

Caracterização de pilhas e baterias proveniente de programa de devolução voluntária

RESUMO

Este trabalho tem por objetivos caracterizar uma amostra de pilhas e baterias usadas que foram devolvidas em um ponto de coleta público. As pilhas e baterias recebidas foram separadas por tipo e cada tipo pesado separadamente. Foi produzida uma amostra representativa de 10kg com as composição aproximada da amostra global. Esta amostra foi moída em moinho de martelos. O material moído foi submetido a ensaios para a sua caracterização química, granulométrica, e teor de umidade. A separação magnética do material moído em moinho de martelos não apresentou bons resultados. Cerca de 95% (em peso) das pilhas e baterias eram do tipo pilha seca ou pilha alcalina. O tipo de bateria recarregável que teve maior representatividade foi o de NiCd, apesar da Resolução 257/99 do Conama (em vigor na época da coleta do material) dizer que as baterias de NiCd deveriam ser devolvidas ao fabricante ou importador. O lote continha cerca de 20%Mn, 17%Zn, 13%Fe com diversos outros metais com concentração inferior a 1%. A umidade da amostra foi de 3,85%.

PALAVRAS-CHAVE: reciclagem, baterias, pilhas, caracterização de resíduos.

ABSTRACT

The objectives of this work are to characterize a sample of mixed types of spent batteries. The different types of batteries were segregated and weighted. A representative 10kg sample was produced according to the approximated composition of the global sample. This representative sample was ground using hammer mill. The ground material was characterized through: chemical analysis, particle size distribution test and measurement of its initial moisture concentration. Magnetic separation of ground material was not effective. About 95w% of the total waste correspond to dry cell and alkaline batteries. NiCd was the rechargeable battery type most common, despite the fact the Brazilian law states that this kind of battery must be delivered to the producer or importer for proper disposal. The sample contained about 20w%Mn, 17w%Zn, 13w%Fe and several other metals with concentrations inferior to 1w%. The moisture of the sample was 3.85%.

KEYWORDS: recycling, batteries, waste characterization.

Denise Croce Romano Espinosa
Profa. Associada, Depto. Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica - USP
Email: espinosa@usp.br

Jorge Alberto Soares Tenório
Prof. Titular, Depto. Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica - USP

INTRODUÇÃO

O descarte de pilhas e baterias no Brasil é regulamentado pela Resolução 401 do Conama (Conselho Nacional do Meio Ambiente) de 2008 que substituiu a Resolução 257 do Conama de 1999. Atualmente, observa-se um crescente interesse pela coleta e consequente destinação deste tipo de resíduo. No Brasil, este comportamento é evidenciado pelo aumento da quantidade de iniciativas isoladas para coletas de pilhas e baterias esgotadas.

Em outros países, novas

legislações também têm entrado em vigor incentivando a coleta e reciclagem deste resíduo e regulando seu descarte, como a Diretiva 2006/66/EC da União Européia que proíbe o descarte de pilhas e baterias em aterros sanitários e incineradores, além de estabelecer limites mínimos de coleta (FERELLA et al., 2008)(ESPINOSA et al., 2004a)(ROGULSKI e CZERWINSKI, 2006) (BERNARDES et al, 2003).

O material proveniente dos programas de coleta tem como característica ser composto por diferentes tipos de pilhas e baterias, ou seja, há uma

mistura de diversos produtos com composição química bastante distinta uma da outra.

Os principais processos de reciclagem de pilhas e baterias foram desenvolvidos para trabalhar apenas com um tipo de pilha, podendo aceitar poucos outros tipos. Sendo que a contaminação da sucata pode causar dano ao processo (ESPINOSA et al., 2004b)(BERNARDES et al, 2004).

Na Tabela 1 estão apresentados os principais tipos de pilhas e baterias com seus principais componentes.

Tabela 1 - Principais tipos de pilhas e baterias com seus principais componentes

Tipo de sistema	Principais elementos
Pilha seca	Mn, Zn, Fe, C
Pilha Alcalina	Mn, Zn, Fe, C
NiCd	Ni, Cd, Co, Fe
NiMH	Ni, Fe, Terras Raras
Íons de Li	Al, Cu, C, Co, Li, Fe

O objetivo deste trabalho é caracterizar uma mistura de pilhas e baterias tendo por base o material pós-consumo, apresentando subsídios para o estudo de um processo de reciclagem para este material.

MATERIAIS E MÉTODOS

Objetivou-se o estudo de pilhas e baterias provenientes de devolução voluntária de uma parcela da população, este material foi cedido por uma Organização Não-Governamental (ONG) que coleta pilhas e baterias em alguns pontos da cidade de

São Paulo. Foi cedida a quantidade de pilhas e baterias recolhidas em um ponto de coleta na Zona Oeste da cidade de São Paulo num período de 30 dias. As pilhas botão eram removidas previamente pela ONG, assim não foi possível o estudo desse tipo de pilha.

Classificação e montagem do lote para estudo

O lote inicial coletado tinha cerca de 190kg. A partir deste lote, foi feita a classificação das pilhas e baterias usando como método a identificação visual e separação manual das pilhas e baterias.

Assim, o material foi classificado em pilhas secas, alcalinas, baterias de NiCd, baterias de NiMH e assim por diante, além disso foi verificado o estado de conservação. Os diferentes tipos de pilhas e baterias foram pesados separadamente.

A partir dos dados obtidos na classificação, foi montado um lote de 10kg para a etapa de caracterização. O lote manteve aproximadamente a mesma proporção dos principais tipos de pilhas e baterias. A Tabela 2 mostra a composição deste lote.

Tabela 2 - Composição do lote montado

	Peso (g)	%
Alcalina	5975,9	60,35
Seca	3533,7	35,68
NiMH	142,6	1,44
NiCd	183,5	1,85
Íons de Li	67,1	0,68
Total	9902,8	100

Caracterização

Para a caracterização primeiramente foi feita a moagem do material para posterior análise química, análise granulométrica, separação magnética e secagem.

Preparação da amostra e análise química

O material foi moído em moinho de martelos com grelha de 9mm. O material moído foi homogeneizado em misturador cerâmico por 2h. Após a homogeneização, foram obtidas 4 amostras através de quarteamento. A primeira amostra foi usada para o ensaio de classificação granulométrica, a segunda e a terceira para os ensaios de separação magnética e a última foi usada para a determinação da umidade da amostra.

Ainda por quarteamento, foram coletadas 3 amostras para análise química. Foram analisados os seguintes elementos: Fe, Ni, Mn, Zn, Cd, Co, Hg e Pb. O cádmio e o mercúrio foram analisados pela técnica de geração de hidretos. Já os outros metais foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica. Também foi feita a análise química de uma alíquota obtida por quarteamento por espectrometria de difração de raios-X.

Ensaio granulométrico

A amostra foi novamente quarteada para se

obter uma amostra de cerca de 500g para a realização do ensaio granulométrico. O ensaio granulométrico foi feito em um agitador de peneiras usando-se peneiras com as seguintes aberturas: 9,500; 4,750; 3,360; 2,360; 1,000; 0,600; 0,212 e 0,150 mm.

Separação magnética

Foi feita a separação magnética de duas partes do material moído (cada uma com aproximadamente 2kg) em um separador magnético de correias cruzadas. O objetivo desta etapa foi avaliar a possibilidade de se separar o Fe contido na amostra, uma vez que a maior parte deste elemento está na forma metálica nos invólucros externos de diversos tipos de pilhas e baterias.

Secagem

A última amostra foi colocada em um béquer de vidro de 2L e levada a uma estufa de laboratório previamente aquecida a 100°C onde ficou por 24 horas. A determinação da umidade livre da amostra foi feita pesando-se a amostra antes e depois da secagem.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Separação manual das pilhas e baterias

O lote de pilhas e baterias estudado foi separado manualmente e os

diferentes tipos de pilhas e baterias encontrados foram pesados separadamente. Os tipos de pilhas e baterias encontrados, assim como sua porcentagem em peso no lote estão mostrados na Tabela 3.

Nota-se que cerca de 95% do total é composto por pilhas alcalinas e pilhas secas. O terceiro tipo de bateria mais frequente foi de NiCd, 1,8% em peso do total. Foram encontradas principalmente dos tamanhos AA e AAA e apenas 3 baterias de celular. Segundo a Resolução 99/257 do Conama, vigente na época da coleta do lote estudado, as baterias de NiCd não devem ser descartadas junto ao lixo doméstico, sendo responsabilidade do fabricante ou importador o recebimento desse tipo de bateria. O fato de ter se encontrado baterias de NiCd nesse tipo de coleta indica que a população ainda não está devidamente informada em como identificar e em como fazer o descarte desse tipo de bateria.

As baterias de NiMH totalizaram 1,4% do lote estudado, das quais foram encontradas tanto baterias utilizadas em telefones celulares quanto tamanho AA e AAA. Já as baterias de íons de Li somente se apresentaram na forma de baterias para telefones celulares, com 0,7% em peso do total de pilhas e baterias estudado.

Tabela 3 - Tipos de pilhas e baterias presentes no lote estudado e sua respectiva % em massa.

Sistema	% em massa
Primárias	
Pilhas Alcalinas	60,0
Pilhas Secas	34,8
Baterias de Li	0,6
Pilhas Oxi-alcalina	0,1
Secundárias	
Baterias de NiCd	1,8
Baterias de NiMH	1,4
Baterias de íons de Li	0,7
Alcalinas recarregáveis	0,1
Não identificadas	0,5
Total	100,0

Condições do lote recebido

As pilhas e baterias recebidas são provenientes da devolução voluntária por parte de uma parcela da população. A maioria das pilhas e baterias ainda estava em bom estado de conservação, entretanto algumas já começavam a vaziar ou estavam estufadas. Apesar do bom estado de conservação, muitas pilhas e baterias foram descartadas em sacos plásticos ou unidas por fita adesiva com dizeres como "velhas" ou "lixo". Isso dificulta a separação, pois é necessário romper os sacos plásticos e retirar a fita adesiva que une pilhas e baterias de diversos tipos. Durante a etapa de separação manual foram encontradas pilhas ou baterias sem identificação ou com a conservação externa bastante deteriorada impossibilitando sua classificação. A triagem foi feita lendo se o exterior das pilhas e baterias,

conseqüentemente o estado de conservação foi essencial para uma identificação correta do tipo de sistema. Não existe um padrão de cor, por exemplo, para facilitar a identificação. As pilhas muitas vezes ficam identificadas apenas por um código escrito em letras pequenas.

Atualmente, os processos de reciclagem de pilhas e baterias tratam preferencialmente cada tipo separadamente, assim, a etapa de separação deveria ser otimizada. Para tanto, acredita-se que uma tarja colorida no rótulo de cada pilha ou bateria ajude nessa separação, tornando possível ainda o uso de separadores óticos. A separação apenas considerando o tamanho e formato não é suficiente, pois vários tipos de pilhas e baterias apresentam o mesmo tamanho e formato. Por exemplo, foram encontradas do tamanho AA pilhas alcalinas, pilhas secas, pilhas oxí alcalinas, baterias de NiCd, baterias de NiMH e

baterias alcalinas recarregáveis.

As pilhas tipo botão não foram doadas para o estudo, entretanto sua separação dos outros tipos de bateria parece ser simples, uma vez que suas dimensões são bastante reduzidas quando comparado com outros tipos de pilhas e baterias e provavelmente um peneiramento bastaria para a sua segregação.

Caracterização das pilhas e baterias recebidas

Caracterização química

Após a moagem e homogeneização foram retiradas três amostras independentes para análises químicas por espectrofotometria de absorção atômica. Os resultados das análises químicas destas três amostras estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados de análises químicas por espectrofotometria de absorção atômica de três amostras de pilhas e baterias moídas

Elemento	Am. 1	Am. 2	Am. 3	Média	
Fe	8,92	10,91	21,70	13,84	%
Ni	0,71	0,87	0,56	0,71	%
Mn	20,82	20,09	18,20	19,70	%
Zn	18,30	15,60	18,00	17,30	%
Cd	0,32	0,66	0,28	0,42	%
Co	0,14	0,14	0,13	0,14	%
Hg	0,08	0,04	0,06	0,06	mg/kg
Pb	0,02	0,03	0,03	0,03	%
Insolúveis (plástico + papel + grafite)	8,23	7,21	7,6	7,68	%

Os valores observados mostram que a heterogeneidade da amostra é pequena, ou seja, a dispersão dos resultados é relativamente pequena, considerando a precisão dos métodos de química analítica. O único elemento que apresentou maior dispersão foi o ferro, que também se

apresentou em partículas mais grosseiras na amostra, mas mesmo assim os resultados estão dentro do esperado.

A Tabela 5 apresenta a faixa de composição típica para os tipos de pilhas e baterias estudados e é uma adaptação de Rydh e Svård (2003). Foram consideradas

apenas as baterias NiMH tipo AB5 e os valores das baterias de íons de Li se referem aos vários tipos existentes (íons de Li (Co), (Co, Ni, Mn), (Mn) e (Ni)). Os dados relativos às pilhas secas e às pilhas alcalinas foram adaptados RAYOVAC (2007a) e RAYOVAC (2007b), respectivamente.

Tabela 5- Composição típica dos vários tipos de baterias estudados. Dados em porcentagem em massa (RAYOVAC, 2007a)(RAYOVAC, 2007b)(RYDH e SVÄRD, 2003)

Elemento	Pilha Seca	Pilha Alcalina	Ni-Cd	NiMH	Ions de Li
Al			0,019	0,5-2	4,6-24
Cd			15-20		
Ce				0,43-5,5	
Co			0,6	2,5-4,3	12-20
Cr			0,017	0,02-,08	
Cu					5-10
Fe	8-14	19-23	29-40	20-25	4,7-25
La				1,4-6,6	
Mn	17,7-20,2	20,2-24	0,083	0,81-3	10-15
Nd				0,96-4,1	
Ni	0,007	0,01	15-20	25-46	12-15
Pb		0,005			
Zn	18,9-24,8	11-16	0,06	0,092-1,6	

Tomando-se por base os valores apresentados na Tabela 5, e sabendo-se as proporções de cada tipo de bateria no lote, pode-se fazer uma estimativa do que seria a

composição química aproximada do lote. Na Tabela 6 os valores calculados estão apresentados, bem como os valores médios da composição analisada quimicamente

por espectrofotometria de absorção atômica, apresentados na Tabela 4, e os resultados da análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X.

Tabela 6- Cálculo da composição química esperada no lote com base nos dados da literatura e resultados das análises químicas por espectrofotometria de absorção atômica (AA) e espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) (dados em porcentagem em massa)

Elemento	Composição química calculada (média)	Analisado FRX	Analisado AA
Al	0,12	0,45	
Cd	0,33	0,46	0,42
Ce	0,043		
Co	0,17	0,22	0,14
Cr	0,001		
Cu	0,05	0,58	
Fe	17,7	24,58	13,84
La	0,058	0,08	
Mn	20,2	29,63	19,70
Nd	0,04		
Ni	0,94	1,65	0,71
Pb	0,003	0,06	0,03
Ti		0,13	
Zn	14,6		17,30

A dificuldade de se fazer estimativas com relação à composição da carga deve-se principalmente ao fato de existirem diversos fabricantes para cada sistema, além disso, a composição das baterias varia com o tempo na medida em que as mesmas vão sendo aperfeiçoadas. Isso é bem fácil de ser notado quando se pensa que há alguns anos atrás os celulares tinham um tamanho muito maior do que os

atuais, isso se deveu principalmente ao desenvolvimento de baterias que ocupam menos espaço, mas que tem a mesma capacidade de carga.

A presença de Ti indica que existem baterias de NiMH tipo AB2 (BERTUOL et al., 2009) na sucata coletada e não apenas AB5, com considerado para efeito de conta.

Nota-se que o Fe, o Mn e o Zn representam cerca de 50% da massa da amostra. A

concentração de Ni, quarto elemento com maior concentração, foi de cerca de 1%. Os outros elementos apresentaram concentrações inferiores à 1%.

Ensaio de classificação granulométrica

O resultado obtido no ensaio de classificação granulométrica está mostrado na Tabela 7.

Tabela 7- Resultados de classificação granulométrica da amostra de pilhas e baterias moídas

Abertura (mm)	% em massa retida
+ 9,500	10,28
-9,500 +4,750	17,79
-4,750 +3,360	7,49
-3,360 +2,360	6,46
-2,360 +1,000	9,80
-1,000 +0,600	10,76
-0,600 +0,212	15,48
-0,212 +0,150	2,55
-0,150	19,39

Nota-se que a distribuição de tamanhos cresce praticamente linearmente, ou seja, é distinto do comportamento gaussiano típico, portanto não se pode definir um tamanho médio de partícula. O processo de moagem em moinho de martelos provoca a desfragmentação do material dividindo-o em pelo menos duas classes de material, a saber, uma mais fina composta pelos materiais ativos dos eletrodos propriamente ditos, e uma mais grosseira formada por metais, plásticos, pedaços de grafite e anéis de vedação.

O recipiente externo de zinco das pilhas secas, bem como as carcaças metálicas, muitas vezes sofrem dobramento total ou parcial restando assim material fino.

Esperava-se que a moagem em moinho de martelos, ou seja, por impacto fizesse com que as carcaças de aço e os invólucros plásticos ficassem liberados, gerando assim duas categorias de materiais: uma grosseira rica em aço e plásticos e outra mais fina que seriam os constituintes dos eletrodos.

Entretanto, existe um efeito adverso

conseqüência de ocorrer o aprisionamento de material particulado dentro do material com granulometria maior.

Separação magnética

Os ensaios de separação magnética não apresentaram resultados satisfatórios uma vez que a fração magnética sempre ficou contaminada com material não-magnético dos eletrodos.

A razão deste comportamento deve-se basicamente ao efeito de dois eventos independentes que aconteceram simultaneamente. Primeiro o já descrito aprisionamento de material particulado nos copos de zinco das pilhas secas e nas carcaças de aço. O segundo efeito foi o arraste do material fino devido ao entrelaçamento dos tecidos presentes, nos quais os eletrólitos são embebidos na maioria das baterias recarregáveis, formando novelos que prendem fragmentos magnéticos e não magnéticos, prejudicando assim o processo de separação magnética. Assim, a separação magnética do material

moído não foi efetiva.

Umidade

A umidade da amostra foi determinada através da secagem em estufa aquecida a 100°C. A perda de massa observada foi de 3,85%.

CONCLUSÕES

1. Cerca de 95% do lote de pilhas e baterias recebido é composto por pilhas secas e pilhas alcalinas.

2. Aproximadamente 2% do lote de pilhas e baterias recebido é referente a baterias de NiCd, que foi o terceiro tipo de sistema mais freqüente. Este tipo de bateria deveria ser devolvido em assistências técnicas ou diretamente para o fabricante ou importador, conforme Resolução do Conama vigente na época da coleta.

3. Os principais componentes da sucata são Mn, Fe e Zn, totalizando cerca de 50%. Os outros elementos apresentaram concentração próximas ou inferiores à 1%

em massa.

4. A separação do Fe através de separação magnética não foi efetiva.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERNARDES, A.M.; ESPINOSA, D.C.R.; TENORIO, J.A.S. Collection and recycling of portable batteries: a worldwide overview compared to the Brazilian situation. *Journal of Power Sources*, v. 124. p.586-592. 2003.

BERNARDES, A.M., ESPINOSA, D.C.R., TENÓRIO, J.A.S. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. *Journal of Power Sources*, v.130. p.291-298. 2004.

BERTUOL, D.A., BERNARDES, A.M., TENÓRIO, J.A.S. Spent NiMH batteries-The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals. *Journal of Power Sources*, v. 193, 914-923. 2009.

ESPINOSA, D.C.R., BERNARDES, A.M., TENÓRIO, J.A.S. Brazilian policy on battery disposal and its practical effects on battery recycling. *Journal of Power Sources*, v.137. p.134-139. 2004 (a)

ESPINOSA, D.C.R.; BERNARDES, A.M., TENÓRIO, J.A.S. An overview on the current processes for the recycling of batteries. *Journal of Power Sources*, v. 135. p. 311-319. 2004 (b)

FERELLA, F., DE MICHELIS, I., VEGLIO, F. Process for the recycling of alkaline and zinc carbon spent batteries. *Journal of Power Sources*, v.183, p. 805-811. 2008.

RAYOVAC. Zinc Chloride Batteries (Heavy Duty & General Purpose) - "No Mercury, No Cadmium" Formula. Material Safety Data Sheet, 2007. Disponível na internet: <http://www.rayovac.com/technical/msds/007132.pdf> Acesso em: julho de 2008 (a).

RAYOVAC. Alkaline Batteries - "No Mercury" Formula. Material Safety Data Sheet, 2007. Disponível na internet: <http://www.rayovac.com/technical/msds/007120.pdf> Acesso em: julho de 2008 (b).

ROGULSKI, Z., CZERWINSKI, A. Used batteries collection and recycling in Poland. *Journal of Power Sources*, v.159, p. 454-458. 2006.

RYDH, C. J.; SVÄRD, B. Impact on global metal flows arising from the use of portable rechargeable batteries. *The Science of the Total Environment*, v.302, p.167-184. 2003.