sendo comercializadas grandes quantidades em diferentes formas e tamanhos. Nas **figuras 4 e 5** estão representadas células de Leclanchê salinas e alcalinas. As células salinas são constituídas por um invólucro de zinco que serve simultaneamente como recipiente e terminal negativo. O seu terminal positivo é normalmente um bloco cilíndrico de carbono ou grafite envolvido por uma mistura de dióxido de manganês ou pó de carbono e o electrólito uma pasta húmida de cloreto de zinco e de cloreto de amónio.

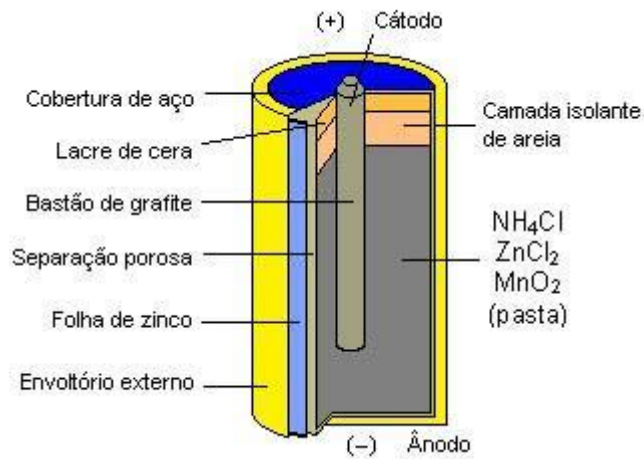


Figura 4 - Célula Zinco-Carbono "Leclanchê"

Fonte: <http://luhghilardi.blogspot.com/feeds/posts/default> acessado a 16/7/2013

A pilha alcalina é composta de um ânodo de zinco poroso imerso numa solução (mistura electrolítica) alcalina de hidróxido de potássio ou de hidróxido de sódio (bases), e de um cátodo de dióxido de manganês compactado, envoltos por uma capa de aço niquelado, além de um separador feito de papel e de um isolante de nylon.

Apesar de a pilha comum e a alcalina serem ambas compostas de dióxido de manganês e zinco, o processo de fabrico é diferenciado: na pilha comum, a mistura electrolítica é de cloreto de amónio (sal ácido) e o zinco é o envoltório do mecanismo — na alcalina, o zinco ocupa o centro da pilha. [9]

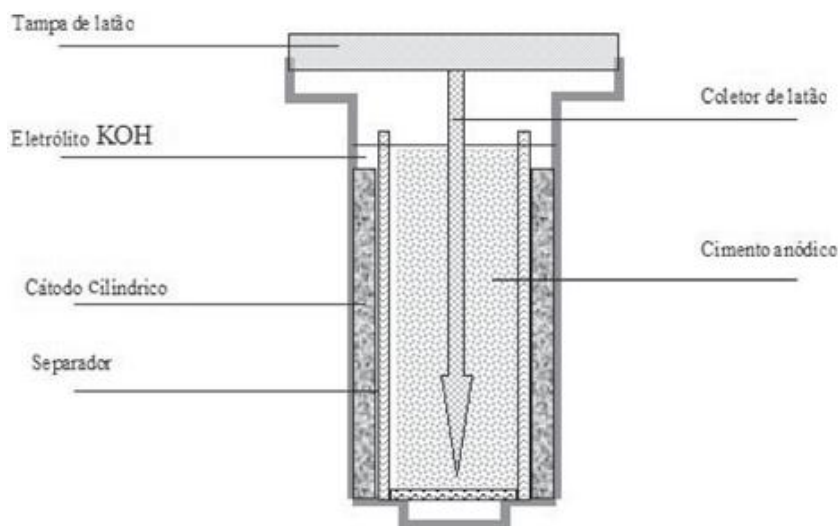


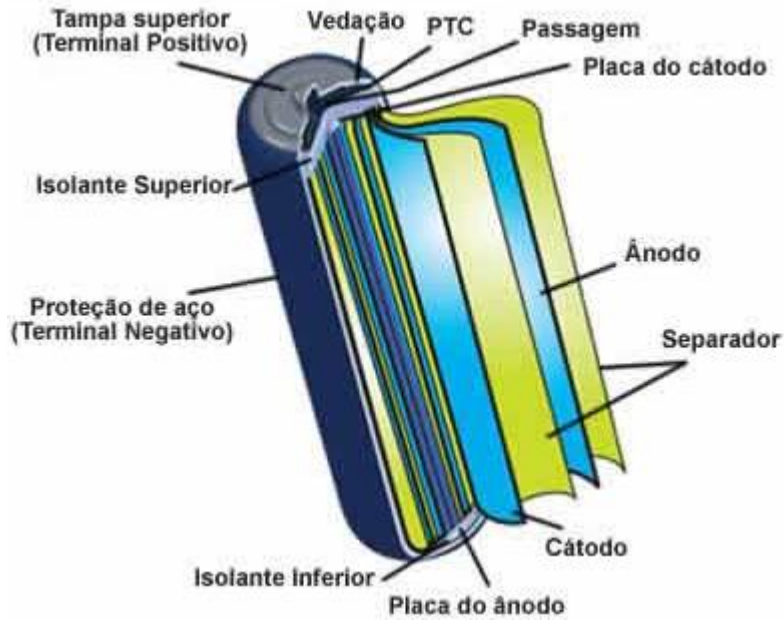
Figura 5- Célula Alcalina de Zn-Mn

Fonte: Pilhas Alcalinas: Um dispositivo útil para o Ensino da química

Actualmente, uma das principais células comercializadas e que apresentam excelentes características, são as células de lítio. O lítio é um metal com excelentes características para ânodos de células galvânicas, devido à sua elevada electropositividade e baixa densidade. O lítio é um metal com excelentes características para ânodos de células galvânicas, devido à sua elevada electropositividade e baixa densidade. Desde há muito que estas propriedades eram reconhecidas no lítio no entanto a sua reactividade com o ar, água e muitos outros solventes, retardou a sua aplicação. Só após a descoberta da estabilidade do lítio em solventes como ésteres cíclicos, butirolactonas, hidrofuranos, carbonato de propileno, etc., solventes que ao mesmo tempo também permitiam a dissolução de sais de lítio, tais como, LiBr, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, etc., é que se criaram as condições para o desenvolvimento e comercialização deste tipo de células. Actualmente, são bastante utilizados em equipamentos electrónicos. As células de lítio dividem-se, normalmente, em dois grupos: as células com cátodos líquidos, onde temos como exemplo, as células de Li-SO<sub>2</sub> e Li-SOCl<sub>2</sub>, onde os reagentes catódicos, SO<sub>2</sub> e SOCl<sub>2</sub>, se encontram dissolvidos no electrólito e se reduzem em substratos inertes de grafite, e as células com cátodos sólidos, como por exemplo, Li-CF<sub>x</sub>, e Li-(PEO)<sub>x</sub>LiY<sub>z</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, onde, a substância activa é o próprio cátodo.

As baterias de ião-lítio de polímero apresentadas na **figura 6**, mais conhecidas por baterias de lítio-polímero, são um tipo de baterias recarregáveis/secundárias que evoluiu a partir das baterias de ião-lítio convencionais. Distinguem-se destas últimas pelo facto do seu electrólito de sais de lítio não ser retido por um solvente orgânico, mas sim por um material compósito de

polímero sólido como o óxido de polietileno e o poliácilonitrilo. Como vantagens em relação às baterias de íão-lítio típicas apresentam um custo de fabrico potencialmente mais reduzido, uma maior robustez e a adaptabilidade a diferentes formatos.



**Figura 6 - Estrutura de uma bateria de íão-lítio**

Fonte: <http://eletronicos.hsw.uol.com.br/baterias-ion-litium1.htm> acessado a 17/7/2013

Relativamente às células secundárias, a principal célula comercializada é a célula de chumbo ácida, designada muitas vezes por acumuladores. Cerca de 75% dos acumuladores são produzidos para a indústria automóvel, sendo os outros 25% para aplicações tão diversas como tracção de empilhadoras, centrais eléctricas de emergência, aparelhos portáteis, computadores, telefones, e ainda para aplicações militares e aeroespaciais.

A **tabela 1** está agrupada de acordo com a classificação anteriormente referida, indicando-se, para cada um dos sistemas, a sua Tensão em circuito aberto ( $V_i=0$ ), a sua Capacidade teórica (C), a sua Energia Teórica (Wh/Kg) e a sua Energia prática (Wh/Kg).

Tabela 1 - Tipos de pilhas primárias e secundárias

Fonte: <http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc11/v11a01.pdf>

Célula	Sistema	Vi(V)	C(Ah/Kg)	E <sub>teórica</sub> (Wh/Kg)	E <sub>prática</sub> (Wh/Kg)
<b>Células Primárias</b>					
Leclanchê	(-) Zn   NH <sub>4</sub> Cl, ZnCl <sub>2</sub>   MnO <sub>2</sub> (+)	1,6	224	358	85
Alcalina	(-) Zn   KOH   MnO <sub>2</sub> (+)	1,5	224	358	145
Mercúrio	(-) Zn   KOH   HgO (+)	1,3	190	225	100
Prata	(-) Zn   KOH   Ag <sub>2</sub> O (+)	1,6	180	288	135
Li-SO <sub>2</sub>	(-) Li   LiBr (SO <sub>2</sub> , AN <sup>1</sup> , PC <sup>2</sup> )   SO <sub>2</sub> , C (+)	3,6	379	1175	260
Li-SOCl <sub>2</sub>	(-) Li   LiBr (SO <sub>2</sub> , AN <sup>1</sup> , PC <sup>2</sup> )   SO <sub>2</sub> , C (+)	3,1	403	1471	590
Li-CF <sub>x</sub>	(-) Li   LiBF <sub>4</sub> , butirolactona   CF <sub>x</sub> , C (+)	3,1	706	2189	250
<b>Células Secundárias</b>					
Chumbo-ácido	(-) Pb   H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   PbO <sub>2</sub> (+)	2	120	252	35
Níquel-cádmio	(-) Cd   KOH   NiOOH (+)	1,2	181	244	35
Lítio-lítio	(-) Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub>   LiBr   Li <sub>(1-x)</sub> CoO <sub>2</sub> (+)	1,4	100	410	150
Óxido de prata-zinco	(-) Zn   KOH   Ag <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (+)	1,8	283	524	105
Óxido de prata-cádmio	(-) Cd   KOH   Ag <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (+)	1,4	227	318	70

### 1.1.2. Toxicidade das pilhas

Dependendo do sistema electroquímico, os elementos que compõem as pilhas podem trazer efeitos adversos para a saúde humana e para o ambiente, nomeadamente o chumbo, o cádmio, o mercúrio, o níquel, o cobalto, o crómio, o vanádio, o fósforo, o lítio, o cloro, assim como os electrólitos ácidos ou alcalinos. [4]

No que se refere ao mercúrio, actualmente encontra-se presente em pequenas quantidades nas pilhas, nomeadamente nas pilhas “botão” de zinco-ar e óxido de prata, apesar de já existirem actualmente versões com quantidades ínfimas de mercúrio, como acontece nas pilhas alcalinas de manganês e de zinco/carbono.

O lítio é um metal que reage violentamente com a água, pelo que é necessário tomar precauções no manuseamento e transporte das pilhas que contenham este metal. Os acumuladores de íões de lítio apresentam também impactos ambientais e na saúde relacionados com o cobalto e o fósforo, contidos no cátodo e no electrólito, respectivamente. Os acumuladores contendo níquel, apresentam também impactes ambientais e de saúde significativos, devido ao níquel, que é considerado uma substância cancerígena.

No caso das pilhas alcalinas, os metais constituintes são o Ferro, o Magnésio, o Zinco e o Mercúrio, mas não são tão preocupantes em termos de impacto na saúde humana e ambiente, pelo que não são considerados resíduos perigosos quando descartados. Os riscos associados aos electrólitos KOH, NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizados em pilhas alcalinas são o facto de terem propriedades bastante corrosivas e provocarem queimaduras graves. [20]

Na composição de todas as outras pilhas existem substâncias potencialmente perigosas, entre as quais estão os metais pesados, tais como, mercúrio, manganês, cádmio, chumbo, cobre, zinco, níquel e lítio, que requerem um processamento e uma valorização apropriadas. [7]

### **1.1.3. Recolha de pilhas**

De acordo com a legislação nacional, os produtores de pilhas e acumuladores têm a obrigação de assegurar a recolha selectiva, o tratamento, a reciclagem e a eliminação dos resíduos de pilhas e acumuladores que colocam no mercado, suportando os custos líquidos destas operações e das operações intermédias de transporte, armazenagem e triagem.

As pilhas ou acumuladores portáteis são aquelas que, dada a sua dimensão e tipo de utilizador (maioritariamente o consumidor individual), poderão, quando não encaminhadas correctamente por este, surgir juntamente com os resíduos urbanos indiferenciados.

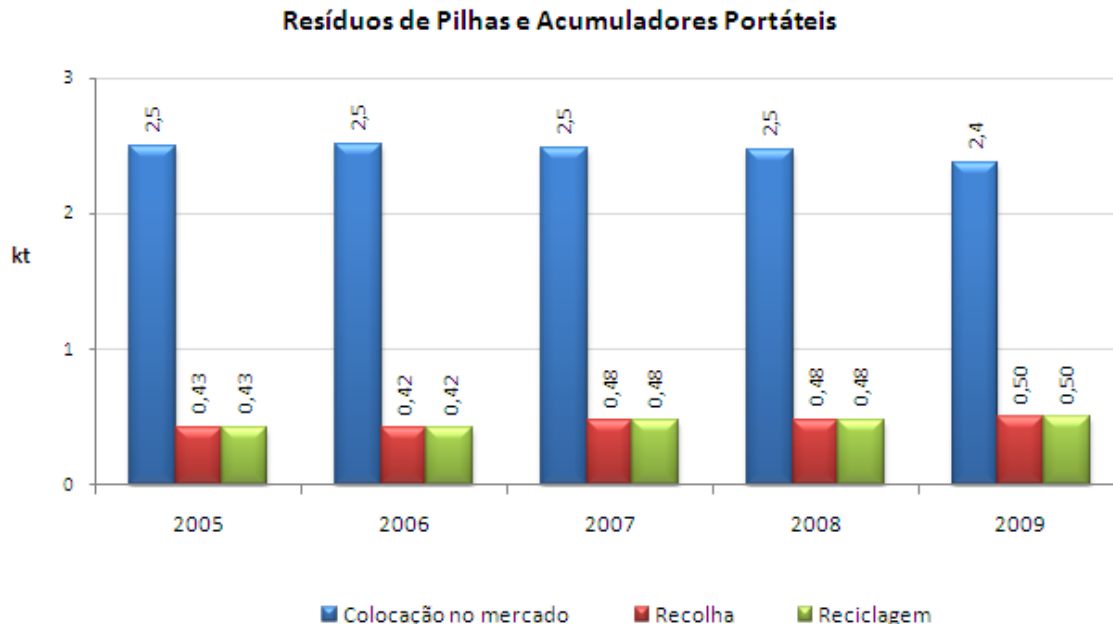
Sendo um resíduo gerado na sua grande maioria pelo cidadão na habitação, a rede de recolha de resíduos de pilhas e acumuladores portáteis, assegurada pelas entidades gestoras, encontra-se na malha urbana e é estruturada a partir da conjugação de:

- Distribuidores, aos quais é conferida a obrigação de retoma destes resíduos entregados pelo consumidor final;
- Sistemas municipais, intermunicipais e multimunicipais, criados no âmbito das atribuições autárquicas de recolha de resíduos urbanos, sendo neste contexto criados pontos de recolha junto de Ecopontos;
- Outros pontos de recolha, criados designadamente em unidades de saúde e escolas.

À data, estão licenciadas 5 entidades gestoras de sistemas integrados de gestão de resíduos de pilhas e acumuladores (ECOPIILHAS, Amb3E, VALORCAR, ERP e GVB) e encontra-se autorizado um sistema individual (Autosil). Das 5 entidades gestoras apenas 3 têm recolha por via dos sistemas (ECOPIILHAS, VALORCAR e ERP).

De referir que ainda existem muitas pilhas e acumuladores portáteis mal encaminhadas pelo consumidor final (o cidadão comum) acabando por surgir misturadas nos resíduos urbanos indiferenciados, contribuindo para a percentagem de pequenas quantidades de resíduos perigosos. [2]

O **figura 7** mostra os resíduos de pilhas colocadas no mercado, recolhidas e recicladas.



**Figura 7 - Resíduos de Pilhas**  
Fonte: Agência Portuguesa do Ambiente

Num estudo realizado pelo IPP em conjugação com o LNEG e IST, verificou-se que a larga maioria das pilhas recolhidas nos pilhões são células de Zn-Mn. [19]

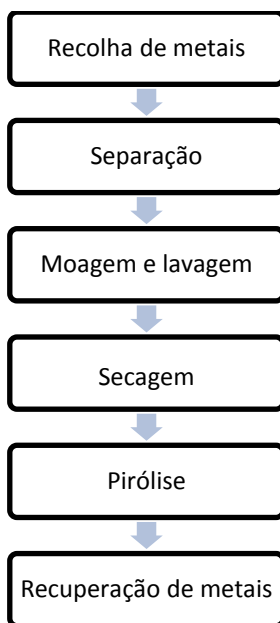
Apesar de a grande maioria das pilhas serem de Zn-Mn, todas as outras pilhas comercializada surgem nos pontos de recolha. Assim, e como já referido anteriormente, estes resíduos são considerados micropoluentes porque causam danos no meio ambiente, mesmo a baixas concentrações através de propriedades como a toxicidade e baixa degradabilidade.

## **1.2. Processos de tratamento de pilhas**

De forma a tratar e valorizar os constituintes das pilhas e, em particular, os metais pesados, existem já vários processos em funcionamento e em desenvolvimento para o tratamento e valorização das pilhas. Basicamente estes processos dividem-se em processos pirometalúrgicos, processos que se desenvolvem a altas temperaturas, e processo hidrometalúrgicos, a baixas temperaturas.

### **1.2.1. Processo Pirometalúrgico**

No processo pirometalúrgico (**figura 8**) o objectivo é o uso de altas temperaturas para processamento de materiais que nos interessam. Assim é possível a eliminação do mercúrio contido nas pilhas secas Zn-Mn, recuperando-se o zinco por destilação. Aquece-se então o resíduo acima de 1000°C com um agente redutor, ocorrendo neste fase a reciclagem do magnésio e de algum zinco.



**Figura 8 - Processo pirometalúrgico**

Fonte própria

A desvantagem do processo pirometalúrgico é o seu consumo de energia, visto que os fornos necessitam de estar a 1000°C para serem aquecidos, e são as suas emissões gasosas que são tóxicas e poluentes. [10]

Dos processos pirometalúrgicos que estão a funcionar, destaca-se a empresa Batrec. Esta empresa é responsável pela reciclagem das pilhas. Na **Figura 9**, é apresentado um esquema simplificado deste processo de reciclagem. Neste processo, é realizada no início uma triagem para remover impurezas, bem como pilhas que contenham chumbo, níquel, cádmio e lítio. Efectua-se apenas o tratamento de pilhas do sistema Zn-MnO<sub>2</sub> (alcalinas e salinas) e das pilhas Zn-ar, independentemente de conterem ou não mercúrio na sua composição. Vários países europeus enviam as suas pilhas esgotadas, com mercúrio, para a Batrec. As pilhas são pirolisadas a uma temperatura de 650°C, removendo-se desta forma os componentes plásticos, o mercúrio e a água, os quais são condensados selectivamente. O mercúrio será recuperado por destilação (temperatura superior a 360°C) e comercializado (pureza 99.995%). Seguidamente, a fracção metálica é fundida num forno a 1500°C, onde o óxido de zinco é reduzido e volatilizado, sendo posteriormente recuperado na forma metálica por condensação. Este metal é vendido para a indústria de galvanização. Obtém-se ainda, uma fase metálica fundida constituída por uma liga de ferro-manganês, que será comercializada para a indústria de aço. A escória produzida é utilizada para asfalto. A existência de uma unidade de destilação de mercúrio permite ainda o tratamento

de vários tipos de resíduos contendo este metal, nomeadamente termómetros, amálgamas dentárias e lamas. [22]

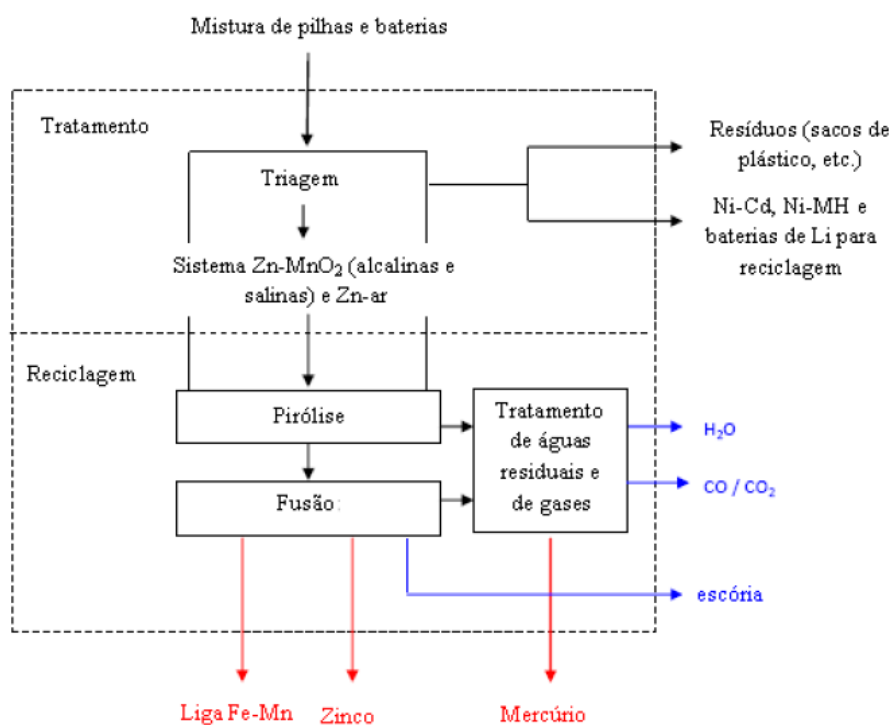


Figura 9 - Diagrama de reciclagem de pilhas do sistema Zn-MnO<sub>2</sub> (alcalinas e salinas) e Zn-ar por via pirometalúrgica, pela empresa Batrec

Fonte: Comunidade Europeia

Outra empresa que faz tratamento pirometalúrgico de pilhas é a CITRON. Esta empresa processa (figura 10) pilhas e baterias esgotadas do tipo doméstico com produção de óxido de zinco em vez de zinco metálico. A empresa possui instalações na Suíça e em França (Havre) e desenvolveu um processo térmico designado por *Oxyreducer*. Após triagem, as baterias de chumbo, Ni-MH, iões Li, Ni-Cd e de óxido de prata (com formato botão) são encaminhadas para outra empresa de reciclagem especializada. As restantes pilhas sofrem pirólise a alta temperatura (1200°C) num forno rotativo, sendo os materiais orgânicos queimados numa câmara de combustão e os metais mais voláteis (o mercúrio, zinco, chumbo e cádmio) evaporados e separados da fracção não volátil (ferro, manganês, níquel e cobre). O zinco é recuperado como ZnO após condensação nos sistemas de retenção de poeiras, enquanto o mercúrio é recuperado posteriormente por destilação. O material metálico não evaporado é fundido num forno eléctrico de arco submerso a 1700°C, com formação de uma liga Fe-Mn e de uma escória, ambas com utilização comercial. [8,24]

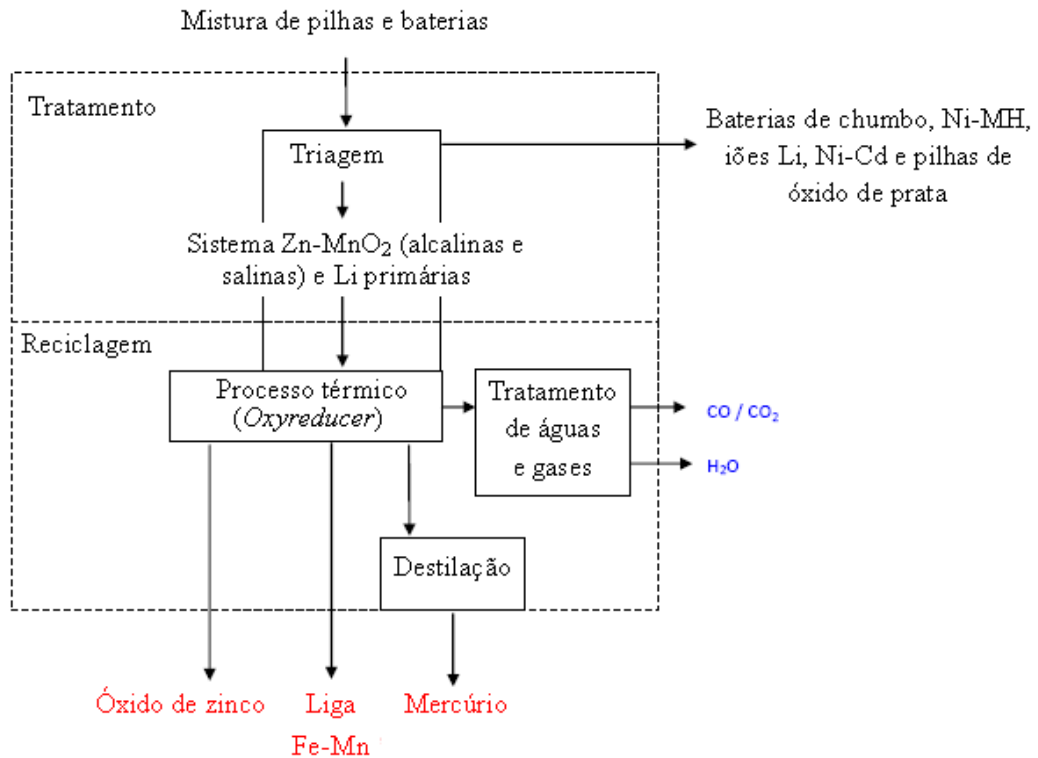
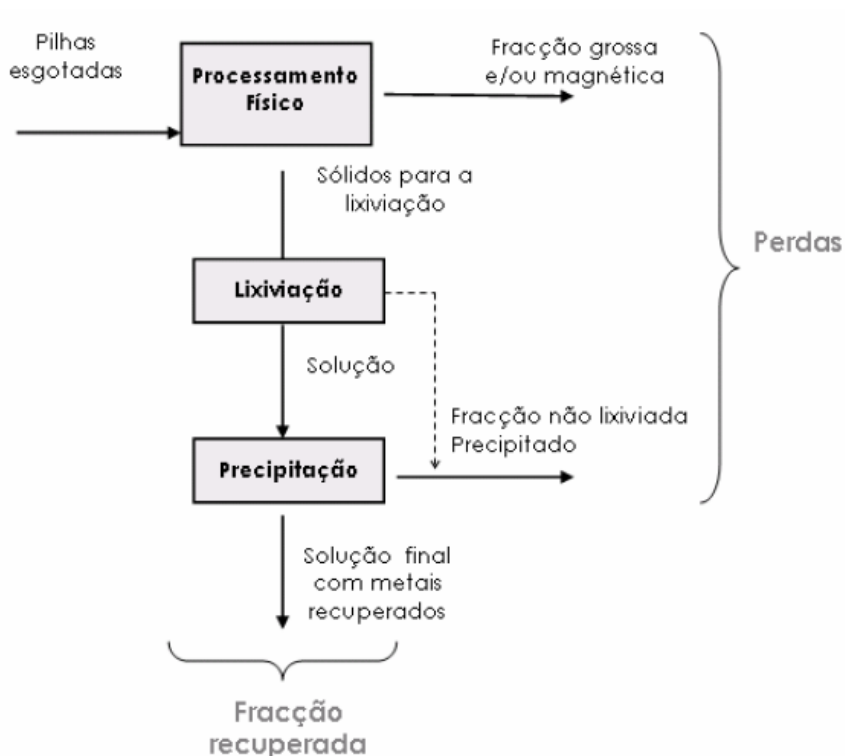


Figura 10 - Diagrama de reciclagem de P&A por via pirometalúrgica, pela empresa Citron.

Fonte: Comunidade Europeia

### 1.2.2. Processo Hidrometalúrgico

Os processos hidrometalúrgicos são processos que funcionam a baixa temperatura sendo menos intensivos em termos energéticos. Este trabalho está incluído num estudo mais geral de utilização de processos hidrometalúrgicos para valorizar e tratar pilhas esgotadas. O processo hidrometalúrgico funciona com base numa série de operações unitárias integradas, essencialmente agrupadas em 3 grandes fases: processamento físico, lixiviação e separação e recuperação dos metais Zn e Mn (ver figura 11).



**Figura 11 - Processo Hidrometalúrgico**

Fonte: Relatório final do projecto FCT

Após o processo de fragmentação, os materiais podem ser sujeitos a separação física para eliminação de sucata, obtendo-se uma fracção rica no material dos eléctrodos (essencialmente constituídos por óxidos de zinco e manganês, para além da grafite). Este material é então sujeito ao processamento químico por lixiviação. A lixiviação consiste na transferência de metais presentes nos eléctrodos das pilhas utilizando como agente lixiviante soluções ácidas, básicas ou salinas.

Após os banhos de lixiviação faz-se então a recuperação dos metais através de vários processos. Um dos processos é a extracção por solventes que é um processo de separação liquido-liquido que utiliza solventes orgânicos para recuperação de metais de forma selectiva. Outro processo que se utiliza frequentemente é a precipitação onde ocorrem reacções químicas de dupla troca entre o metal na forma solúvel e uma substância formando um sólido. As reacções de dupla troca em geral ocorrem com a variação de pH, isto é, adicionando um ácido ou uma base a uma solução de sais metálicos onde ocorrerá a formação de um precipitado.

O processo de electrodeposição foi estudado por vários autores, segundo *Giménez*, a electrodeposição de zinco ocorre com uma importante participação de iões hidrogénio e a

presença de oxigénio na solução contribui para a formação de uma camada passiva sobre o depósito de zinco metálico. Estudos demonstraram que o revestimento de zinco electrodepositado pode conter elementos de liga, os quais melhoram as propriedades específicas do revestimento de acordo com as exigências de sua aplicação. [14] Segundo *Menezes*, o processo de electrodeposição caracteriza-se pela deposição electroquímica de um revestimento metálico sobre a superfície de um metal a ser protegido. Essa deposição é feita por meio de uma reacção electroquímica, a qual consiste num processo químico heterogéneo envolvendo transferência de cargas para um eléctrodo ou geralmente um metal ou um semiconductor. [16] Segundo *Ponte*, um processo electroquímico numa célula só é possível se apresentar reacções catódica e anódica, de forma a estabelecer um balanço de cargas, isto é, a quantidade de carga envolvida no processo de redução tem que ser a mesma envolvida no processo de oxidação. Neste processo, o material a ser revestido é colocado como cátodo na célula electrolítica, onde a solução contém o composto base a ser depositado, podendo o ânodo ser também do mesmo metal a ser depositado. No processo de electrodeposição, é importante conhecer e controlar algumas variáveis importantes durante o processo, tais como corrente eléctrica, temperatura e tempo de deposição pois são responsáveis pelo resultado final do depósito. [18]

De entre os processo hidrometalúrgicos já em operação, destaca-se o da companhia belga Revatech que recicla anualmente mais de 3000 toneladas por ano de pilhas vindos de diferentes países . Neste processo (**Figura 12**) é efectuada uma triagem removendo as pilhas de Ni-Cd, Ni-MH, iões Li e baterias de chumbo. As pilhas com formato “botão” são também separadas da mistura inicial seguindo uma linha de tratamento diferente da linha das pilhas do sistema Zn-MnO<sub>2</sub>. Estas últimas sofrem uma etapa de fragmentação e separação dos diferentes componentes (fracção ferrosa, não ferrosa, plásticos, papel). Segue-se uma etapa de lixiviação ácida da *black mass*. Após várias etapas de purificação, obtêm-se sais de manganês e zinco que são vendidos para produtores de fertilizantes.

As pilhas de formato “botão” são introduzidas num forno que funciona em vácuo e aquecido até aproximadamente 550°C. O mercúrio e a água são destilados e recuperados por condensação.

Este processo tolera, em quantidades limitadas, a presença de pilhas de Ni-Cd e Ni-MH. [25]

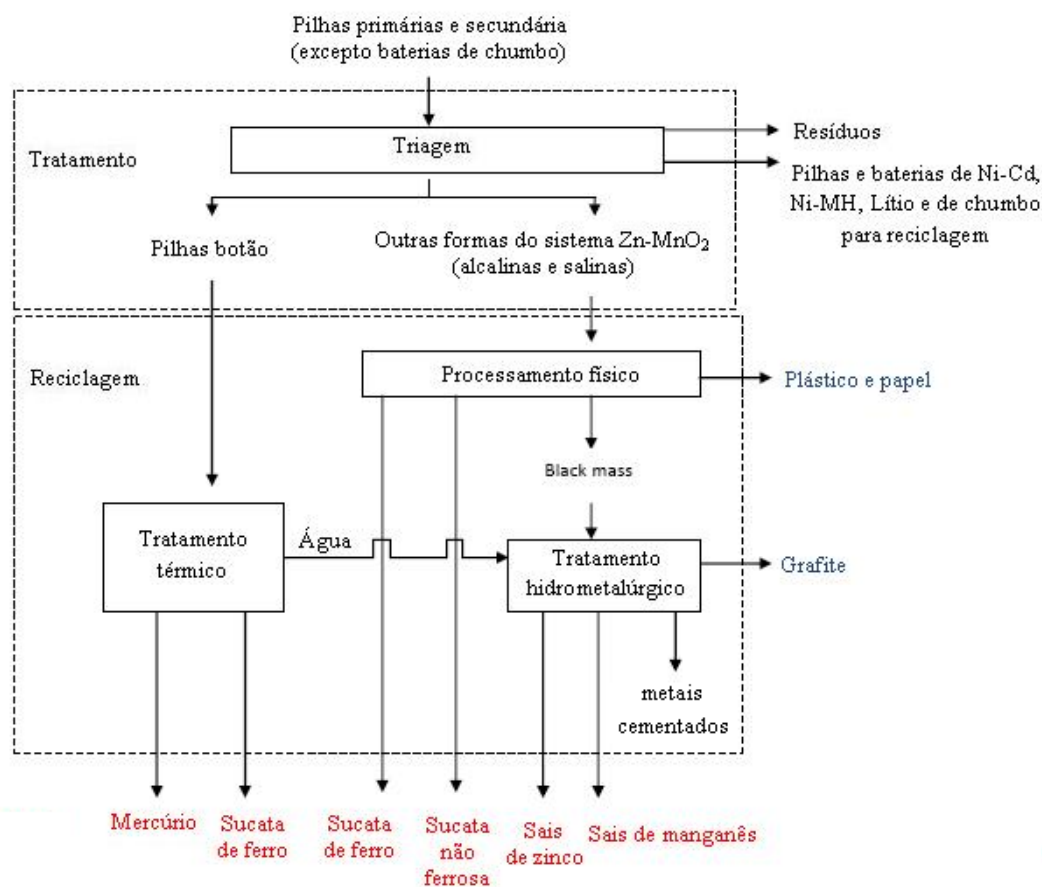


Figura 12 - Diagrama de reciclagem de P&A do sistema Zn-MnO<sub>2</sub> e pilhas “botão” por via hidrometalúrgica, pela empresa Revatech

Fonte: Comunidade Europeia

Outro processo é apresentado pela empresa Recupyl, de natureza hidrometalúrgica, efectua o tratamento de pilhas do sistema Zn-MnO<sub>2</sub> (salinas e alcalinas) e zinco-ar. Numa primeira fase, as pilhas são separadas por tamanhos, seguindo-se o processo de fragmentação das mesmas e a separação física dos diferentes componentes (fracção ferrosa, fracção não ferrosa, plásticos, papel). Após esta fase, é produzida uma massa designada por *black mass*, que é lixiviada com ácido, recuperando-se diferentes metais, incluindo o mercúrio. Utilizando o processo da electrólise ou outro são obtidos sais dos diferentes metais. [26]

Numa comparação entre os dois processos apresentados, o hidrometalúrgico e o pirometalúrgico, há claramente algumas vantagens do primeiro, nomeadamente:

- Processo que se realiza a temperaturas baixas (inferiores a 100 °C), diminuindo desta forma, os custos energéticos, bem como as emissões gasosas para o ambiente;

- Maior versatilidade dos processos e conseqüentemente maior facilidade na adaptação a variações de composição da matéria-prima. Este facto é importante no processamento de P&A esgotados, cuja variabilidade na composição é elevada;
- Possibilidade de tratamento em simultâneo de outros resíduos metálicos (poeiras, outro tipo de sistema electroquímico);
- Maior valorização dos metais existentes, com a provável produção de produtos metálicos de maior valor comercial;
- Maior versatilidade no “output” dos produtos finais, ou seja, consoante as indicações do mercado é possível, após a separação dos metais, escolher a melhor forma de os recuperar (como metais, sulfatos, carbonatos, etc.), sem que haja grandes alterações processuais. [17]

### **1.3. Recuperação do Zinco por Electrodeposição**

Para recuperar o Zinco e o Manganês das lixívia produzidas pelo processo hidrometalúrgico, recorre-se, normalmente, a processos de precipitação dos óxidos ou a processos de electrodeposição com obtenção dos metais.

Num processo electroquímico, o material a ser revestido é colocado como cátodo na célula electrolítica, onde a solução contém sal do metal base a ser depositado, podendo o ânodo ser também do mesmo metal a ser depositado. No processo de electrodeposição é necessário conhecer e controlar algumas variáveis, tais como parâmetros eléctricos, eficiência da corrente, temperatura, tempo de deposição, pois estes factores vão ser responsáveis pelo resultado final do depósito.

Por outro lado, o processo de precipitação ocorre pela formação de hidróxidos metálicos, devendo ser verificada a curva de solubilidade dos metais. Uma solução dissolve uma determinada quantidade de soluto, quando já não é capaz de dissolver mais soluto, a solução diz-se saturada formando-se um precipitado. Esse precipitado é decantado sendo posteriormente aproveitado para a formação das ligas metálicas. No entanto, em relação à electrodeposição produz-se um produto com menor valor.[19]

### **1.3.1. Electrodeposição do Zinco**

A electrodeposição do zinco e das suas ligas tem sido utilizada para criar revestimentos anticorrosivos no ferro e nas suas ligas para efeitos de corrosão atmosférica. O efeito protector vem, por um lado da formação de uma camada de passivação na superfície do zinco e, por outro lado, do efeito galvânico sacrificial do zinco relativamente ao ferro e às suas ligas.

Assim, uma das mais-valias deste trabalho é o procurar aliar uma componente de valorização ambiental de um resíduo com a obtenção de um produto com aplicação tecnológica.

A electrodeposição do zinco pode acontecer a partir de soluções aquosas, líquidos iónicos ou em sais fundidos. No entanto, em termos industriais, utiliza-se apenas os meios aquosos sendo que 80% da produção mundial utiliza, em particular, banhos de ácido sulfúrico com sulfato de zinco.

Diferentes factores influenciam o mecanismo e a morfologia dos depósitos formados. Vários estudos têm vindo a demonstrar que a temperatura, o pH, a corrente de electrodeposição e a composição da solução, promovem a formação de depósitos com diferentes morfologias, texturas e com base em diferentes mecanismo de deposição criando depósitos com propriedades anticorrosivas diferentes. Assim, por exemplo, se o processo de electrodeposição é efectuado a temperaturas e a densidades de corrente elevadas aumenta substancialmente a densidade de nucleação e o mecanismo de crescimento do filme.

Um outro aspecto que influencia determinantemente a morfologia e composição dos depósitos formados e que melhora o controlo do processo de deposição, nomeadamente, no que diz respeito ao controlo de reacção secundárias não desejadas devido à presença de impurezas metálicas catódica é a introdução de aditivos no banho electrolítico. Um conjunto muito variado de aditivos orgânicos tem vindo a ser estudado para diferentes condições e efeitos. Assim, a fim de controlar a forma e tamanho dos cristais, de forma a produzir depósitos lisos e brilhantes, tem vindo a ser estudado adições de agentes surfactantes, poliacrilaminas, thioreia, benzylideneacetone, coumarin. Este tipo de aditivos ao se adsorverem na superfície do substrato, interferem com o processo de transferência de carga e com as interacções electroestáticas entre as várias espécies presentes, interferindo com o processo de crescimento dos cristais metálicos, diminuindo a velocidade de nucleação, e, conseqüentemente o tipo de estrutura e o tamanho dos cristais.

A utilização de técnicas em que a electrodeposição é feita com base em impulsos catódicos tem vindo a ser estudada no sentido de obter depósitos mais lisos e brilhantes. Basicamente a

utilização de impulsos de corrente, com frequências entre os 10 e 100Hz promove a eliminação de agregados e dendrites nos depósitos de zinco tornando-os mais uniformes e homogêneos. [19]

### **1.3.2. Electrodeposição das ligas de Zn**

A deposição de ligas de zinco, tais como, Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Mn têm vindo a ser estudadas, e já com algumas aplicações industriais, para melhorar as características anticorrosivas dos revestimentos galvânicos de zinco sobre ferro e as suas ligas. No que diz respeito às ligas de Zn-Mn são vários os estudos laboratoriais que apontam esta liga com a melhor resistência à corrosão em meios salinos que somente os revestimentos de zinco. O aumento da resistência deste tipo de liga tem vindo a ser explicado com base na formação de uma camada de passivante e  $Mn_2O_3$  na superfície que impede o desenvolvimento do processo catódico de redução de oxigénio. O efeito positivo em termos de propriedades anticorrosivas do Mn torna-se mais efectivo a concentrações mais elevadas de Mn sendo que ligas superficiais de Zn-Mn com teores na ordem dos 10% já apresentam boas propriedades.

Normalmente, os banhos de electrodeposição de deposição de ligas Zn-Mn são soluções aquosas de ácido sulfúrico com adições de  $ZnSO_4$  e  $MnSO_4$ . É frequente a adição de agentes complexantes, em particular, do ião citrato com o objectivo de aproximar os potenciais de deposição do Zn e Mn. Os potenciais normais de eléctrodo dos pares  $Zn^{2+}/Zn$  e  $Mn^{2+}/Mn$ , em meio ácido, são respectivamente -0,76V/ENH e -1,18V/ENH. Sem aditivos, para se obter electrodeposições significativas de manganês relativamente ao zinco há a necessidade de trabalhar a baixas densidades de corrente a fim de não polarizar muito o eléctrodo. Outros tipos de aditivos têm vindo a ser testados para a deposição deste tipo de ligas, nomeadamente o uso de EDTA. [19]

### **1.4. Sinopse**

No final do seu ciclo de vida as pilhas constituem um resíduo pelo que devem ser devidamente tratadas pois são consideradas resíduos perigosos para o homem e para o meio ambiente devido à presença de metais pesados na sua constituição e devido ao valor de alguns metais constituintes.

O principal objectivo deste trabalho consiste em procurar por processos electroquímicos valorizar metais presentes em lixívias resultantes de processos hidrometalúrgicos, no sentido de poderem criar revestimentos metálicos aplicações tecnológicas em que seja necessário boas propriedades anticorrosivas.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Ensaio de Electrodeposição

A electrodeposição é um processo químico que quando ocorre por transferência de electrões para um circuito externo é denominado de pilha ou bateria, mas quando é provocado por uma corrente eléctrica através de uma solução, este processo chama-se electrolise. Neste trabalho, a recuperação dos iões metálicos provenientes das lixívia de tratamento das pilhas esgotadas, ricas em iões zinco e manganês, foi realizado por electrólise com formação de ligas superficiais de Zn-Mn.

Para realizar uma electrólise (**figura 13**), é necessário fornecer a um sistema de eléctrodos montados numa célula electrolítica, uma corrente eléctrica contínua, como mostra a figura seguinte:

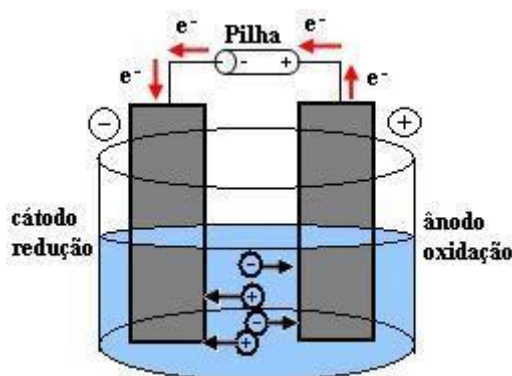
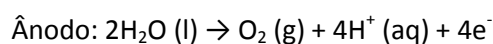
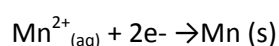
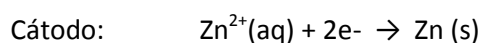


Figura 13 - Electrólise

Fonte: <http://www.brasilecola.com/quimica/funcao-electrolise.htm>

No eléctrodo negativo, onde há um excesso de electrões fornecidos pela fonte, ocorre a redução, e no eléctrodo positivo ocorre a oxidação das espécies presentes na solução. As reacções que ocorrem são as seguintes:



Temos assim no cátodo a formação de Zn e Mn metálicos, recuperando os mesmos da solução onde estavam presentes na forma iónica. **[3]**

### **2.1.1. Materiais**

Neste trabalho utilizou-se como lixívia base uma solução aquosa de 41,14 g/L de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  e 46,93 g/L de  $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ . Estes valores surgem como valores de referência do processo hidrometalúrgico de lixiviação de baterias esgotadas constituídas, maioritariamente, por células de Mn/Zn **[36]**

### **2.1.2. Equipamentos**

Um potencióstato é um equipamento de precisão que permite impor um determinado potencial a um eléctrodo e determinar qual a corrente que passa nele, ou vice-versa. É um equipamento muito útil em estudo de electrodeposição pois permite efectuar todo o processo mantendo uma corrente constante ou um potencial constante do eléctrodo de trabalho (medido em relação a um eléctrodo de referência). Na **figura 14** podemos encontrar um esquema básico do funcionamento do potencióstato. O componente triangular é um amplificador operacional, sendo este um componente básico do potencióstato. **[13,15]**

Os amplificadores tradicionais têm as seguintes propriedades:

- Resistência de entrada infinita
- Resistência de saída nula
- Tendência a igualar os potenciais entre as entradas (+) e (-). **[13]**

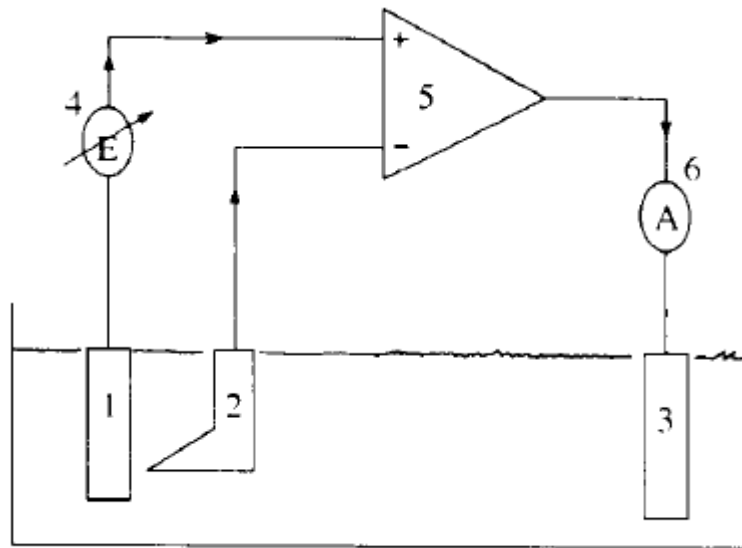


Figura 14 -Esquema de funcionamento do Potenciostato

Fonte: Gentil, V. ; "Corrosão", 3ª Edição, Editora Adiliada, Rio de Janeiro 1996

- 1-eléctrodo de trabalho
- 2-eléctrodo de referência
- 3-contra-eléctrodo
- 4-fonte de tensão variável
- 5-potenciostato
- 6-amperímetro de impedância nula

O Potenciostato utilizado foi Potenciostato Reference 600 da Gamry.

Após a electrodeposição os eléctrodos estiveram cerca de 1h a secar e seguiram para a análise química elementar com base em espectroscopia de Raio-X (*Dispersive Energy X-Ray Fluorescence Spectroscopy, XRF*) com um dispositivo *TN Spectrace Quanx*, devidamente equipado com uma fonte de Raio-X. Esta análise permite caracterizar quantitativamente e semi-quantitativamente os depósitos em termos de vários elementos presentes, em particular, determinar a proporção em massa aproximadamente de Zn/Mn.

### 2.1.3. Procedimento

Efectuaram-se ensaios de electrodeposição na perspectiva de verificar qual o efeito a) da temperatura, b) do tempo de electrodeposição e c) da velocidade de electrodeposição na i) qualidade do depósito e ii) da razão Zn/Mn.

Os ensaios laboratoriais de electrodeposição realizados foram os constantes na **tabela 2**:

**Tabela 2 - Parâmetros da experiência**

Fonte: Elaboração própria

<b>Tempo (min)</b>	<b>10</b>	<b>20</b>
<b>Corrente (mA)</b>	10	20
<b>Temperatura (°C)</b>	20	40

Para os ensaios de electrodeposição, foram utilizados eléctrodos de trabalho de aço macio, com 1cm<sup>2</sup> de área superficial. Estes eléctrodos foram montados num bloco de resina para manter constante a área de contacto e isolar as conexões eléctricas realizadas com fio de cobre.

Inicialmente os eléctrodos de trabalho foram polidos manualmente com uma lixa de tamanho P1000 e lavados com água destilada preparando assim a superfície para o processo de electrodeposição. Posteriormente foram mergulhados em 150ml da solução lixiviante.

As soluções foram aquecidas em banho-maria conforme a temperatura pretendida.

Depois da preparação de todos os constituintes, montou-se a célula electroquímica de três eléctrodos estáticos. A célula, apresentada na **figura 15**, é constituída por um eléctrodo auxiliar de aço inoxidável em rede, com uma área de 100cm<sup>2</sup> para criação do campo eléctrico; eléctrodos de trabalho de aço macio, onde vai ocorrer a electrodeposição; e um eléctrodo de referência de Ag/AgCl que é utilizado para monitorizar o potencial da solução durante o processo de electrodeposição. Todo o sistema é, controlado por um potencióstato.

Posteriormente, dá-se início ao ensaio de electrodeposição fazendo-se atravessar uma corrente catódica pelo eléctrodo de trabalho medindo-se as variações de potencial do eléctrodo em relação a um eléctrodo de referência.

O computador possui um programa que permite controlar o potencióstato e registar os valores de potencial e assim apresentar os gráficos respectivos da experiência.

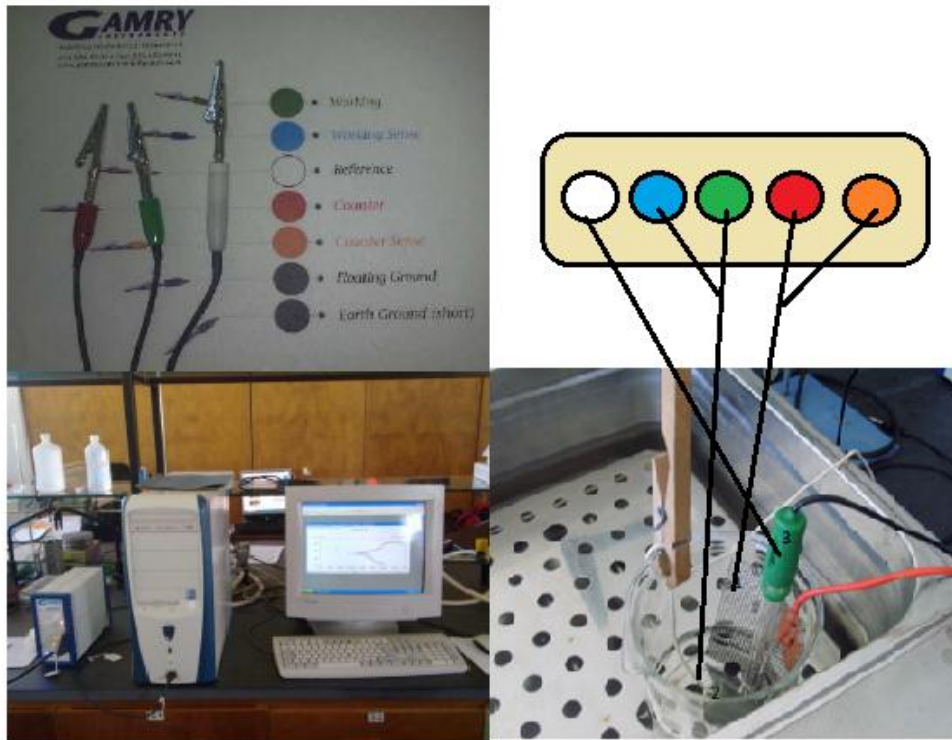


Figura 15 - Ligação da célula ao potencióstato

Fonte: Elaboração própria

## 2.2. Ensaio de corrosão

No sentido de aferir qual a qualidade dos depósitos formados em termos de propriedades anticorrosivas, típicas deste tipo de revestimentos metálicos à base de zinco, foram realizados ensaios de determinação da velocidade de corrosão com base na medição da resistência de polarização.

A corrosão é um processo pelo qual o metal se oxida perdendo electrões para uma espécie presente no ambiente. Esta reacção provoca alteração das propriedades do metal, levando muitas vezes á degradação funcional tal como o desgaste, transformação química, entre outras. É um processo geralmente espontâneo que afecta a durabilidade e o desempenho dos metais.[13]

### 2.2.1. Resistência de Polarização

Nos ensaios de corrosão pretende-se determinar a velocidade de corrosão das ligas formadas como medida da qualidade das mesmas.

Experimentalmente a cinética do processo de corrosão é determinada fazendo com que o processo saia temporariamente do seu estado estacionário definido pelo potencial de corrosão, para uma situação de polarização deliberada e imposta externamente por uma fonte de alimentação continua.

De entre as técnicas electroquímicas que permitem estudar a cinética da corrosão, a Resistência de Polarização Linear é um dos métodos que mais tem sido aplicado devido à sua facilidade de interpretação e à sua elevada reprodutibilidade.

A resistência de polarização ( $R_{pol}$ ) de um processo corrosivo é definida pelo declive da curva de polarização (Potencial da armadura em situação e polarização ( $E$ ) em função da corrente debitada ( $I_E$ ) no potencial de corrosão da armadura ( $E_{corr}$ ), ou seja:

$$R_{pol} = \lim_{E \rightarrow E_{corr}} \frac{E - E_{corr}}{I_E}$$

A resistência de polarização está relacionada com a velocidade de corrosão ( $i_{corr}$ ) da seguinte forma:

$$R_{pol} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 A i_{corr} (\beta_a + \beta_c)}$$

Onde  $A$  é a área local da armadura que está a ser inspeccionada  $\beta_a$  e  $\beta_b$  são, respectivamente, os parâmetros de Tafel do processo anódico e do processo catódico.  $\beta_a \beta_b / 2,3 / (\beta_a + \beta_b)$ . [13,15]

Para os depósitos formados foram efectuados ensaios de imersão ao longo do tempo em soluções NaCl 3%, a 25°C. Ao longo do período de imersão foram sendo feitas determinações da resistência de polarização pela Resistência de Polarização Linear. Foi utilizado uma célula de três eléctrodos, igual à descrita anteriormente e utilizado um potencióstato. Foram feitos varrimentos de -0,02 a 0,02V, relativamente ao potencial em circuito aberto, a uma velocidade de varrimento de 0,24mV/s.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Lixívia base

##### 3.1.1. Electrodeposição

Na **tabela 3** apresenta-se um resumo dos resultados obtidos, nomeadamente, da razão Mn/Zn da liga metálica obtida, para os ensaios de electrodeposição da lixívia base (3g/L de  $MnSO_4 \cdot 7H_2O$  e 9,3g/L de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) em diferentes condições experimentais.

**Tabela 3- Resumo dos ensaios de electrodeposição com Lixívia base**

Fonte: Elaboração própria

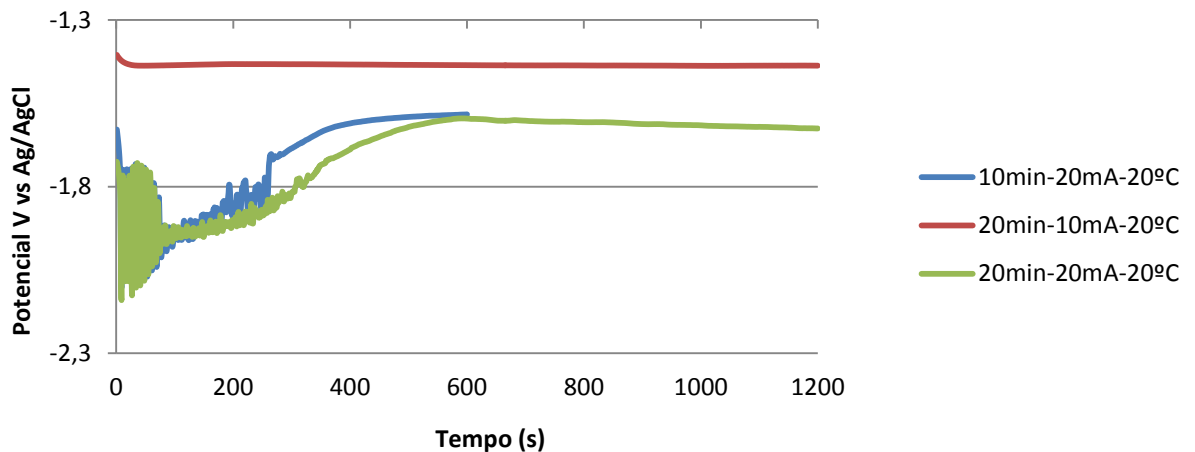
Ensaio	Tempo (min)	Corrente(mA)	Temperatura (°C)	Razão Mn/Zn
10min-10mA-20°C	10	10	20	0,41
10min-20mA-20°C	10	20	20	0,56
20min-10mA-20°C	20	10	20	0,30
20min-20mA-20°C	20	20	20	0,50
10min-10mA-40°C	10	10	40	0,22
10min-20mA-40°C	10	20	40	0,17
20min-10mA-40°C	20	10	40	0,09
20min-20mA-40°C	20	20	40	0,21

Os resultados permitem observar que o aumento da temperatura do processo de electrodeposição provoca uma diminuição na razão Mn/Zn. Ou seja, quanto maior é a temperatura, menor é a quantidade de Mn que é depositado. Aplicando a lei de Arrhenius verificamos que a energia de activação, barreira energética que deve ser vencida para quebrar as ligações químicas dos reagentes e formar as ligações dos produtos e que determina a cinética dos processos, é menor no caso do processo de electrodeposição do zinco do que do manganês.[6]

De uma forma genérica, verifica-se que um aumento da velocidade do processo de electrodeposição e o aumento da corrente provocam depósitos com uma maior quantidade de Mn. Por outro lado, espera-se que os ensaios realizados a uma corrente de 20mA/cm<sup>2</sup>, apresentem uma maior espessura no depósito, conforme a Lei de Faraday, que nos diz que a

quantidade de produto formado é directamente proporcional à quantidade de corrente que passa pela solução. [6]

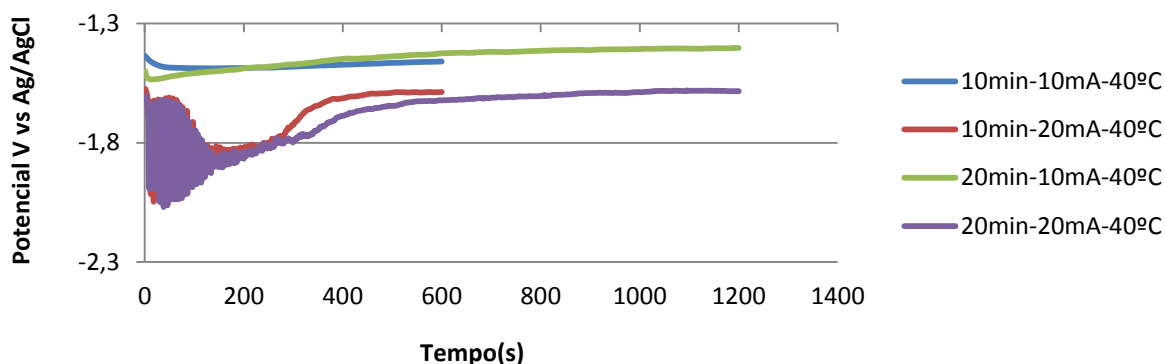
Nas **figuras 16 e 17** são apresentados os resultados da variação de potencial do eléctrodo de trabalho ao longo do processo de electrodeposição realizado a corrente constante.



**Figura 16 - Potencial do eléctrodo de trabalho em função do tempo de electrodeposição para a Temperatura de 20°C em lixívia base**

Fonte: Elaboração própria

Verifica-se que o potencial tende a aumentar durante o processo de electrodeposição, principalmente nos primeiros estágios do processo, **devido às alterações do** tipo de superfície onde se está a desenrolar o processo de electrodeposição. Assim, no princípio teremos um **substrato à base** de ferro que sai sendo progressivamente alterado para um substrato rico em zinco e manganês.



**Figura 17 – Potencial do electrodo de trabalho em função do tempo de electrodeposição para a Temperatura de 40°C em lixívia base**

Fonte: Elaboração Própria

Por outro lado, verifica-se que as electrodeposições realizadas a um potencial mais negativo são aquelas que apresentam uma maior razão Mn/Zn. Esta observação vai ao encontro do facto do potencial padrão do Mn (-1,18V) ser mais negativo do que o potencial de redução do Zn (-0,76 V).

### 3.1.2. Polarização

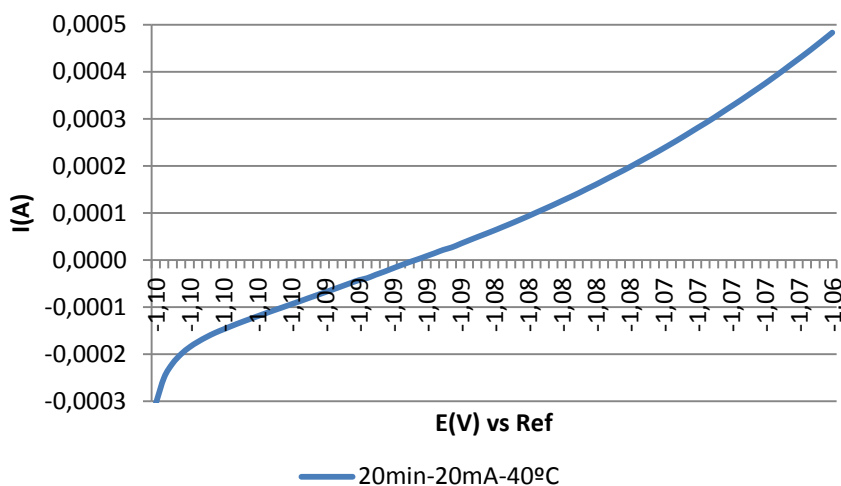
Como já referido, a qualidade anticorrosiva das ligas depositadas foi avaliada com base em ensaios de Resistência de polarização linear que permitem estimar a velocidade de corrosão das mesmas. De facto, a Resistência de Polarização Linear é aplicada essencialmente onde se quer medir a velocidade de corrosão. Para que este processo se possa realizar é necessário aplicar uma pequena voltagem a um electrodo imerso numa solução. A corrente necessária para manter um deslocamento específico do potencial de corrosão, está directamente relacionada com a corrosão que ocorre na superfície do electrodo imerso na solução. Assim, medir a corrente é também medir a velocidade de corrosão que está a ocorrer na superfície do electrodo.

A curva de polarização do potencial de corrosão, fornece informação da corrosão do metal através do cálculo da resistência de polarização.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

$$R_p = \frac{B}{i}, \text{ onde B é uma constante.}$$

Na **figura 18** está apresentada uma curva de polarização efectuada para a determinação da resistência de polarização em solução salina de 3%. A resistência de polarização foi determinada calculando o declive junto ao potencial em circuito aberto



**Figura 18 - Resistência de polarização linear**

Fonte: Elaboração própria

Na **figura 19** são apresentados os valores da resistência de polarização das várias ligas electrodepositadas em solução de NaCl 3% durante 7 dias. Estes ensaios foram realizados de modo a verificar-se o comportamento das ligas, assim, verifica-se que a tendência geral é a descida da resistência de polarização ao longo do tempo. Os resultados permitem verificar que quanto maior a razão Mn/Zn maior são as propriedades anticorrosivas das ligas.

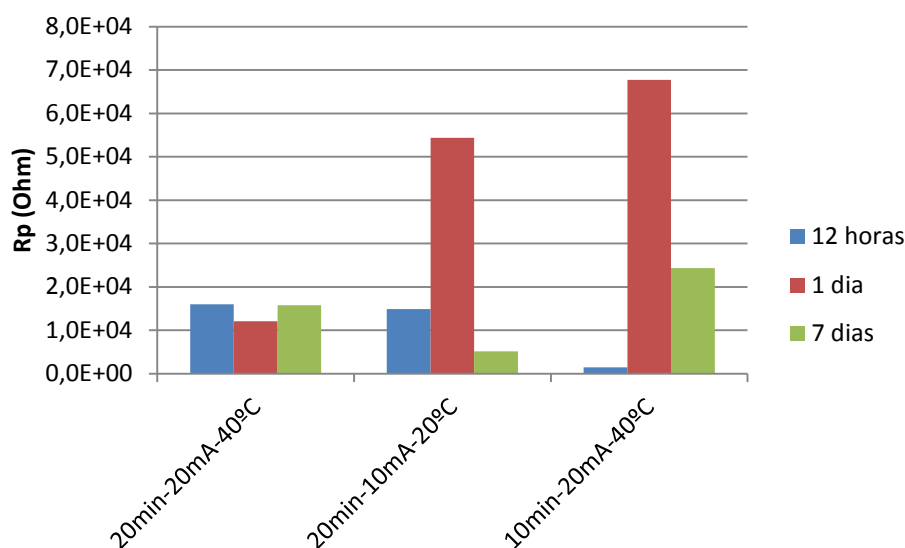


Figura 19 - Variação da Resistência de Polarização dos metais de lixívia base, numa solução de NaCl 3%

Fonte: Elaboração própria

Como tal, os depósitos expectáveis de apresentar uma maior espessura são os que mostram uma maior resistência quando expostos a ambientes corrosivos, pois a quantidade de Zn e Mn presente nos depósitos é superior, fazendo com que a velocidade de corrosão seja menor.

## 3.2. LIXÍVIA COM ADITIVOS DE CONDENSADOS DE MISCANTHUS

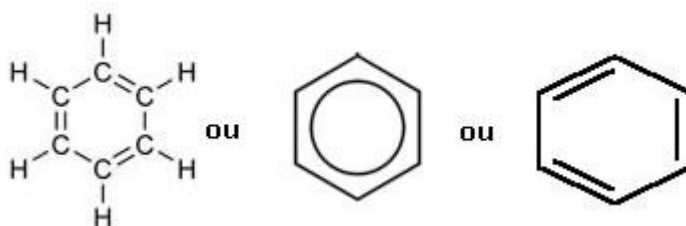
### 3.2.1. Electrodeposição

Na **tabela 4** apresenta-se um resumo dos resultados obtidos para a electrodeposição da lixívia base (3g/L de  $MnSO_4 \cdot 7H_2O$  e 9,3g/L de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) com adição de 0,1ml/L de condensados resultantes de processos de gaseificação térmica de miscanthus, em diferentes condições experimentais.

Os petróleos e seus derivados são formados, basicamente, por uma combinação de milhares de compostos orgânicos do grupo dos hidrocarbonetos, isto é, de compostos formados unicamente pelos elementos carbono e hidrogénio combinados quimicamente.

O benzeno é um hidrocarboneto aromático que se apresenta como um fluido incolor, lipossolúvel, volátil, inflamável, de aroma característico, perceptível a concentrações da ordem de 12 ppm (partes por milhão), cuja fórmula molecular é  $C_6H_6$ . [21]

Abaixo (**figura 20**) temos a representação do anel benzênico, que é um ciclo plano com seis átomos de carbono com ligações ressonantes entre si, isto é, ligações duplas e simples alternadas. Na presença apenas do anel aromático constitui-se o benzeno, o mais importante dos aromáticos. Este composto é uma das matérias-primas mais importantes na indústria petroquímica. Participa na fabricação de inúmeros produtos, como medicamentos, plásticos, detergentes, explosivos, tintas, borrachas, adesivos, loções, entre outros.



**Figura 20 - Anel benzênico**

Fonte: SOUZA, R. P., *“O benzeno e a saúde humana: A normatização para sua utilização”*. Programa de Pós Graduação em Biociências Forenses. Goiás 2011

As suas principais fontes de obtenção são a hulha (carvão mineral mais abundante que existe) e o petróleo. Receberam o nome “aromático”, palavra derivada de “aroma”, devido ao seu cheiro característico. **[21]**

Os condensados obtidos na gaseificação térmica são alcatrões na sua maioria constituídos por benzenos.

Tabela 4 - Resumo dos ensaios de electrodeposição de Lixívia com aditivo

Fonte: Elaboração própria

Ensaio	Tempo (min)	Corrente (mA)	Temperatura (°C)	% Mn	% Zn	Razão Mn/Zn
10min-10mA-20°C	10	10	20	6,39	28,20	0,23
10min-20mA-20°C	10	20	20	11,00	36,10	0,31
20min-10mA-20°C	20	10	20	12,72	31,60	0,40
20min-20mA-20°C	20	20	20	14,86	58,32	0,25
10min-10mA-40°C	10	10	40	4,52	28,31	0,16
10min-20mA-40°C	10	20	40	9,10	31,68	0,29
20min-10mA-40°C	20	10	40	3,24	38,35	0,08
20min-20mA-40°C	20	20	40	5,96	35,68	0,17

Uma análise geral permite afirmar que a adição destas substâncias não altera o comportamento genérico verificado anteriormente com as lixívias sem aditivos. Assim, como já tinha sido verificado anteriormente, o aumento de temperatura na solução origina uma diminuição na razão Mn/Zn e os ensaios realizados com uma maior corrente são propícios a um aumento da razão Mn/Zn.

Nas **figuras 21 e 22** são apresentados os gráficos com a variação de potencial do eléctrodo de trabalho ao longo dos processos de electrodeposição. Claramente os valores do potencial de electrodeposição são mais negativos o que leva a admitir-se uma maior quantidade de Mn nos depósitos. Todavia, uma comparação da razão Mn/Zn entre os valores obtidos com sem aditivo, revela que com aditivo há uma menor quantidade de Mn na liga.

Uma explicação para esse facto deve-se ao facto de estes aditivos ricos em anéis benzénicos, formarem um composto de coordenação mais estável com o Mn que com o Zn, libertando este último para os processos de electrodeposição.

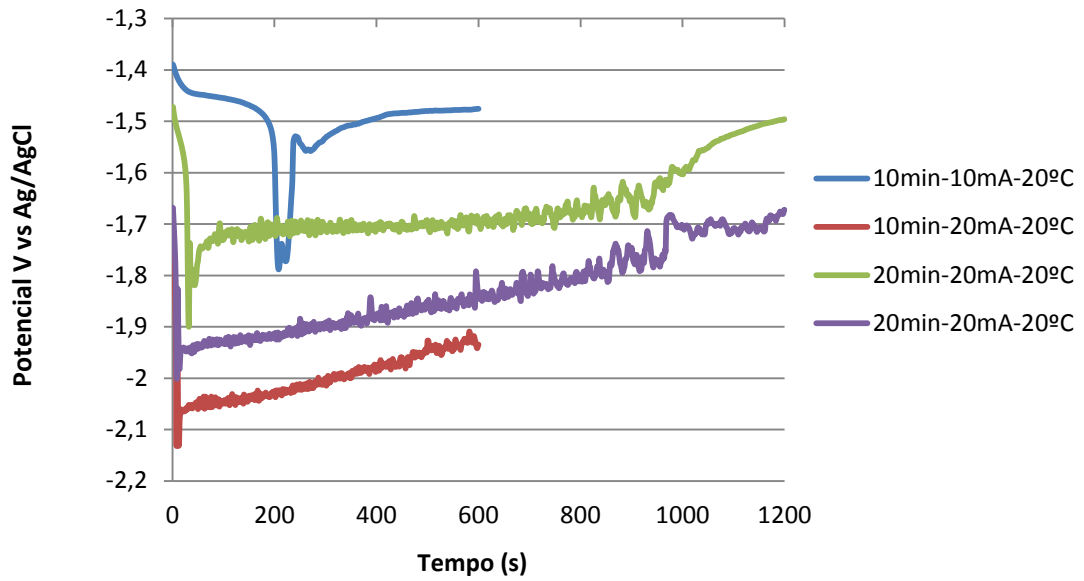


Figura 21 - Potencial do eléctrodo de trabalho em função do tempo de electrodeposição para a Temperatura de 20°C em lixívia base com aditivo

Fonte: Elaboração própria

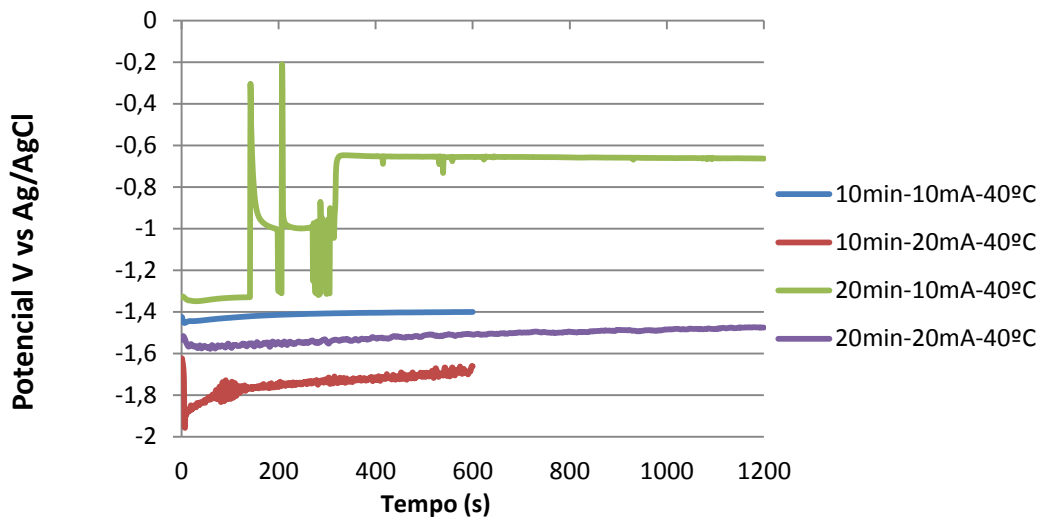
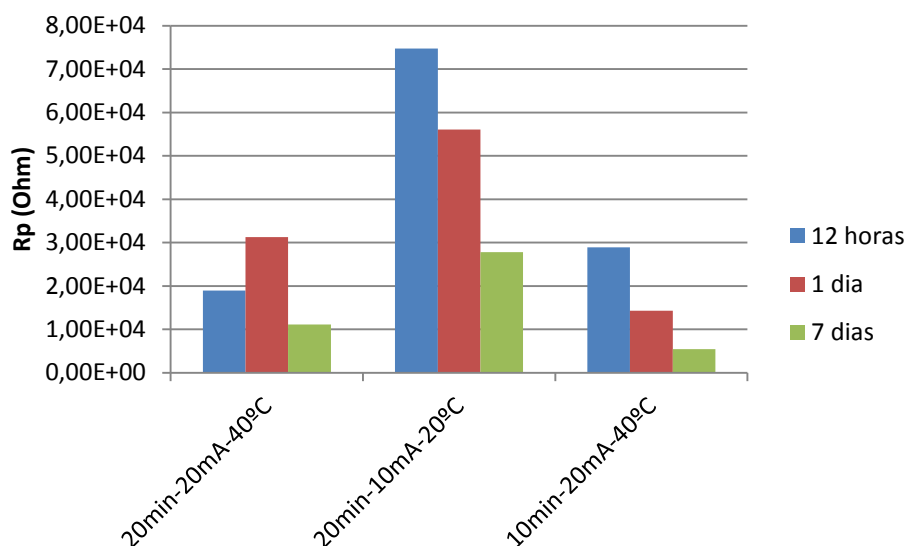


Figura 22 - Potencial do eléctrodo de trabalho em função do tempo de electrodeposição para a Temperatura de 40°C em lixívia base com aditivo

Fonte: Elaboração própria

### 3.2.2. Polarização

À semelhança do que se concluiu anteriormente para os ensaios sem aditivos, verifica-se que a resistência de polarização (**figura 23**) diminui à medida que o tempo avança, verificando-se que o processo de corrosão vai tornar-se cada vez mais despolarizado.



**Figura 23 - Variação da Resistência de Polarização Linear das amostras de lixívia com aditivos, numa solução de NaCl 3%**

Fonte: Elaboração própria

A mesma tendência verifica-se nas amostras recolhidas nos ensaios na presença de aditivos, a resistência de polarização diminui a medida que o tempo passa. Comparando os valores da velocidade de corrosão destes ensaios com os ensaios sem aditivos podemos observar que a velocidade de corrosão é menor nos ensaios com aditivos, ou seja, estes depósitos apresentam melhores propriedades anticorrosivas devido à sua espessura.

Fazendo uma breve comparação da razão Mn/Zn na lixívia sem aditivo e com aditivo podemos verificar que na presença de aditivos promove-se a formação de depósitos mais ricos em zinco.

#### **4. CONCLUSÕES**

Este estudo insere-se num objectivo de desenvolver e otimizar uma via hidrometalúrgica que constitui uma alternativa ao tratamento de baterias Zn-Mn menos intensivo em termos energéticos e ambientais. Concretamente, pretendeu-se dar um contributo para a extracção final dos iões metálicos presentes nas soluções após a operação de lixiviação de baterias esgotadas de Mn-Zn. Para tal efectuaram-se ensaios de electrodeposição metálica de lixívia, com o objectivo de recuperar o teor máximo de zinco e manganês. Tentou-se otimizar o processo de electrodeposição através da adição de aditivos na solução.

Assim a primeira conclusão que se pode retirar deste estudo é que as lixívias resultantes do tratamento hidrometalúrgico de baterias domésticas esgotadas, contendo essencialmente baterias de Zn-MnO<sub>2</sub> podem ser valorizadas directamente como banhos de electrodeposição das ligas de zinco.

Relativamente ao processo de electrodeposição, concluiu-se que a razão da deposição entre os metais Mn/Zn é influenciada pela corrente, pelo tempo, pela temperatura e pela utilização de aditivos. Correntes maiores favorecem a deposição de Mn. O potencial do processo tende a aumentar devido á alteração da superfície que passa de uma liga de aço para um depósito de zinco.

A presença de aditivos à base de alcatrões orgânicos resultado de processos de gaseificação térmica de biomassa sólida promove a formação de depósitos ricos em zinco.

Em meios salinos, verificou-se que as ligas contendo maior quantidade de Mn apresentam melhores propriedades anticorrosivas.

Para trabalhos futuros sugere-se o estudo da electrodeposição das ligas de Zn-Mn em condições de menor corrente e maior temperatura.

## 5. BIBLIOGRAFIA

- [1] Agência Portuguesa do Ambiente (2009). *“Caracterização da Situação dos Fluxos Específicos de Resíduos.”*
- [2] Agência Portuguesa do Ambiente (Março 2013). *“Resíduos Urbanos”*.
- [3] Agoukaris, D.C., Camargo, I.M.C., Cotrim, M.B., Flues, M., 2006, *“Behavior of zinc and manganese from alkaline batteries in a soil column”*, Quim. Nova, Vol. 29, No. 5, 960-964.
- [4] Almeida, M. F.; Xará, S. M.; Delgado, J. e Costa, C. A. (2005). Characterization of spent AA household alkaline batteries. *Waste Management*. 26: 466-476.
- [5] Bernardes, A.M. (2004), *“Recycling of batteries: a review of current processes and technologies”*, Journal of Power Sources 130.
- [6] Brito, P.S.D., Patrício, S., Rodrigues, L. R., Sequeira, C. A. S.(2012), *“Electrodeposition of Zn–Mn alloys from recycling Zn–MnO<sub>2</sub> batteries solutions”*, Surf. Coat. Technol., doi:10.1016/j.surfcoat.2011.11.036.
- [7] Cabral, M.; Clímaco, N.; Pessoa, P.; Ribeiro, J.(2007); *“Relatório Reciclagem de Pilhas Domésticas Esgotadas: Caracterização dos Componentes e Recuperação de Metais de Pilhas Domésticas Esgotadas, por Lixiviação”*.
- [8] CE (2009) *“Study on the calculation of recycling efficiencies and implementation of export article”* (Art. 15) of the Batteries Directive 2006/66/EC. Final Report.
- [9] Elaine Y. Matsubara, Cláudio R. Neri e J. Maurício Rosolen(2007), *“Pilhas Alcalinas: um dispositivo útil para o ensino da química”*, Ribeirão Preto – SP, Brasil.
- [10] Espinosa, D.C.R.; Tenório, J.A.S.(s.d.); *“ O estado-da-arte em reciclagem de pilhas e baterias”*.
- [11] Freitas, M.B.J.G., Pietre .K (2004), *“Electrochemical recycling of the zinc from spent Zn–MnO<sub>2</sub> batteries”*, Journal of Power Sources 128
- [12] Garcia, D.J.; Zapata, V.M.; Aguera, A.P.; Blanco, L.J.L.(1995); *“Las Pilas y baterías domésticas usadas en España: evaluación de su riqueza potencial y diseño de un método para su recuperación”*, Mapfre Seguridad, Nº 60
- [13] Gentil, V. (1996) ; *“Corrosão”*, 3ª Edição, Editora Adiliada, Rio de Janeiro
- [14] Giménez R. D.; J.J. García-Jareño; F. Vicente. (2003) Journal of Electroanalytical Chemistry
- [15] Mansfeld, F. (2009), *“Fundamental aspects of the polarization resistance technique— the early days”*, J Solid State Electrochem.

[16] Menezes, Tiago L(2008). *“Elaboração e Caracterização de Revestimentos Compósitos de Zinco com Talco e Bentonita.”* Porto Alegre: UFRGS

[17] Nogueira, C.A.(s.d), *“Reciclagem de Baterias de Níquel-Cádmio por processamento hidrometalúrgico”*- Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em engenharia de Materiais, Instituto Superior Técnico.

[18] Ponte, A. A.(2007); *“Fundamentos da Electrodeposição - Introdução.”* Curitiba: UFPR.

[19] Relatório Final do projecto FCT (POCTI/CTA/46315/2002)

[20] Santos, J. M. L. M.(s.d.), *“Análise do Fluxo de Pilhas e Acumuladores usados nos Resíduos Sólidos Urbanos”* - Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, perfil Engenharia Sanitária.

[21] Souza, R. P.(2011), *“O benzeno e a saúde humana: A normatização para sua utilização”*. Programa de Pós Graduação em Biociências Forenses. Goiás

#### **Sites Consultados:**

[22] [www.batrec.ch](http://www.batrec.ch) [Consultado a 5/6/2013]

[23]<http://www.alunosonline.com.br/quimica/hidrocarbonetos-aromaticos-sua-nomenclatura.html> [Consultado a 14/7/2013]

[24] [www.citron.ch](http://www.citron.ch) [Consultado a 5/6/2013]

[25] <http://www.revatech.be> [Consultado a 6/6/2013]

[26] <http://www.recupyl.fr/68-hydrometallurgie.html> [Consultado a 4/6/2013]

[27]<http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/energia/pilhas-baterias-e-energia.php>  
[Consultado a 14/6/2013]

[28]<http://www.hardware.com.br/tutoriais/baterias/pagina3.html> [Consultado a 16/6/2013]

[29] <http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/comofuncionam.html> [Consultado a 16/6/2013]

[30] <http://conceicaoferreira75.blogspot.pt/2012/02/primeira-bateria-eletrica.html>  
[Consultado a 16/6/2013]

[31] <http://luhghilardi.blogspot.com/feeds/posts/default> [Consultado a 16/7/2013]

[32] [http://www.wikienergia.pt/~edp/index.php?title=Pilha\\_de\\_zinco-carbono](http://www.wikienergia.pt/~edp/index.php?title=Pilha_de_zinco-carbono) [Consulta a 17/7/2013]

[33] <http://eletronicos.hsw.uol.com.br/baterias-ion-litium1.htm> [Consultado a 17/7/2013]