

# Utilização de rejeitos de pilha zinco-carvão em argamassas e concretos de cimento Portland

## *(Waste preparing of zinc battery for use in mortar and concrete materials of portland cement)*

**M. A. Coimbra, W. Libardi, M. R. Morelli**

*Departamento de Engenharia de Materiais - DEMA  
Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar  
Rod. Washington Luiz, km 235, S. Carlos, SP 13565-905  
mateuscoimbra@hotmail.com*

### Resumo

O objetivo deste trabalho foi recuperar um resíduo proveniente de pilhas do tipo zinco-carvão para ser utilizado como aditivo em argamassas e concretos, dando assim, uma solução para as pilhas e ao mesmo tempo ajudando a resolver a questão ambiental incluindo-as na indústria brasileira de reciclagem. Desse modo, foi possível caracterizar e avaliar as possibilidades de utilização desse rejeito. Foram coletadas pilhas para serem caracterizadas através de diferentes análises, assim como, densidade real e área específica (BET). Também se utilizou a técnica de difração de raios X, pH e microscopia eletrônica de varredura em conjunto com espectroscopia dispersiva de energia por raios X.

**Palavras-chave:** cimento Portland, resíduos, fluência, argamassa, concreto.

### Abstract

*The aim of this work was to recover one waste from zinc battery by use like additive in mortar and concrete materials and this way, promoting both battery and environment solutions. Hence, the morphological, chemical and mineralogical characterizations were made focusing its use in the recycling Brazilian industry. Moreover, the tests performed in a true density and specific surface area (BET), X-ray diffraction, pH and scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (EDS).*

**Keywords:** Portland cement, residues, creep, mortar, concrete.

## INTRODUÇÃO

Calcula-se que a primeira pilha fabricada no mundo surgiu no ano de 100 a.C. Era um modelo babilônico, que consistia na introdução de uma vasilha de ferro dentro de um cilindro de cobre, imersos em uma solução de sulfato cúprico. Nas antigas ruínas babilônicas, arqueólogos germânicos encontraram pilhas rudimentares e jóias eletrodouradas com aproximadamente 4000 anos.

Contudo, o nome mais aceito para o inventor da pilha é o físico italiano Alessandro Volta (1745-1827). Para transformar energia química em energia elétrica, ele se baseou em relatos de diversas experiências sobre fenômenos elétricos, como os de Petrus van Musschenbroek, Giovanni Batista Beccaria, Jean Antoine Nollet e, principalmente, nos estudos do seu amigo, o médico e físico Luigi Galvani.

Em 1786, Galvani realizou uma experiência curiosa: pendurou a perna de uma rã em um guincho de bronze preso a um poste de ferro. Durante uma tempestade, observou que a faísca elétrica a fazia saltar e concluiu que para se obter eletricidade eram necessários dois metais diferentes e um pedaço de carne. Alessandro Volta, interpretou de outra

maneira, acreditando que para produzir eletricidade eram necessários dois metais e um líquido que contenha íons. Depois de comprovar sua teoria em outras experiências, Volta construiu sua primeira pilha, em 1800. A unidade de potencial elétrico "Volt" tem esse nome em homenagem ao cientista [1].

A eficiência da pilha de Volta mostrou-se limitada, devido ao fenômeno da polarização. A reação da pilha provocava o surgimento de bolhas de hidrogênio em torno do disco de cobre, formando uma película sobre a superfície que isola a corrente, comprometendo a eficácia. Esse problema foi superado pelo químico inglês John Daniell, em 1836. A pilha consistia de um eletrodo negativo de zinco mergulhado em um eletrólito de ácido sulfúrico diluído, e um eletrodo de cobre em uma solução saturada de sulfato de cobre. Os dois líquidos eram separados por uma membrana porosa, e não ocorria o efeito da polarização. Três anos depois, William Grove inventou a pilha *termovoltáica e eletroquímica*, utilizando arame de platina como eletrodo e, como eletrólito, ácido sulfúrico e ácido nítrico [2].

Em 1868, o engenheiro francês George Leclanché construiu uma pilha que tinha eletrólito líquido composto por uma solução forte de cloreto de amônio. O eletrodo negativo era uma placa de zinco e o positivo um bastão de carvão inserido

em um tubo poroso, contendo também carvão esmagado e dióxido de manganês.

Gassner aperfeiçoou a pilha de Leclanché em 1886, substituindo a solução eletrolítica por uma pasta úmida. Nessa pilha, o zinco aparece como recipiente, além de ser o pólo negativo. A maioria das “pilhas secas” da atualidade derivam da pilha criada por Gassner.

O aproveitamento dos rejeitos através de estudos capazes de detectar suas potencialidades e viabilizar sua seleção preliminar é encarado hoje como atividade complementar, que pode contribuir para diversificação dos produtos, diminuição dos custos finais, além de resultar em diferentes alternativas para matérias-primas para uma série de setores industriais [3].

A reciclagem dos rejeitos gerados pelas indústrias para uso como matérias-primas alternativas não é nova, e tem sido efetuada com sucesso em vários países. A construção civil é o ramo da atividade tecnológica que pelo volume de recursos naturais consumidos, parece ser bastante indicado para absorver rejeitos sólidos [2].

Recentemente, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) publicou a resolução 257/99 que delineou o destino de baterias e pilhas no país. O artigo 6º da lei determina que, a partir de 1º de janeiro de 1999, a fabricação, importação e comercialização de pilhas obedeceria aos seguintes limites de metais ativos nas pilhas: 0,010% em peso de mercúrio, 0,015% de cádmio e 0,200% de chumbo.

Neste contexto, se encontram as pilhas de zinco-carvão, que devido ao uso fácil e pelo razoável desempenho ou pela razão (característica da pilha)/preço, são bastante utilizadas. O significativo aumento no uso deste tipo de pilha, nos últimos dez anos, se deu por este tipo de pilha não utilizar metais pesados como o mercúrio e introduzir o conceito de “baterias livre de metais pesados”. Durante a última década houve um grande aumento na conscientização ambiental e na legislação no que diz respeito aos resíduos [4].

Atualmente, cerca de 4% do zinco produzido no Brasil é utilizado pela indústria de pilhas, ou seja, 8 mil toneladas ao ano são usadas e depois descartadas, pelos consumidores, no lixo doméstico. As pilhas ainda não estão entre aqueles produtos separados nas coletas seletivas de lixo ou apanhadas por catadores nos lixões e não existem empresas recicladoras [5].

## MATERIAIS E MÉTODOS

### *Materiais*

Para a confecção das argamassas e concretos foram utilizados cimento Portland comercial da marca Itaú *CP II Z 32 RS* [6], areia “grossa” e brita 1 (nomes comercialmente utilizados).

O pó utilizado como rejeito proveniente de pilha utilizada foi obtido através de instituições que promovem coleta seletiva. Com a pilha aberta, foram separados os componentes que interessavam (eletrolito e cátodo) para então serem moídos em almofariz, secos em estufa e caracterizados.

A relação água/cimento (a/c) para as composições de argamassa e concreto foi fixada em 0,4. As amostras foram produzidas através da homogeneização manual e foi feita a

cura por 28 dias a uma temperatura de  $23 \pm 2$  °C e umidade relativa acima de 95%.

### *Difratometria de Raios X*

Os pós obtidos por desaglomeração em almofariz de amostras foram analisados através de difratometria de raios X. Utilizou-se um difratômetro Siemens modelo *D5000*, radiação  $\text{CuK}\alpha$ . As condições de operação foram: voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA,  $2\theta$  de 10° a 80° e varredura de 2 °/min.

### *Área Superficial Específica*

A área superficial específica das partículas das matérias-primas foi definida e determinada como a área acessível ou detectável da superfície de um sólido por unidade de massa de material, utilizando-se um equipamento Micromeritics Gemini II 2370 [7].

### *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Análises microscópicas foram realizadas para analisar os pós das matérias-primas e também para investigar o efeito das fases presentes da pilha na microestrutura da pasta hidratada. Foram analisadas as superfícies de fratura das amostras após 28 d de cura em recobrimento com ouro. Utilizaram-se microscópios eletrônicos de varredura Leica Cambridge modelo Stereoscan 440, com feixe de elétrons incidentes de 20 kV, DMS 940A - ZEISS com feixe de elétrons incidentes de 20kV, XL 30 TMP - Philips com feixe de elétrons incidentes de 30 kV e XL 30 FEG - Philips com feixe de elétrons incidentes de 30 kV.

### *Resistência Mecânica à Compressão*

A resistência à compressão foi analisada em um equipamento INSTRON 5500 R (25000 kg) Reversible Load Cell, sob consulta da normalização brasileira (MB-1) [8].

### *Porosimetria de Mercúrio*

Os corpos-de-prova foram analisados quanto à distribuição do tamanho de poros através da técnica de intrusão de mercúrio, utilizando-se um porosímetro *Aminco-Winslow* modelo 5-7118 [7].

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma de raios X do cimento puro está apresentado na Fig. 1.

O cimento Portland Tipo II é utilizado para uso geral, especialmente quando se deseja moderada resistência ao sulfato ou moderado calor de hidratação. As fases necessárias para que isto ocorra são:  $\text{C}_3\text{A}$  ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) e  $\text{C}_3\text{S}$  ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  também chamada de *alita*). A norma limita a quantidade de  $\text{C}_3\text{A}$  no cimento no máximo em 8%. Como se vê através do difratograma da Fig. 1 existe uma predominância das fases  $\text{C}_3\text{S}$  ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) e  $\text{C}_2\text{S}$  ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  também chamada de

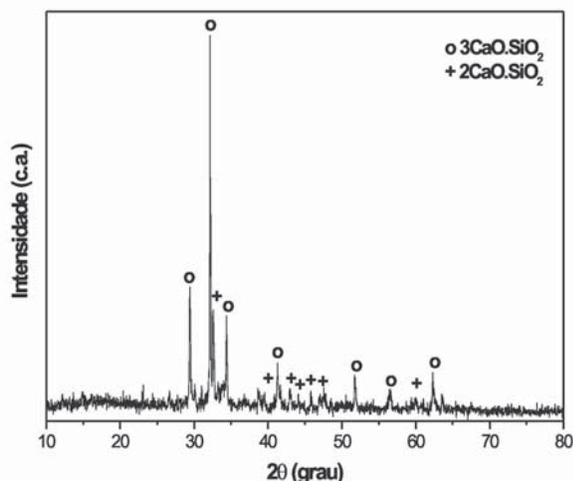


Figura 1: Difratoograma de raios X do cimento Portland CP II Z 32 RS, Itaú.

[Figure 1: X-ray diffraction pattern of CP II Z 32 RS Portland cement (Itaú).]

belita), demonstrando que se confirma uma das fases, a qual a literatura reporta ( $C_3S$ ), mas não confirma a outra ( $C_3A$ ), no nível de detecção dos raios X.

Na Fig. 2 e na Tabela I são apresentadas micrografias e resultados da caracterização do cimento Portland, respectivamente.

Nas micrografias da Fig. 2 são apresentadas as fases de maior predominância no cimento Portland Itaú CP II Z 32 RS, ou seja, a fase  $C_3S$  ( $1 - 3CaO.SiO_2$ ) e a fase  $C_2S$  ( $2 - 2CaO.SiO_2$ ); responsáveis pela resistência do concreto, detectados pela difração de raios X e por análise de EDS.

Na Tabela I pode-se observar que a densidade e a área superficial específica do cimento Portland são relativamente altas se comparadas às da areia ( $2,74 \text{ g/cm}^3$  e  $1,95 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente).

O rejeito da pilha zinco-carvão não apresentou estrutura cristalina, sendo necessária outra técnica para identificação das fases, assim como a espectroscopia dispersiva de energia por raios X (EDS), diferente da difração de raios X.

Na Fig. 3 é possível observar a heterogeneidade quanto à forma e o tamanho das partículas. Observa-se também uma textura rugosa que poderá auxiliar na aderência à pasta cimentante. Nas Tabelas II e III estão apresentadas algumas características físicas analisadas e também a análise por EDS, mostrando a parcela mais geral da pilha zinco-carvão – o eletrólito, respectivamente.

A microestrutura é a estrutura fina de um material, observável com auxílio de um microscópio. Uma micrografia eletrônica de varredura, com relativo aumento de uma pasta endurecida, mostra que a estrutura não é homogênea (Fig. 4-A).

Enquanto algumas áreas são porosas (Fig. 4A-1), outras são altamente densas (Fig. 4A-2).

Em áreas porosas, é possível observar fases hidratadas individuais sob aumento maiores (Fig. 4-B). Por exemplo, podem ser vistos cristais grandes de hidróxido de cálcio,

agulhas finas e longas de etringita (designação mineralógica de alto-sulfato ou trissulfoaluminato de cálcio hidratado) e agregações de cristais fibrosos pequenos de silicato de cálcio hidratado.

Basicamente, existem dois mecanismos de hidratação do cimento Portland.

A hidratação por dissolução-precipitação envolve a dissolução de compostos anidros em seus constituintes iônicos, formação de hidratos na solução e, devido a sua baixa solubilidade, uma eventual precipitação de hidratos provenientes da solução supersaturada.

Logo, o mecanismo dissolução-precipitação visa uma completa reorganização dos constituintes dos componentes originais durante a hidratação do cimento. De acordo com outro mecanismo, denominado topoquímico ou hidratação no estado sólido do cimento, as reações ocorrem diretamente na superfície dos componentes do cimento anidro sem entrarem em solução.

Aparentemente, o mecanismo de dissolução-precipitação é dominante nos estágios iniciais de hidratação do cimento. Em estágios posteriores, quando a mobilidade iônica na solução se torna restrita, a hidratação da partícula residual de cimento pode ocorrer por reações no estado sólido.

Na Fig. 4 os cristais maciços são de hidróxido de cálcio, enquanto os cristais de  $C-S-H$  ( $CaO-SiO_2-H_2O$ ) são pobremente cristalinos e mostram uma morfologia fibrosa.

Para efeitos comparativos, o valor da resistência à compressão foi determinado pela compressão axial de quatro (04) corpos-de-prova cilíndricos com  $50 \times 100 \text{ mm}^2$ , após 28 d de cura, até a ruptura. O valor da resistência à compressão foi a média dos quatro valores, expressa em MPa.

Na Fig. 5 e na Tabela IV estão mostrados o comportamento do concreto com a adição de rejeitos de pilhas, comparados ao concreto padrão (0% de adição de rejeito) e os desvios padrões, respectivamente.

Observou-se que o concreto, com adição de 1% em peso de pilha zinco-carvão, aumentou a resistência mecânica à compressão e diminuiu a deformação, em relação ao concreto padrão (sistema com controle de carga). Porém, com 10% de adição, o concreto não apresentou fase aglomerante suficiente para apresentar resistência. Inclusive, mostrou características de “esfarelamento” e perda de partículas de areia e brita, não mantendo a homogeneidade em sua utilização.

Uma possibilidade a ser evidenciada, para a composição contendo 1% de adição, foi a formação de agulhas que

Tabela I – Propriedades do cimento Portland Itaú.

[Table I – Physical properties of Itaú Portland cement.]

Propriedade	Quantificação
Aparência	Pó cinza claro
Densidade real	$3,18 \text{ g/cm}^3$
Área superficial específica	$3,15 \text{ m}^2/\text{g}$
pH	12,7

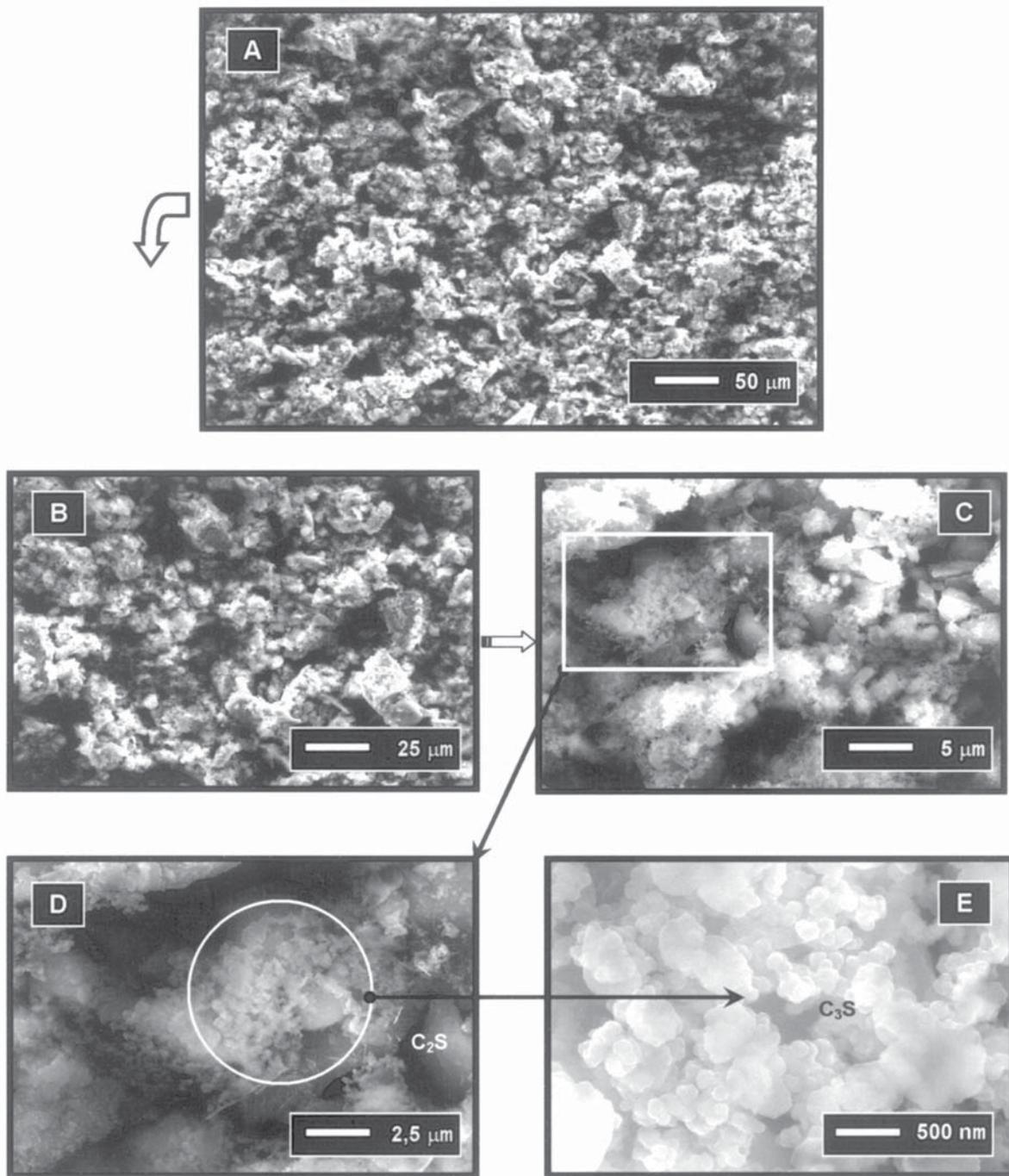


Figura 2: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do cimento Portland Itaú apresentando suas principais fases:  $C_3S$  e  $C_2S$ . A) Aspecto geral da amostra (500X); B) Detalhe (1.000X); C) Detalhe (5.000X); D) Detalhe dos cristais (10.000X); E) Detalhe dos cristais (50.000X).

[Figure 2: Micrographs obtained by scanning electron microscopy of Portland cement (Itaú) with its main phases:  $C_3S$  e  $C_2S$ . A) General aspect (500X); B) Detail (1,000X); C) Detail (5,000X); D) Crystal details (10,000X); E) Crystal details (50,000X).]

possibilitou o entrelaçamento das fases da pilha com a pasta de cimento fazendo com que, provavelmente, aumentasse a resistência mecânica (Fig. 6) e para a composição contendo 10% de adição, uma possibilidade foi a interferência dos

constituintes da pilha nas reações de hidratação da pasta de cimento, visto experimentalmente pelo típico odor de amônia na mistura (das matérias-primas do concreto).

Na Fig. 6 estão apresentadas as variações da distribuição

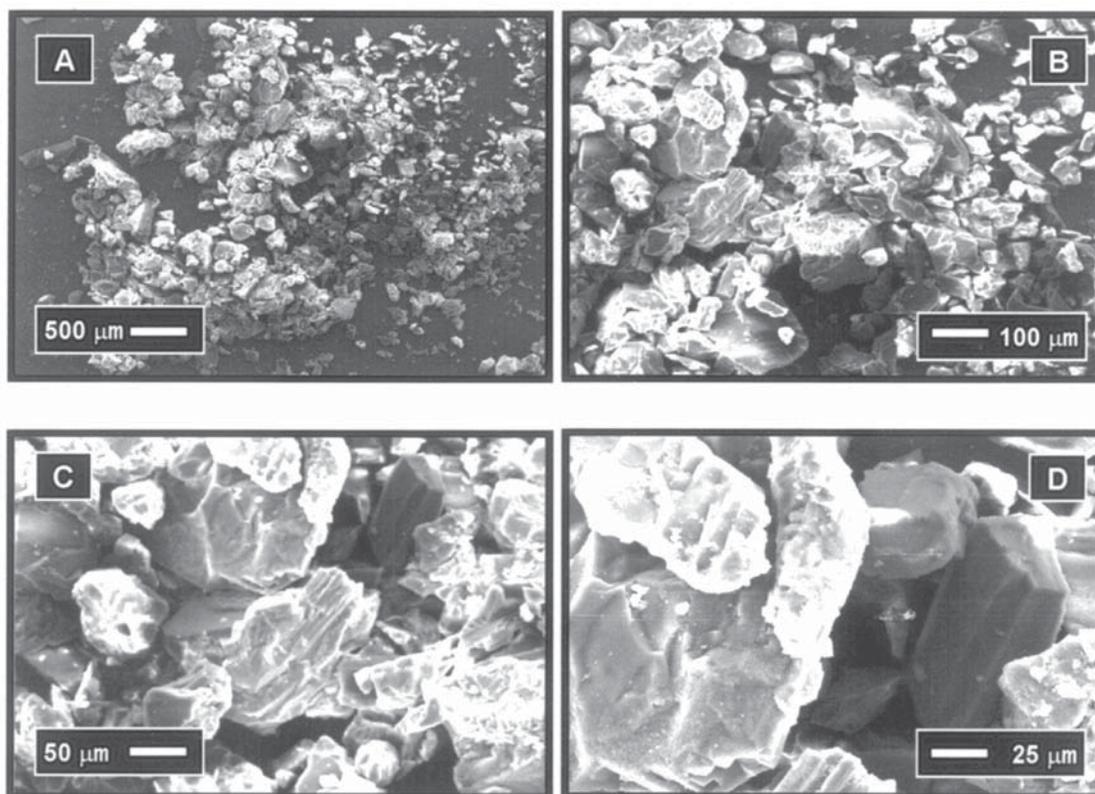


Figura 3: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pilha. A) Aspecto geral da amostra (100X); B) Detalhe (250X); C) Detalhe (500X); D) Detalhe dos cristais (1.000X).

[Figure 3: Micrographs obtained by scanning electron microscopy of zinc-carbon battery. A) General aspect (100X); B) Detail (250X); C) Detail (500X); D) Crystal details (1,000X).]

Tabela II – Características físicas da pilha zinco-carvão.  
[Table II – Physical characteristics of the zinc battery.]

Propriedade	Quantificação
Aparência	Pó preto
Densidade real	3,63 g/cm <sup>3</sup>
Área superficial específica	4,43 m <sup>2</sup> /g
pH	6,148

Tabela III – Espectroscopia dispersiva de energia por raios-X (EDS) do pó da pilha zinco-carvão.  
[Table III – X-ray dispersive spectroscopy results of the zinc battery.]

Elemento	% em peso
C	18,30
O	19,30
Cl	0,60
Mn	18,40
Zn	32,50
Outros	10,90

Tabela IV – Desvio padrão referente à resistência à compressão axial para amostras de concretos contendo rejeito de pilhas, após 28 dias de cura a 23 °C e umidade relativa acima de 95%.  
[Table IV – Strength standard deviation for concrete samples with battery waste, after 28 d of aging in 95% relative humidity and 23 °C.]

Rejeito de Pilha (%)	Zinco-carvão (MPa)
0	0,31
1	4,75
10	0,01

do tamanho de poros, como função de rejeitos de pilhas (zinco-carvão, com 1 e 10% de adição ao concreto), em comparação ao concreto padrão. Vale ressaltar que os ensaios foram realizados em duplicata para confirmação.

Na Fig. 7 é observado um aumento do tamanho de poros e da porosidade total aberta, para o concreto com adição de pilhas (com 1% e 10% de adições).

Nesse sentido, fisicamente era de se esperar uma diminuição nos valores de resistência mecânica (Fig. 5). No entanto, provavelmente devido à junção das fases (segundo análises de EDS) das pilhas ao concreto (para a composição

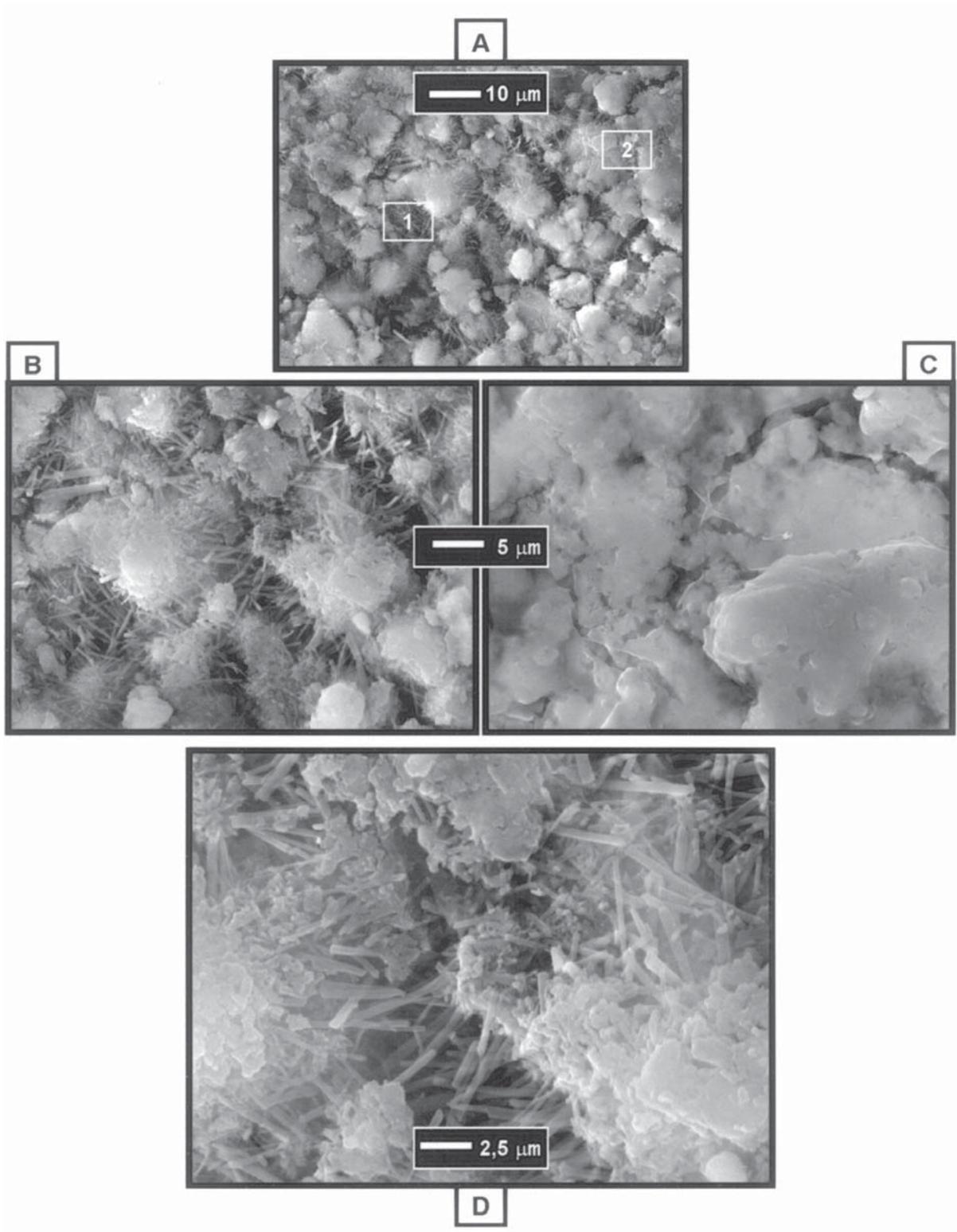


Figura 4: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de uma amostra fraturada de uma pasta de cimento Portland com 14 d de idade. A) Aspecto geral da amostra (5.000X); B) e C) Detalhes (10.000X) e D) Detalhe (20.000X).

[Figure 4: Micrographs obtained by scanning electron microscopy of a fractured sample of cement Portland paste with 14 d of aging. A) General aspect (5,000X); B) and C) Details (10,000X); D) Detail (20,000X).]

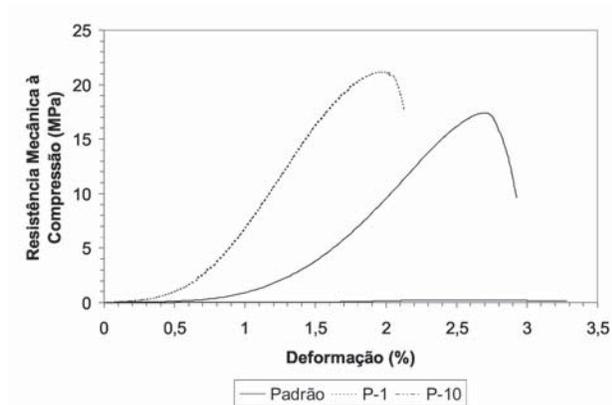


Figura 5: Resistência à compressão axial para amostras de concretos contendo rejeitos de pilhas zinco-carvão com 0 (amostra padrão), 1 e 10% de adição em peso, após 28 dias de cura a 23 °C e umidade relativa acima de 95%.

[Figura 5: Strength for concrete with 0, 1 and 10 wt.% of zinc-coal battery waste addition, after 28 d of aging in 95% relative humidity and 23 °C.]

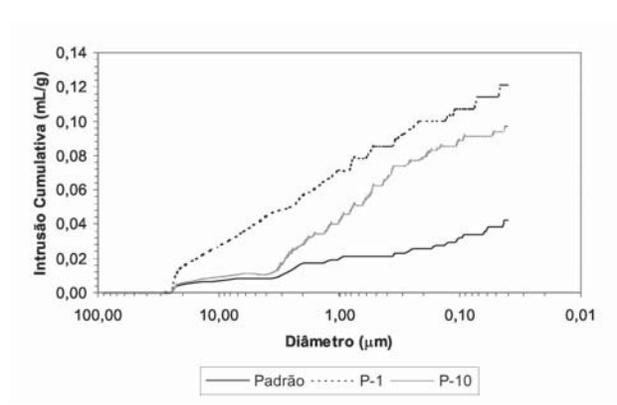


Figura 7: Curvas de distribuição de tamanho de poros em função do teor da pilha zinco carvão (adição de 1 e 10% em peso) para amostras de concreto após 28 dias de cura a 23 °C e umidade acima de 95%.

[Figure 7: Pore size distribution curves as a function of zinc-coal addition to concrete for concrete samples (with 1 and 10 wt.% addition), after 28 d of aging in 95% relative humidity and 23 °C.]

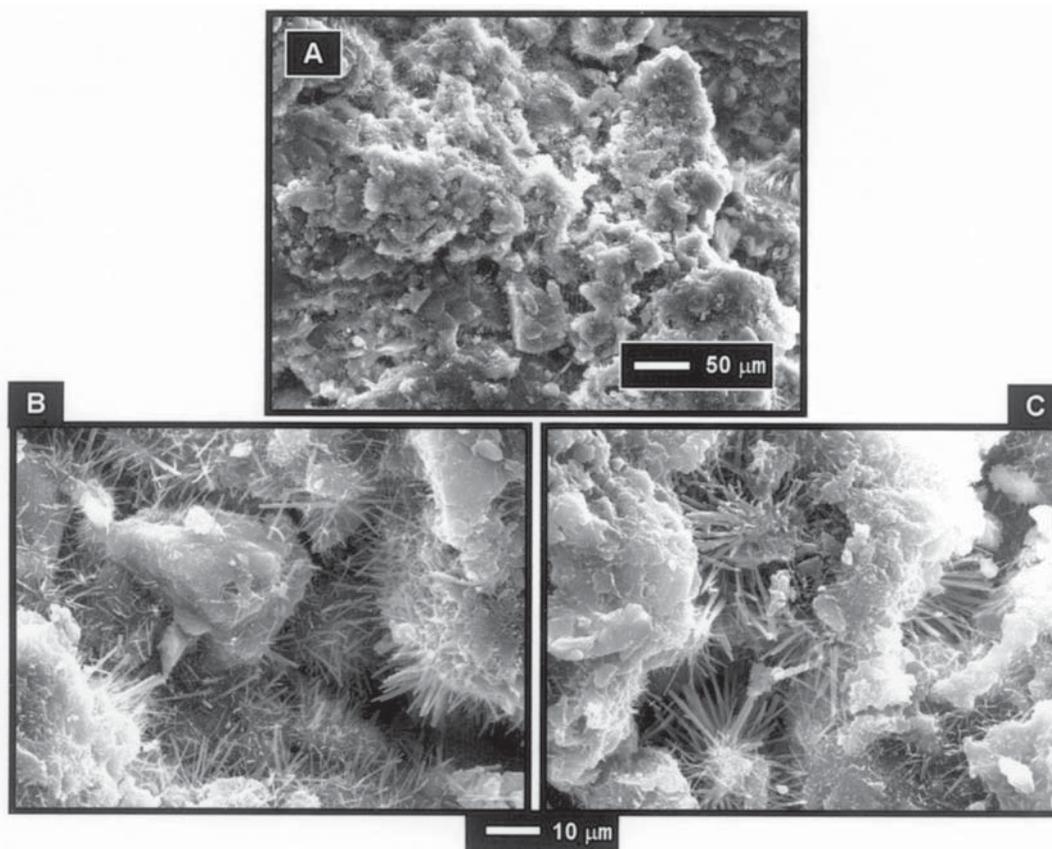


Figura 6: Micrografias do concreto modificado com 1% em peso de pilha zinco-carvão, após 28 d de cura a 23 °C e umidade acima de 95%. A) Aspecto geral da amostra (1,000X); B) e C) Detalhes das agulhas (5,000X).

[Figure 6: Micrographs of modified concrete with 1 wt.% of zinc-coal addition, after 28 d of aging in 95% relative humidity and 23 °C. A) General aspect (1,000X); B) and C) Needle details (5,000X).]

com 1% de adição), com a formação das fases hidratadas do cimento, existindo assim, uma contribuição mútua para a melhora na resistência mecânica à compressão.

## CONCLUSÕES

O concreto com adição de rejeito de pilha zinco-carvão representa uma atraente classe de materiais para o desenvolvimento de pesquisas científicas e tecnológicas, dado o grande número de prováveis aplicações na construção civil, e à falta de conhecimento para o controle das inúmeras variáveis que regem as características finais deste tipo de material.

Para as condições utilizadas nos ensaios, os resultados foram pertinentes ao que a literatura e a normalização expõem. A utilização de rejeitos de pilhas zinco-carvão produziu concretos com diferentes características.

Através das análises dos resultados, conferiu-se a efetividade de algumas adições ao concreto, por exemplo, observando a melhora na resistência mecânica à compressão, como observado para a amostra P<sub>1</sub> (com 1% em peso de adição), inclusive diminuindo a sua deformabilidade (para sistema com controle de carga).

Assim, os resultados mostraram que é possível obter concretos para finalidades específicas, por meio das diferentes formas de compor as quantidades adicionadas de pilhas, estabelecendo assim, um melhor controle microestrutural para elaboração de composições a serem estudadas quanto a um controle macroestrutural através de diferentes propriedades.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processo n. 02/03749-8).

## REFERÊNCIAS

- [1] F. Bech, P. Rüetschi, Rechargeable batteries with aqueous electrolytes, *Electrochim. Acta* **45**, 15-16 (2000) 2467-2482.
- [2] F. Ahmed, The battery recycling loop: a European perspective, *J. Power Sources* **59**, 1-2 (1996) 107-111.
- [3] ENBRI. Development of a framework for environmental assessment of building materials and components (ENBRI Proposal to European Community BRITE EURAM) (1994).
- [4] M. Randall, *M. Environ. Prog.* **14** (1995) 232-239.
- [5] J. P. Wiaux, Spent battery sorting: the future, 4<sup>th</sup> Int. Battery Recycling Cong., Hamburg, Germany (1998).
- [6] ABNT, NBR 5737, Cimento Portland resistente aos sulfatos, Rio de Janeiro (1992).
- [7] IUPAC, Physical Chemistry Division Commission on Colloid and Surface Chemistry, Recommendations for the Characterization of Porous Solids (Technical Report) *Pure & Applied Chem.* **66**, 8 (1994) 1739-1758.
- [8] ABNT, MB-1, Cimento Portland: Determinação da resistência à compressão, Rio de Janeiro (1991). (*Rec. 27/08/03, Ac. 10/10/03*)