



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

GUILHERME SANTANA DE OLIVEIRA

**ANÁLISE POR TÉCNICAS EXPLORATÓRIAS E ANALÍTICAS DOS
COMPOSTOS DE Zn E Mn RECUPERADOS DE PILHAS ALCALINAS
ESGOTADAS**

Londrina

2023

GUILHERME SANTANA DE OLIVEIRA

**ANÁLISE POR TÉCNICAS EXPLORATÓRIAS E ANALÍTICAS DOS COMPOSTOS
DE Zn E Mn RECUPERADOS DE PILHAS ALCALINAS ESGOTADAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina como requisito à obtenção ao título de Mestre.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ieda Spacino Scarminio

Co-orientador: Prof. Dr. Jair Scarminio

Londrina

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Oliveira, Guilherme Santana de.

Análise por técnicas exploratórias e analíticas dos compostos de Zn e Mn recuperados de pilhas alcalinas esgotadas / Guilherme Santana de Oliveira Oliveira.

- Londrina, 2023.

68 f. : il.

Orientador: Ieda Spacino Scarminio Scarminio.

Coorientador: Jair Scarminio Scarminio.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2023.

Inclui bibliografia.

1. Pilhas alcalinas - Tese. 2. Separação de compostos - Tese. 3. Planejamento experimental - Tese. 4. Análise exploratória - Tese. I. Scarminio, Ieda Spacino Scarminio. II. Scarminio, Jair Scarminio. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU 54

GUILHERME SANTANA DE OLIVEIRA

**ANÁLISE POR TÉCNICAS EXPLORATÓRIAS E ANALÍTICAS DOS COMPOSTOS
DE Zn E Mn RECUPERADOS DE PILHAS ALCALINAS ESGOTADAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina como requisito à obtenção ao título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA:

Prof.^a Dr.^a Ieda Spacino Scarminio
UEL/Departo. de Química – Londrina, PR.

Prof. Dr. Roberto de Matos
UEL/Departo. de Química – Londrina, PR.

Prof. Dr. Alexandre Urbano
UEL/Departo. de Física – Londrina, PR.

Londrina, 17 de abril de 2023

AGRADECIMENTOS

Primeiro a Deus, que me guiou até aqui, com sua infinita misericórdia e sem Ele não teria alcançado todas as conquistas em minha vida;

À minha família, que me apoiou em todos os momentos da minha vida. Em especial aos meus pais que pude contar com o amor e apoio em todos os momentos da minha vida. E que durante a pandemia vivemos momentos ruins e de saudades, mas graças a Deus passamos por esse período;

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Ieda Spacino Scarminio que desde o primeiro ano da graduação me acolheu em seu grupo de pesquisa, onde pude crescer na carreira acadêmica também como pessoa e ao iniciar a pós-graduação esteve presente, me deu oportunidade de mudar minha linha de pesquisa;

Ao professor Dr. Jair Scarminio que também me acolheu em seu grupo de pesquisa sobre pilhas e baterias, onde tive a oportunidade de aprender muito sobre o tema, e que me orientou na execução das etapas experimentais do trabalho;

Ao Dr. Paulo Rogério Catarine técnico do laboratório Filmes Finos e Materiais (FilMat) que além da análise dos difratogramas apresentados nesse trabalho contribui com as discussões e ideias sobre o trabalho, para melhor desenvolvê-lo;

Ao professor Dr. Paulo Sérgio Parreira e ao laboratório LARX da Universidade Estadual de Londrina pelas análises de Fluorescência de raios-X por Energia dispersiva (EDXRF);

Aos amigos de Laboratório (FilMat) Lucas Sita e Gabriel Gonzaga, que me ajudaram no laboratório e nas discussões e apresentações de seminários do grupo de pesquisa;

Citar *in memoriam* da grande amiga Fernanda Delaroza Risso que nos deixou de forma tão precoce.

OLIVEIRA, Guilherme Santana de. **Análise por técnicas exploratórias e analíticas dos compostos de Zn e Mn recuperados de pilhas alcalinas esgotadas**. 2023. 68 folhas. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2023.

RESUMO

Pilhas alcalinas são um tipo de resíduo sólido que impactam o meio ambiente, a compreensão dos fenômenos físicos e químicos associados à sua descarga auxiliam na busca por processos mais eficientes de recuperação dos compostos. Uma abordagem combinada de ACP e refinamento de Rietveld em dados de difração de raios-X foi empregada para analisar as fases cristalinas presentes em amostras extraídas das superfícies interna e externa do cátodo de uma pilha primária alcalina Zn-MnO₂ esgotada. Os resultados do ACP foram posteriormente confirmados por análise cristalográfica dos dados de difração de raios-X. Os refinamentos de Rietveld realizados nos padrões de difratograma de raios-X forneceram a massa relativa das fases identificadas nas amostras das duas superfícies catódicas. Conhecer a composição química dos componentes das pilhas descarregadas ajuda a entender as reações eletroquímica neste tipo de pilha é o primeiro passo para se estabelecer processos de reciclagens. Testes de lixiviação para recuperação de Mn e Zn foram realizados com um planejamento fatorial fracionário 2⁵⁻¹, então a equação de regressão simples para extração de Mn foi determinada a partir dos dados experimentais em função da concentração de ácido sulfúrico, concentração de ácido ascórbico, relação sólido-líquido, temperatura e tempo de reação. A análise ACP permitiu discriminar a região da superfície catódica de onde vieram as amostras (seis regiões), inferir o número de fases cristalinas das amostras e o perfil das concentrações relativas em função da região da amostra. Os principais efeitos e interações foram investigados pela análise de variância (ANOVA). As condições ótimas de lixiviação reductiva foram determinadas como 0,5 mol/L de H₂SO₄, dosagem de ácido ascórbico 0,9 g/60mL, relação sólido-líquido 2 g/60mL, temperatura 55 °C e tempo 30 min. A análise exploratória dos difratogramas de raios-X dos óxidos obtidos após a lixiviação mostrou diferentes fases dependendo dos parâmetros utilizados na lixiviação ao final da recuperação do Mn. Os resultados do refinamento de Rietveld indicaram as fases principais como Na₄(SO₄)_{1.45}(CO₃)_{0.55}, Na₂Mn₃O₇, Mn₃O₄, ZnMn₂O₄.

Palavras chaves: Pilhas Alcalinas. Separação de compostos. Planejamento experimental. Análise exploratória.

OLIVEIRA, Guilherme Santana de. **Analysis by exploratory and analytical techniques of Zn and Mn compounds recovered from depleted alkaline batteries.** 2023. 68 folhas. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2023.

ABSTRACT

Alkaline batteries are a type of solid waste that impacts the environment, understanding the physical and chemical phenomena associated with their disposal helps in the search for more efficient processes for recovering the compounds. A combined approach of PCA and Rietveld refinement on X-ray diffraction data was employed to analyze the crystalline phases present in samples extracted from the cathode's internal and external surfaces of a depleted Zn-MnO₂ alkaline primary battery. The PCA results were afterward confirmed by crystallographic analysis of the X-ray diffraction data. Rietveld refinements carried out on the X-ray diffractogram patterns furnished the relative weight of the identified phases in the samples of the two cathode surfaces. Know the chemical composition of the components of discharged batteries helps to understand the electrochemical reactions in this type of battery and is the first step towards establishing recycling processes. Leaching tests for Mn and Zn recovery were performed with a 2⁵⁻¹ fractional factorial design, then simple regression equation for Mn extraction was determined from the experimental data as a function of sulphuric acid concentration, ascorbic acid concentration, solid-liquid ratio, temperature, and reaction time. PCA analysis allowed discrimination of the cathode surface region where the samples came from (six regions), inferring the number of crystalline phases of the samples and the profile of the relative concentrations as a function of the sample region. The main effects and interactions were investigated by the analysis of variance (ANOVA). The optimal reductive leaching condition were determined as 0,5 mol/L of H₂SO₄, acid ascorbic dosage 0,9 g/60mL, solid-liquid ratio 2 g/60 mL, temperature 55 °C and time 30 min. The exploratory analysis of the X-ray diffractograms of the oxides obtained after the leaching showed different phases depending on the parameters used in the leaching at the end of the Mn recovery. Rietveld refinement results indicated the main phases as Na₄(SO₄)_{1.45}(CO₃)_{0.55}, Na₂Mn₃O₇, Mn₃O₄, ZnMn₂O₄.

Key-Words: Alkaline batteries. Separation of compounds. Experimental design. Exploratory analysis.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Componentes da bateria alcalina Zn-MnO₂. a) cátodo cilíndrico oco, b) separador, c) pino coletor do ânodo, d) caixa metálica, e) ânodo cilíndrico envolto pelo separador21
- Figura 2.** Regiões circulares raspadas resultando em seis amostras: internas A, B, C (em amarelo) e externas D, E, F (em vermelho).....22
- Figura 3.** Fluxograma com o resumo dos procedimentos experimentais da primeira etapa ...23
- Figura 4.** Fluxograma com o resumo dos procedimentos experimentais da segunda etapa....26
- Figura 5.** Gráficos dos escores das duas primeiras componentes do método PCA; (a) os Fatores 1 e 2 após a rotação Varimax; (b) para as seis amostras do cátodo32
- Figura 6.** Gráfico dos loadings dos Fatores 1 e 2 em função dos ângulos 2θ33
- Figura 7.** (a) Discriminação das amostras do cátodo de pilha de Zn-MnO₂ novas e descarregadas pelo método ACP; (b) loadings em função dos ângulos de dispersão de raios-X 2θ para os Fatores 1, 2 e 335
- Figura 8.** Concentrações relativas dos pesos dos elementos Zn e Mn nas seis amostras das superfícies catódicas interna (A, B, C) e externa (C, D, E) e difratogramas de raios-X para as seis regiões do cátodo da pilha nova38
- Figura 9.** (a) Difratogramas de raios-X completos das seis amostras descritas na figura 8, (b) para 2θ de 35,5 a 37,0° e de 58 a 62,0° (c) As linhas pontilhadas exibem as duas fases em cada amostra40
- Figura 10.** As fases cristalinas Mn₃O₄ (vermelho) e ZnMn₂O₄ (azul) para os picos de difração (112), (103), (121), (224) obtidos por refinamento de Rietveld no difratograma medido (preto) da amostra B41
- Figura 11.** (a) Mudanças no peso relativo e (b) nos parâmetros de rede c e a = b do Mn₃O₄ e ZnMn₂O₄ encontrados nas superfícies catódica interna (A, B, C) e externa (D, E, F) de uma pilha de Zn-MnO₂ esgotada.....43

Figura 12. Respostas do planejamento, em %, em função dos fatores apresentados na tabela 4: concentração do ácido sulfúrico, concentração do ácido ascórbico, razão sólido líquido (S/L) e temperatura.....	45
Figura 13. Rendimento extrativo obtido por EDXRF e previsto pelo modelo da equação 12	48
Figura 14. Gráfico do rendimento experimental vs. rendimento calculado	49
Figura 15. Rendimento extrativo obtido por EDXRF para Zn e contaminantes Mn e S	49
Figura 16. Difrátogramas de DRX das amostras de Mn após calcinação de acordo com o planejamento fatorial fracionário 2^{5-1}	51
Figura 17. Gráfico dos escores dos três primeiros fatores após a rotação Varimax dos difratogramas das amostras de Mn após calcinação de acordo com o planejamento fatorial fracionário 2^{5-1}	52
Figura 18. Gráfico dos loadings dos Fatores (a) Fatores 1 e 2 em função dos ângulos 2θ e (b) Fatores 1 e 3 em função dos ângulos 2θ	54
Figura 19. Análise hierárquica das amostras de Mn após a calcinação de acordo com o planejamento fracionário	56
Figura 20. Difrátogramas médios dos grupos formados na análise hierárquica para as amostras de Mn após calcinação de acordo com o planejamento fracionário.....	57
Figura 21. Gráfico dos escores dos três primeiros Fatores após a rotação Varimax dos resultados da EDXRF das amostras de Mn após a calcinação, de acordo com o planejamento fracionário.....	58
Figura 22. Difrátogramas de DRX das amostras de Zn após calcinação de acordo com o planejamento fracionário	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Planejamento fatorial 2^{5-1} , realizado para explorar a composição das fases cristalinas variando os parâmetros de lixiviação	24
Tabela 2. Elementos e seus pesos relativos para amostras extraídas das regiões (A, B, C) e (D, E, F) de baterias novas e usadas, conforme ilustrado na Figura 2.	37
Tabela 3. Peso relativo das fases cristalinas Mn_3O_4 , $ZnMn_2O_4$ e C encontradas nas seis amostras de cátodo da bateria descarregada. O número entre parêntese é o desvio padrão	43
Tabela 4. Rendimento extrativo final para Mn e Zn determinado por fluorescência de raios-X em função da variação dos parâmetros de lixiviação com o planejamento fatorial	46
Tabela 5. Valores dos <i>loadings</i> dos três primeiros Fatores resultantes da ACP-Varimax	53
Tabela 6. Peso relativo das fases cristalinas encontradas nos grupos discriminados na ACP-Varimax das amostras de Mn após calcinação do planejamento fracionário	55

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPEFÍCICOS	19
3	PARTE EXPERIMENTAL	20
3.1	PREPARO DAS AMOSTRAS.....	21
3.1.1	Procedimento experimental para a primeira etapa	21
3.1.2	Procedimento experimental para a segunda etapa.....	23
3.1.3	Preparo das amostras e precipitações	23
3.2	MÉTODOS DE ANÁLISE EXPLORATÓRIA	26
3.2.1	Análise das Componentes Principais e Análise de Fatores (ACP-Varimax)	26
3.2.2	Cálculo das Componentes Principais e Cálculo dos Fatores.....	28
3.3	ROTAÇÃO VARIMAX.....	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1	RESULTADOS E DISCUSSÃO DA PRIMEIRA ETAPA	29
4.1.1	Resultados da Análise Exploratória por Análise De Componentes Principais (ACP) e ACP-Varimax.....	29
4.1.2	Determinação analíticas de elementos e compostos (fases)	37
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO DA SEGUNDA ETAPA	44
4.2.1	Resultados da Lixiviação por Planejamento Fatorial Fracionário 2^{5-1}	44
4.2.2	Análise Exploratória	50
5	CONCLUSÕES	59
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
7	ANEXO	66

1 INTRODUÇÃO

As pilhas alcalinas primárias (não recarregáveis) conhecidas como alcalina-dióxido de manganês (Zn/KOH/MnO₂), ou ainda pilhas Zn-MnO₂ (sob eletrólito KOH) foram introduzidas comercialmente na década de 1960 e ainda continuam como uma das mais empregadas como fontes de energia elétrica em dispositivos portáteis, com bilhões de unidades produzidas em todo o mundo. Fabricadas a partir de matérias-primas abundantes, de baixo custo, e baixa taxa de descarga, embora com uma capacidade de carga relativamente baixa (600 a 700 mAh g⁻¹) comparada com as pilhas de zinco-carbono e voltagem de operação em 1,5 V [1].

As reações de descarga dos materiais Zn-MnO₂ das pilhas alcalinas são bem compreendidas, restando poucos, mas não menos importantes detalhes a serem esclarecidos. A descarga da pilha, o pó de Zn (zinco) do ânodo de partida embebido no eletrólito aquoso de KOH é oxidado a ZnO via reação de formação dos íons Zn(OH)₄²⁻ liberando dois elétrons, como identificado na reação 2. Um elétron reduz o material do cátodo MnO₂ (Mn⁴⁺) para MnOOH, e o segundo elétron para Mn(OH)₂, com o Mn (manganês) nos estados +3 e +2, respectivamente. O MnOOH reage com Mn(OH)₂ para formar a hausmanita, Mn₃O₄, e com íons Zn(OH)₄²⁻ resultando no heterolita ZnMn₂O₄, a formação da heterolita é um detalhe a ser esclarecido. A hausmanita e heterolita são ambos compostos isolantes e não eletroativos. Assim, o segundo elétron na redução de Mn⁴⁺ a Mn²⁺ diminuirá progressivamente a quantidade de MnO₂ eletroativo do cátodo à medida que a pilha vai sendo descarregada, limitando a capacidade do cátodo e logo da pilha, às reações redox contabilizadas apenas pelo primeiro elétron. Essas duas formas da fase cristalina do tipo espinélio também são as principais causas para o descarregamento das pilhas, devido à sua irreversibilidade eletroquímica [2]–[7].

As reações de descarga anódica e catódica e seus produtos são descritas a seguir, conforme proposto por Gallaway, *et al.* [8], [9]. No ânodo o material de partida, zinco em pó, se dissolve no eletrólito (KOH) e íons zincato são liberados após a perda de dois elétrons por átomo de zinco, seguido por precipitação do óxido de zinco (ZnO) eletroquimicamente inativo.



No material de partida do cátodo ϵ -MnO₂: ocorrem reações simultâneas que resultam em três compostos finais:

- 1) Mn(OH)₂ (pirocroita): o MnO₂ é progressivamente convertido em MnOOH, produto da reação de redução do Mn⁴⁺ a Mn³⁺, sob a inserção de elétrons (e^-) e prótons (H⁺) na estrutura do espinélio γ -MnO₂ [10], [11].



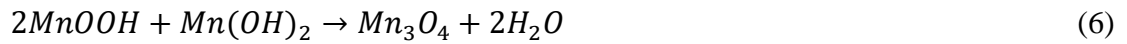
O MnOOH é instável em água, dissolve e reage com OH^- produzindo íons de manganês [9] de acordo com



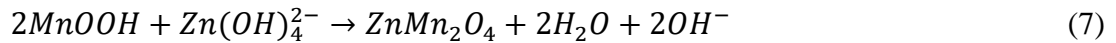
Os íons de manganês são reduzidos ainda mais pelo segundo elétron liberado na reação (1), produzindo o hidróxido de manganês.



2) Mn_3O_4 (hausmanita): produzida a partir dos produtos das reações (3) e (5), resultando no óxido de Mn_3O_4 , muito estável e não eletroativo:



3) $ZnMn_2O_4$ (heterolita): resultante da reação entre os produtos das reações (3) e (1):



Nas últimas décadas anos houve um considerável aumento no uso de pilhas em dispositivos portáteis e móveis, entre elas as de Zn-MnO₂, devido à versatilidade no uso, baixa manutenção, custo reduzido e demandas das indústrias eletroeletrônicas [12]. Conseqüentemente, houve um aumento no descarte das pilhas esgotadas, considerando a vida útil limitada desses dispositivos, gerando um problema ambiental crescente, problema esse devido principalmente aos componentes químicos presentes nas pilhas. O custo para a eliminação segura do material dessas pilhas é bastante alto, tanto pela quantidade de resíduos produzidos em processos de incineração por exemplo, quanto pela capacidade limitada do seu descarte em aterros e/ou lixões (sem considerar ser essa uma opção de efeitos ambientais danosos a longo tempo). A fim de minimizar esses problemas, conceitos de reaproveitamento

e reciclagem de materiais estão surgindo para substituição de matérias-primas por produtos reciclados, proporcionando tanto a redução nos custos de produção, preservação das matérias-primas e proteção do meio ambiente.

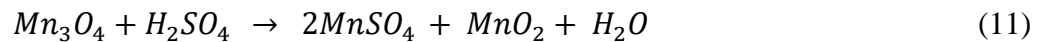
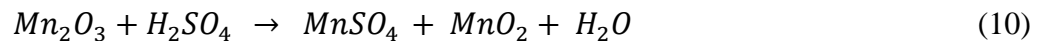
Existe um consenso nas políticas ambientais de governos e entidades privadas que a reciclagem está entre os tratamentos mais adequados para o tratamento de pilhas esgotadas, tanto para evitar a contaminação química em descartes no ambiente (mesmo que controlados), como também por questões de sustentabilidade da matéria-prima (especialmente minerais) utilizada na fabricação dessas pilhas. Assim, conhecer as reações eletroquímicas que ocorrem neste tipo de pilha, ajudam a entender a composição química dos componentes das pilhas descarregadas e esse é o primeiro passo para se estabelecer processos de reciclagens.

A composição química de pilhas esgotadas de Zn-MnO₂ vem sendo estudada e determinada já há várias décadas, tanto em seus elementos químicos quanto em sua composição molecular e estrutural. A espectroscopia de absorção atômica (AAS) foi empregada para identificar e quantificar os elementos presentes no ânodo, cátodo, separador e caixa da bateria em pilhas alcalinas tipo AA gastas [13], [14]. O Zn é encontrado nos materiais do ânodo e do cátodo, Mn entre outros metais contaminantes no cátodo, e K nos eletrodos e no separador. Análises por difração de raios-X (DRX) na mistura da massa negra de cátodo obtida de pilhas alcalinas esgotadas identificaram os compostos ZnO, Mn₃O₄, C, KO₂, Fe₂O₃ e possivelmente Mn₂O ou Mn₂O₃ [12], [15]. Em pilhas alcalinas de Zn-MnO₂ comerciais usadas, de várias marcas e tamanhos, os elementos Zn e Mn foram encontrados no material do cátodo e apenas Zn no material do ânodo. A difração de raios-X realizadas em pós dos eletrodos mostrou apenas o composto de ZnO no ânodo e dois compostos, Mn₃O₄ e ZnMn₂O₄, no material do cátodo [6].

A maioria dos processos propostos para reciclar pilhas alcalinas de Zn-MnO₂ descartadas começa com a etapa de caracterização química dos materiais dos eletrodos. Em

pilhas alcalinas descarregadas de Zn-MnO₂ trituradas, os elementos Zn, Mn e Fe foram identificados na massa negra do eletrodo por medições AAS. As fases cristalinas ZnO (zincita), Mn₃O₄ (hausmanita), ZnMn₂O₄ (heterolita) e MnO₂ (ramsdelita), além do grafite, foram detectadas por difração de raios-X nos materiais dos eletrodos [16]. Em um método de reciclagem proposto para recuperar Zn, Mn e negro de fumo (C) de grau de pureza de pilhas alcalinas Zn-MnO₂ descarregadas, a massa negra original do material do cátodo e do ânodo representava os compostos de ZnO, ZnMn₂O₄, Mn₃O₄ e carbono [17].

A dissolução de Mn₂O₃ e Mn₃O₄ em H₂SO₄ (ácido sulfúrico) é parcial, porque o MnO₂ produzido é insolúvel. Muitos estudos têm focado na lixiviação redutiva do manganês tetravalente usando redutores orgânicos, incluindo glicose, sacarose, lactose, glicerina, [18]–[21] ácido oxálico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido fórmico [22], [23] sendo a mais usada a lixiviação ácida do óxido de zinco e óxidos de manganês em meio de H₂SO₄, cujas reações de acordo [22] com são as seguintes:



Morais e colaboradores [24] usaram o material catódico de pilhas alcalinas Zn-MnO₂ como matéria-prima para construir um sensor eletroquímico para determinação de cobre(II) em bebidas alcoólicas. O material do cátodo apresentou os elementos Zn e Mn

avaliados espectroscopia de absorção atômica por chama. Os compostos Mn_3O_4 e ZnMn_2O_4 e C, foram identificados a partir de medidas de DRX. Esses trabalhos e muitos outros encontrados na literatura apenas identificam as fases cristalinas formadas no material catódico de pilhas alcalinas Zn-MnO₂ esgotadas sem quantificar sua massa relativa. Além disso, a maioria dos dados vieram de medições *ex-situ* de difração de raios-X no material catódico ou massa negra dessas pilhas. Medições *in situ* e operacionais foram realizadas em pilhas de Zn-MnO₂ usando fótons de alta energia e alto fluxo de radiação síncrotron. O raio-X penetra nos eletrodos da célula fornecendo dados de difração dos produtos da reação ao longo da descarga da pilha, resolvidos no tempo e no espaço. As fases cristalinas geradas no cátodo $\gamma\text{-MnO}_2$ pela descarga de uma pilha alcalina Zn-MnO₂ até 0,02 V foram seguidas *in-situ* por medições de difração de raios-X por energia dispersiva (EDXRD) em uma fonte de radiação síncrotron [25]. Partindo de uma pilha nova, a descarga resulta na sequência de transformações das fases (compostos) cristalinas: $\gamma\text{-MnO}_2$, $\epsilon\text{-MnO}_2$ e $\alpha\text{-MnOOH}$. Em continuidade, as fases ZnMn_2O_4 e Mn_3O_4 ocorrem imediatamente após a formação da fase $\alpha\text{-MnOOH}$, com a fase ZnMn_2O_4 formando prioritariamente próxima ao separador. Tomografia de raios-X de alta energia e difração foram empregadas para acompanhar *in situ* a descarga contínua e interrompida de uma pilha comercial alcalina de Zn-MnO₂ [26]. A transformação do material cátodo de partida MnO₂ para MnOOH e Zn para ZnO no ânodo foi seguida em tempo e distância radial do eletrodo. Observaram-se maiores intensidades dos picos de difração de Zn (110)-(103) próximos à interface ânodo-separador, diminuindo radialmente na direção do coletor e, com o tempo de descarga, devido à progressiva transformação das partículas de Zn em ZnO. A presença do ZnMn_2O_4 não foi relatada, talvez devido à baixa profundidade das descargas. Medições *in-situ* com fonte de radiação síncrotron por difração de raios X por energia dispersiva (EDXRD) foram empregadas para identificar e quantificar a distribuição espacial das fases de Mn em pilhas alcalinas de Zn-MnO₂ totalmente descarregadas em diferentes correntes. Os compostos $\alpha\text{-MnOOH}$, Mn_3O_4 e

ZnMn_2O_4 foram identificados no cátodo da pilha dependendo da corrente de descarga aplicada. Os difratogramas de raios-X do material catódico, em função da energia dos fótons da radiação, permitiram distinguir os picos das fases Mn_3O_4 e ZnMn_2O_4 . Usando as intensidades de reflexão (103) nos difratogramas de raios-X, a fração relativa dessas duas fases foi calculada em função da distância radial do cátodo [9].

A composição química das fases cristalinas de pilhas descartadas depende do tempo de descarga, sendo assim a quantidade relativa das fases cristalinas nem sempre é conhecida. Apesar do número de pesquisas realizadas, ainda são escassas as informações sobre a quantidade relativa das fases cristalinas formadas em pilhas alcalinas Zn-MnO_2 descarregadas.

Em vista do acima discutido, esse trabalho tem como foco um estudo sobre os produtos resultantes no cátodo das pilhas esgotadas de Zn-MnO_2 e a recuperação de compostos de Zn e Mn pela técnica de lixiviação e precipitação desses produtos.

Na primeira etapa do trabalho foi empregada a abordagem de análise exploratória pelos métodos de Análise de Componentes Principais (ACP) e ACP-Rotação Varimax [27], [28] sobre os dados de difração de raios-X do material do cátodo de pilhas esgotadas. Em continuidade, foram realizadas análises quantitativas no material do cátodo para determinação, (i) dos elementos químicos e suas concentrações relativas, pela técnica de fluorescência de raio-X por energia dispersiva (EDXRF) e, (ii) das fases cristalinas presentes no material do cátodo e suas massas relativas, por difração de raios-X (XRD).

Em uma segunda etapa o método de ACP-Varimax foi usado para explorar os dados experimentais de difração de raios-X das fases cristalinas de precipitados de soluções resultantes da lixiviação por ácido sulfúrico de uma mistura formada pelo material do cátodo e

do ânodo de uma pilha esgotada. As diferentes combinações de cinco parâmetros usados nas lixiviações foram determinadas por um planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} .

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Usando as técnicas analíticas de fluorescência de raio-X (EDXRF) e difração de raio-X (XRD) quantificar a composição e estrutura das fases cristalinas.

Usar métodos de análise multivariada para obter informações qualitativas das fases cristalinas formadas no cátodo de pilhas de Zn-MnO₂ esgotadas e nos precipitados do lixiviado da mistura de materiais do cátodo e do ânodo.

2.2 OBJETIVOS ESPEFÍCICOS

- i.* Identificar e quantificar os elementos e fases presentes no cátodo e no ânodo de pilhas alcalinas esgotadas de Zn-MnO₂ por fluorescência de raio-X de energia dispersiva e difração de raio-X, respectivamente;
- ii.* Usando dados de difração de raios-X de amostras do cátodo de pilhas alcalinas esgotadas, explorar por ACP-Varimax a quantidade de fases cristalinas nas amostras, suas distribuições espaciais no cátodo e suas concentrações relativas;
- iii.* Comparar os resultados obtidos das análises exploratória e quantitativa descritas nos itens *i* e *ii* acima;

- iv.* Montar um planejamento fatorial fracionário com as variáveis concentração de ácido sulfúrico, de ácido ascórbico, volume da razão sólido/líquido, temperatura e tempo para lixiviação da mistura dos materiais do cátodo e ânodo formados na pilha descarregada.
- v.* Explorar por ACP-Varimax as composições químicas resultante da recuperação (precipitação) dos produtos da lixiviação realizada na mistura entre materiais do cátodo e ânodo sob as condições do planejamento fatorial fracionário descrito em *iv*.
- vi.* Quantificar por EDXRF as concentrações de Mn e Zn resultante da recuperação (precipitação) dos produtos da lixiviação realizada na mistura dos materiais do cátodo e ânodo sob as condições do planejamento fatorial fracionário descrito em *iv*.

3 PARTE EXPERIMENTAL

As pilhas alcalinas empregadas nesse estudo eram todas do tamanho D de uma marca comercial, escolhidas em um lote de pilhas esgotadas, coletadas por um serviço de separação de resíduos eletrônicos da Universidade Estadual de Londrina. Elas foram testadas, com um multímetro, para confirmar o estado descarregado e desmontadas manualmente, serrando-se o invólucro metálico da pilha ao longo do seu comprimento e as duas tampas próximas aos polos. Os elementos internos (materiais dos eletrodos, separador e pino coletor) foram cuidadosamente separados, evitando ao máximo misturar-se o material do ânodo com o do cátodo conforme mostrado na Figura 1. Uma pilha nova do mesmo modelo e marca foi adquirida em um comércio local e usada para comparar os resultados de análises com os da pilhas descartada. O cátodo oco cilíndrico de cada pilha foi serrado ao meio ao longo do seu comprimento e amostras foram coletadas manualmente por raspagem do pó compactado do catodo em três regiões circulares das superfícies internas e externas: próximo ao topo, no fundo

e ao meio do cilindro do cátodo. A Figura 1 mostra os componentes da bateria alcalina Zn-MnO₂.

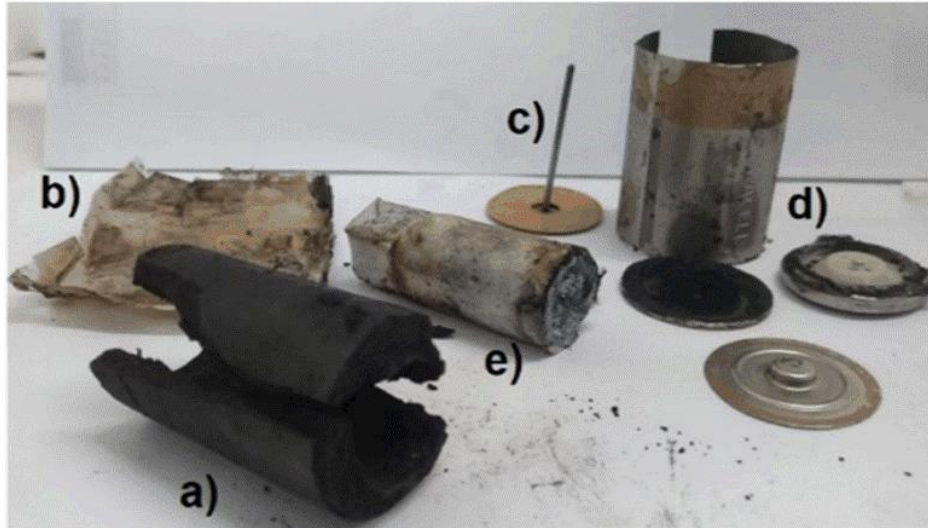


Figura 1. Componentes da bateria alcalina Zn-MnO₂. a) cátodo cilíndrico oco, b) separador, c) pino coletor do ânodo, d) caixa metálica, e) ânodo cilíndrico envolto pelo separador

3.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

3.1.1 Procedimento experimental para a primeira etapa

Para a primeira etapa do trabalho o cátodo oco cilíndrico de cada pilha foi serrado ao meio ao longo do seu comprimento e amostras foram coletadas manualmente por raspagem do pó compactado do cátodo em três regiões circulares das superfícies internas e externas: próximo ao topo, no fundo e ao meio do cilindro do cátodo. Seis amostras do cátodo coletadas da pilha esgotada e da pilha nova nova foram posteriormente analisadas por técnicas de fluorescência e difração de raios-X. A Figura 2 mostra as regiões estudadas.

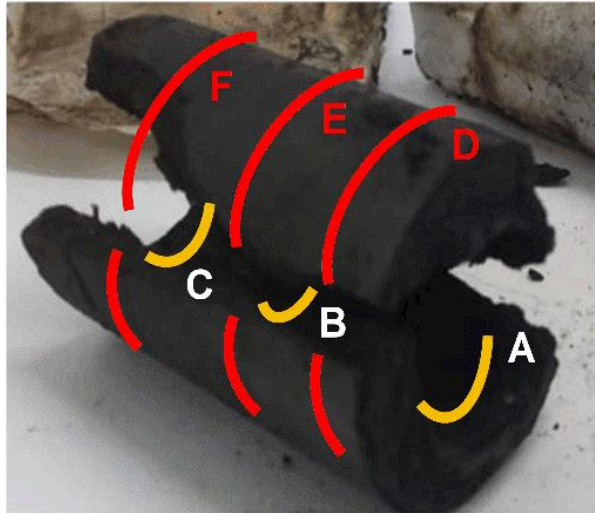


Figura 2. Regiões circulares raspadas resultando em seis amostras: internas A, B, C (em amarelo) e externas D, E, F (em vermelho).

Medidas realizadas em um difratômetro de raios-X Panalytical X'Pert Pro MPD foram feitas no material extraído após a lavagem e secagem do material do cátodo (em estufa a 70 °C) para identificar suas fases cristalinas e concentrações relativas. O ajuste dos difratograma experimentais por refinamento de Rietveld em Software X'Pert HighScore Plus forneceu as massas relativas e os parâmetros de rede das fases cristalinas previamente identificadas. A qualidade do refinamento foi estimada pelo parâmetro de ajuste qui-quadrado (χ^2).

Um fluxograma com o resumo dos procedimentos experimentais da primeira etapa é apresentado na Figura 3.

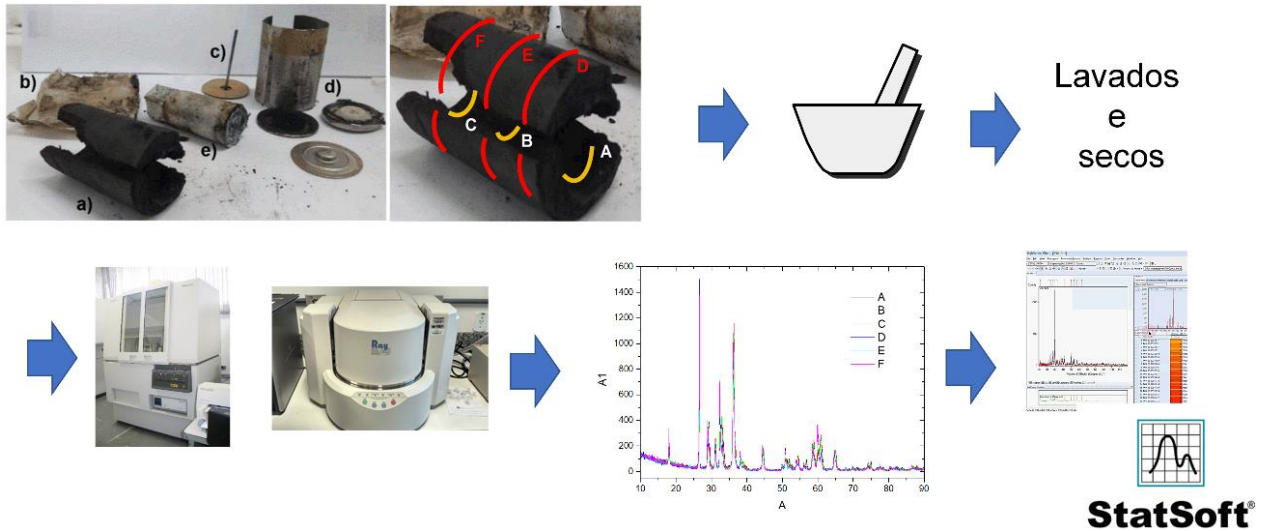


Figura 3. Fluxograma com o resumo dos procedimentos experimentais da primeira etapa

3.1.2 Procedimento experimental para a segunda etapa

O primeiro passo do preparo da amostra para recuperação dos metais é a lixiviação, ou seja, a dissolução dos óxidos, seguida da precipitação seletiva com adição de NaOH (com controle de pH) e para terminar a calcinação. Aqui, um planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} [29] foi escolhido para conduzir os testes de lixiviação, totalizando 16 diferentes composições. As variáveis estudadas foram a concentração de ácido sulfúrico, massa de ácido ascórbico, volume da razão sólido/líquido, temperatura e tempo, de acordo com o planejamento fatorial fracionário apresentado na Tabela 1. Os sinais mais e menos na tabela indicam os níveis inferiores e superiores para cada variável.

3.1.3 Preparo das amostras e precipitações

As amostras foram preparadas com os materiais remanescentes do cátodo e ânodo da primeira etapa. Esses materiais foram pulverizados separadamente com auxílio de um

almofariz e lavados com água destilada para remover o excesso do eletrólito (KOH) e depois filtrados e secos em estufa a 70 °C por uma noite. Depois de seco, misturou-se 1,00 g do cátodo (Zn-Mn-O) e 1,00g do ânodo (Zn-O) e esse pó foi lixiviado em ácido sulfúrico diluído, cujos parâmetros de lixiviação estão apresentados na Tabela 1 do planejamento fatorial fracionário. As reações dos óxidos com o ácido sulfúrico foram apresentadas nas reações 8, 9, 10 e 11.

O ácido ascórbico foi usado para reduzir o manganês (IV), que na presença do ácido sulfúrico produz $MnSO_4$. As amostras foram levadas até uma câmara incubadora com agitação orbital (shaker) em temperaturas e tempos controlados de acordo com a Tabela 1 e em seguida filtradas para separar a parte sólida que não foi dissolvida na lixiviação.

Tabela 1. Planejamento fatorial 2^{5-1} , realizado para explorar a composição das fases cristalinas variando os parâmetros de lixiviação

Fator	Nível inferior (-)	Nível superior (+)
1. H_2SO_4 , $mol L^{-1}$	0,5	1,5
2. $C_6H_8O_6$, $g mL^{-1}$	0,1	0,9
3. S/L, mL	20	60
4. Temperatura, °C	25	55
5. Tempo, min.	30	180

Ensaio	1	2	3	4	5
01	-	-	-	-	+
02	+	-	-	-	-
03	-	+	-	-	-
04	+	+	-	-	+
05	-	-	+	-	-
06	+	-	+	-	+
07	-	+	+	-	+

08	+	+	+	-	-
09	-	-	-	+	-
10	+	-	-	+	+
11	-	+	-	+	+
12	+	+	-	+	-
13	-	-	+	+	+
14	+	-	+	+	-
15	-	+	+	+	-
16	-	-	-	-	+

A precipitação do manganês e zinco foi investigada nas dezesseis soluções lixiviadas. As mudanças na precipitação de manganês e zinco é dependente do pH e eles não separam em valor de pH entre 6 a 11. A precipitação seletiva do hidróxido de manganês e hidróxido de zinco na solução lixiviada foi realizada com adição de NaOH em torno de 5 mol L^{-1} , agitada e a mudança do valor de pH foi acompanhado por um pHmetro. O manganês é convertido para Mn(OH)_2 em pH 11,00 e não se dissolve novamente, em contraste o zinco exibe caráter anfotérico e redissolve em pH maior que 10,00. Assim, elevou-se o pH para 14, onde obtemos o hidróxido de manganês, Mn(OH)_2 sólido ($K_{ps} = 1,9 \times 10^{-13}$) [30] e o zinco fica solúvel na forma de íon zincato Zn(OH)_4^{2-} . Essas soluções ficaram em repouso por 24 horas e foram filtradas usando filtro analítico qualitativo para separar as duas fases: sólida e aquosa. O material sólido, Mn(OH)_2 foi seco em estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, também por 24 horas, para posterior calcinação em forno mufla. A calcinação foi realizada em $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora com uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Após separação a solução com os íons zincato solúvel, a solução foi levada até $\text{pH} = 10,00$ com ácido sulfúrico com concentração em torno de $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ precipitando o zinco na forma de hidróxido de zinco, Zn(OH)_2 ($K_{ps} = 1,2 \times 10^{-17}$) [30]. Após a

filtração o Zn(OH)_2 sólido foi levado à estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ e calcinação por 1 hora a $600\text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento do forno de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

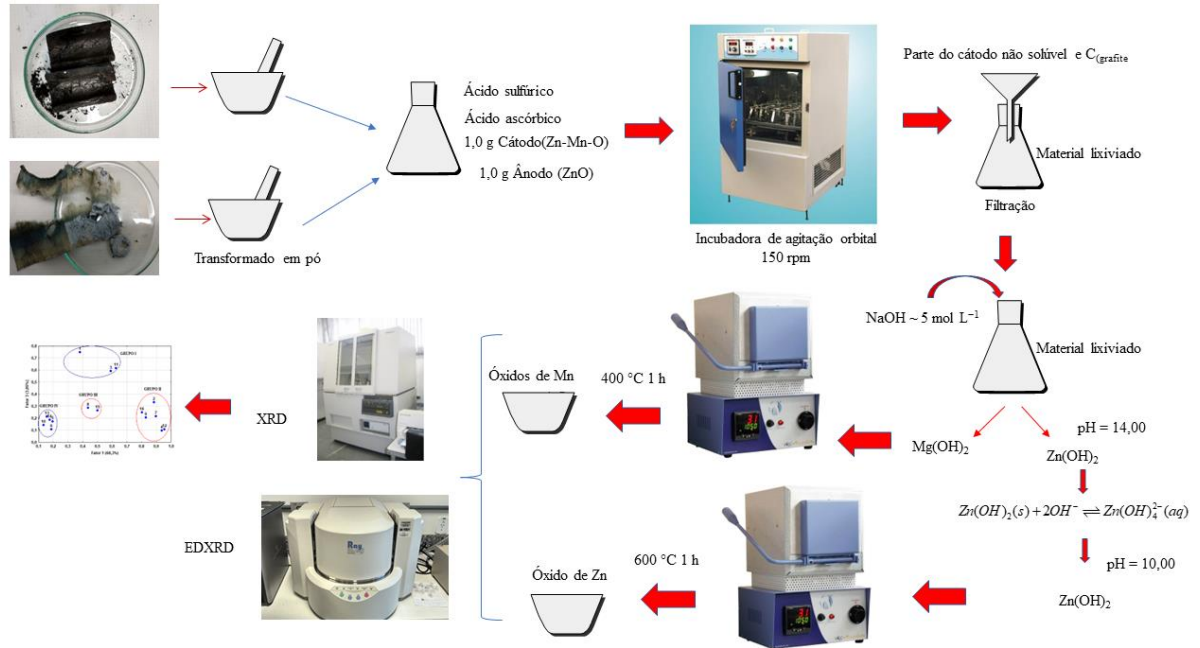


Figura 4. Fluxograma com o resumo dos procedimentos experimentais da segunda etapa

Os materiais foram pulverizados e submetidos às análises de DRX e FRX.

O fluxograma é apresentado na Figura 4 resumindo os procedimentos experimentais da segunda etapa.

3.2 MÉTODOS DE ANÁLISE EXPLORATÓRIA

3.2.1 Análise das Componentes Principais e Análise de Fatores (ACP-Varimax)

Grandes conjuntos de dados estão cada vez mais difundidos devido modernização dos equipamentos. Para interpretar esses conjuntos de dados, são necessários métodos para reduzir drasticamente sua dimensionalidade de maneira interpretável, de modo que a maior parte das informações nos dados seja preservada. Muitas técnicas foram desenvolvidas para esse fim, mas a análise das componentes principais (ACP) é uma das mais antigas e mais utilizadas.

Análise das Componentes Principais e Análise de Fatores são ferramentas de análise exploratória de dados multivariada com ênfase na representação e interpretação dos dados. São técnicas de decomposição/projeção bi linear capaz de condensar grandes quantidades de dados em poucos parâmetros, chamados de componentes principais (CPs) ou fatores que captam os níveis, diferenças e semelhanças entre as amostras e variáveis que constituem os dados modelados. Esta tarefa é realizada por uma transformação linear que preserva a variância dos dados forçando a ortogonalidade das componentes principais. As duas metodologias supõem que os sistemas estudados não são diretamente observados, ou seja, que os fenômenos relevantes responsáveis para a variação/padrões de dados estão ocultos e não podem ser medidos ou observados diretamente. Uma vez descobertas, as componentes principais ou fatores podem ser representadas por gráficos mais simples de duas ou três dimensões [31].

Matematicamente PCA fornece uma aproximação de uma tabela de dados ou uma matriz de dados, \mathbf{X} , em termos do produto de duas pequenas matrizes \mathbf{T} (vetor escore) e \mathbf{P}' (vetor *loading*). Essas matrizes, \mathbf{T} e \mathbf{P}' , capturam os padrões de dados essenciais de \mathbf{X} . O gráfico das colunas de \mathbf{T} dá uma imagem dos “padrões de objeto” ou amostras (gráfico dos escores) dominantes de \mathbf{X} e, analogamente, o gráfico das linhas de \mathbf{P}' mostra a complementaridade “padrões variáveis” (gráfico dos *loadings*) [31]

3.2.2 Cálculo das Componentes Principais e Cálculo dos Fatores

3.2.2.1 Cálculo das Componentes Principais

- (a) Calcule a matriz de covariância \mathbf{S} .
- (b) Calcule os k maiores autovalores $\mathbf{\Lambda}$ e os autovetores correspondentes \mathbf{U}_k de \mathbf{S} .
- (c) Então $\mathbf{P} = \mathbf{U}_k$. Isso equivale a dimensionar cada autovetor de modo que seu quadrado seja igual a 1.
- (d) Calcule $\mathbf{T} = \mathbf{XP}$

3.2.2.2 Cálculo dos Fatores

- (a) Calcule a matriz de covariância \mathbf{S} .
- (b) Calcule os k maiores autovalores $\mathbf{\Lambda}$ e os autovetores correspondentes \mathbf{U}_k de \mathbf{S} .
- (c) Calcule $\mathbf{P} = \mathbf{U}_k \mathbf{\Lambda}_k^{1/2}$. Isso equivale a dimensionar cada autovetor de modo que seu comprimento ao quadrado seja igual ao autovalor.
- (d) Calcule $\mathbf{T} = \mathbf{XP} \mathbf{\Lambda}_k^{1/2}$. Isso significa primeiro pós-multiplicar \mathbf{X} por \mathbf{P} e então escalonando as colunas pelos recíprocos dos autovalores.
- (e) A diferença entre os cálculos da componente principal e dos fatores está na normalização dos *loadings*. Para as componentes principais a soma dos quadrados dos autovetores somam para 1 enquanto para os fatores a soma dos quadrados dos *loadings* somam para o autovalor correspondente.

3.3 ROTAÇÃO VARIMAX

A tarefa de interpretar o significado das componentes principais ou fatores nem sempre é simples, porque são combinações lineares complexas das variáveis originais. O método de rotação Varimax de fator é uma maneira de simplificar o problema. Este método gira rigidamente os eixos dos fatores num ângulo de 45° perturbando os fatores, mas mantendo a ortogonalidade, de modo a maximizar a variância dentro de cada vetor. Como resultado, o número de variáveis com *loadings* intermediários é diminuído para cada vetor, e o número de *loadings* muito grande (magnitude absoluta) ou muito pequeno é aumentado. Em outras palavras, a rotação Varimax simplifica a interpretação da componente principal [32], [33].

O software *Statistica 7.0* foi empregado nas análises de componentes principais (ACP) e ACP-Varimax.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO DA PRIMEIRA ETAPA

4.1.1 Resultados da Análise Exploratória por Análise De Componentes Principais (ACP) e ACP-Varimax

Para a análise exploratória os difratogramas foram organizados na forma de matriz com dimensão 2000×6 , onde as linhas (2000) são as intensidades nos diferentes ângulos e as seis colunas são as amostras.

Os resultados das análises exploratórias ACP e ACP-Varimax são apresentados na Figura 5. Na figura é mostrado que os dados de difração de raios X das seis amostras (A-F) podem ser reduzidos a duas outras variáveis, matematicamente descritas pelos componentes principais CP1 e CP2. A primeira componente principal é a direção ao longo da qual as amostras mostram a maior variância (92,4%). A segunda componente principal é a direção não correlacionada com a primeira componente ao longo da qual as amostras apresentam a segunda maior variação (6,7%), mantendo 99,11% da variância total dos dados, Figura 5. As componentes principais aplicadas aos dados de raios-X devem ser relacionadas as fases cristalinas presentes nas amostras e suas intensidades relativas (concentrações de fases). Assim, a redução a duas componentes principais indica que as seis amostras catódicas contêm predominantemente, no mínimo, duas fases diferentes (como exemplos: duas composições diferentes ou duas estruturas diferentes para a mesma composição).

A aplicação de ACP aos dados de raios-X agrupou-se as seis amostras em dois conjuntos de três, conforme mostrado na Figura 3(a). Um grupo engloba as amostras A, B e C, e o outro as amostras D, E e F, discriminando com precisão as amostras pertencentes às superfícies interna ou externa do cátodo, respectivamente. Deve-se ressaltar que a discriminação correta das amostras em suas respectivas superfícies foi obtida sem o conhecimento das fases cristalinas das seis amostras.

Pode-se inferir que uma superfície do cátodo é formada exclusivamente por uma fase cristalina, com uma segunda fase na outra superfície, ou ambas as superfícies do cátodo contêm as duas fases em diferentes concentrações. Como é bem conhecido, as intensidades relativas dos picos de difração de uma fase cristalina presente em diferentes amostras são proporcionais à concentração relativa da fase em cada amostra

Na Figura 3(a), os escores positivos e negativos do CP2 indicam amostras com composições diferentes. Pode estar relacionado à concentração relativa das duas fases cristalinas: Se uma fase estiver presente no grupo de amostras A, B e C em alta (baixa) concentração, ela estará no grupo de amostras C, D e E em baixa (alta) concentração e vice-versa. Os valores no eixo CP1 podem indicar que as concentrações dessas duas fases são semelhantes para os dois agrupamentos de amostras, mas com valores diferentes para cada amostra.

Uma rotação nos dados de ACP permite uma melhor compreensão das fases cristalinas das seis amostras e suas concentrações. Na ACP-Varimax as componentes principais são rodadas rigidamente 45°, podendo tornar mais fácil a interpretação. Após a rotação do CP Varimax, os eixos são renomeados como fatores, Figura 3(b). A rotação discriminou e agrupou melhor as seis amostras. As amostras A, B e C foram agrupadas com um escore alto para o Fator 2 e baixo escore para o Fator 1. Em contraste, o grupo de amostras D, E e F exibe alto escore para o Fator 1 e baixo para o Fator 2. Sob a suposição de que os PCs e os Fatores estão discriminando duas fases cristalinas nas superfícies do cátodo e suas concentrações, mais informações podem ser obtidas na Figura 3(b). Os escores das amostras A, B e C são anticorrelacionados às das amostras D, E e F, o que significa que se uma das duas fases estiver presente em alta concentração (~0,9) em uma das duas superfícies do cátodo, a segunda fase estará em baixa concentração (0,4) nesta superfície.

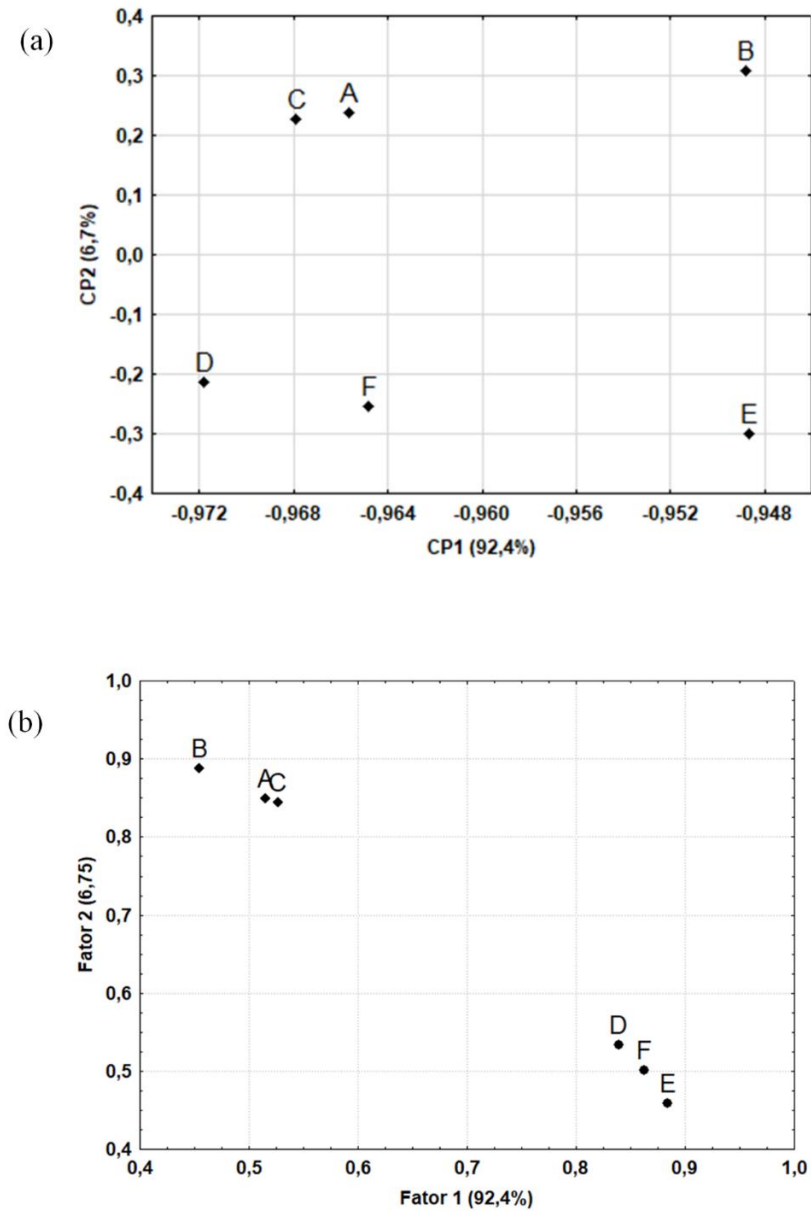


Figura 5. Gráficos dos escores das duas primeiras componentes do método PCA; (a) os Fatores 1 e 2 após a rotação Varimax; (b) para as seis amostras do cátodo

A Figura 3(b) mostra como os escores dos Fatores 1 e 2 mudam nas seis regiões de amostra. As duas fases nos Fatores 1 e 2 estão presentes em cada grupo amostral em concentrações opostas; quando alto ($\sim 0,65$) para uma fase será baixo ($\sim 0,35$) para a outra fase. Além disso, as amostras de cada grupo apresentam concentrações semelhantes para cada fase.

Naturalmente, ninguém espera saber diretamente as composições químicas das fases a partir da análise ACP, pois é um tratamento estatístico dos dados de difração de raios-X. No entanto, informações sobre as composições de fase podem ser extraídas da plotagem dos *loadings* do Fator 1 e do Fator 2 em função dos ângulos de espalhamento 2θ , Figura 6. Os picos no gráfico dos *loadings* indicam os ângulos 2θ para os quais os dados de raios-X (variáveis) não são zero, e a intensidade de pico (*loading*) de cada 2θ indica a contribuição para a discriminação do Fator. Portanto, o ângulo 2θ no gráfico dos *loadings* são os ângulos de difração para os dois compostos (fases) descritos pelos Fatores 1 e 2.

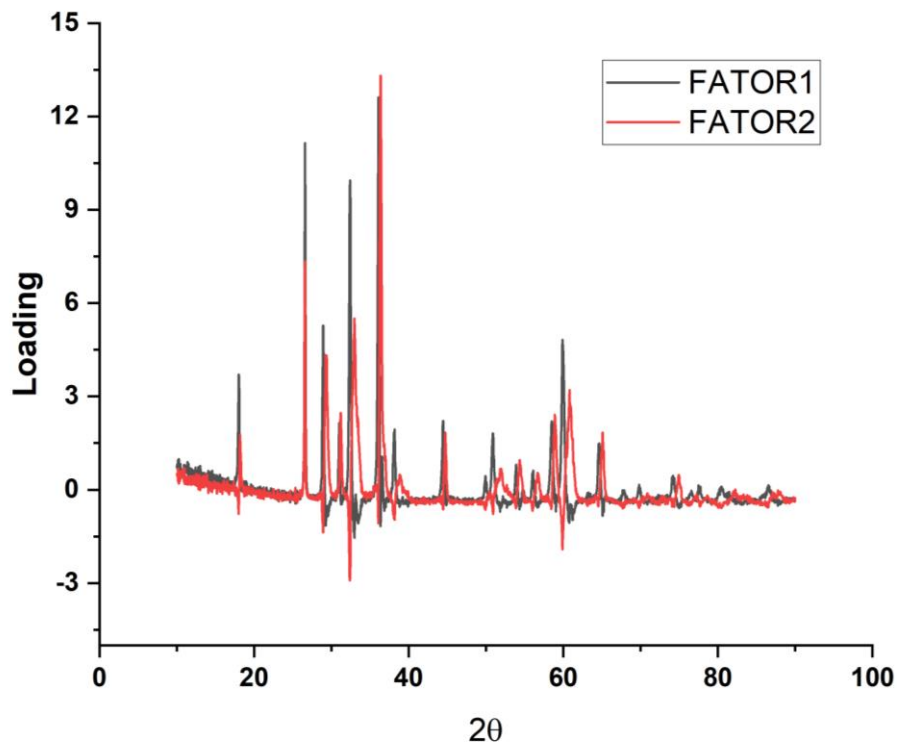


Figura 6. Gráfico dos *loadings* dos Fatores 1 e 2 em função dos ângulos 2θ

Na Figura 6 é mostrado que os picos dos Fatores 1 e 2 aparecem aos pares em torno de cada ângulo 2θ , possuindo diferentes intensidades e alguns com sinais opostos. A intensidade do pico se correlaciona com a concentração da fase, e os sinais opostos nesse caso indicam que as duas fases estão com concentrações opostas.

Os resultados da ACP nos dados de difração de raios-X de doze amostras extraídas das pilhas de Zn-MnO₂ descarregadas e novas são exibidos na Figura 5. Três fatores discriminam todas as doze amostras, respondendo por 98,6% da variação dos dados. A Figura 5(a) mostra o Fator 1 agrupando as amostras de cátodo extraídas da pilha nova daquelas descarregadas. O Fator 3 reorganiza as amostras desses dois grupos em três outros grupos. As seis amostras de cátodo da bateria nova são todas agrupadas em torno do Fator 3 igual a zero. Por outro lado, as amostras da pilha descarregada apresentam valores do Fator 3 simetricamente distribuídos em torno de $\pm 2,5$.

Assumindo que o Fator 1 discriminou as doze amostras de cátodo por suas composições (fases), pode-se supor que a fase MnO₂ do cátodo da bateria nova (Fator 1 em torno de 1) evolui para diferentes compostos durante a descarga da bateria até seu esgotamento (simétrico Fator 1 em torno de $\pm 0,25$). Consequentemente, o Fator 3 discriminará diferenças entre as fases cristalinas em cada grupo de seis amostras, mostrando assim que as seis amostras da bateria nova têm uma única fase de MnO₂ (Fator 3 ~ 0). Em contraste, o Fator 3 $\pm 0,25$ para as amostras de cátodo da bateria esgotada indica que suas fases são distribuídas de forma oposta em concentrações para as superfícies interna (amostras A, B, C) e externas (amostras D, E, F), conforme discutido acima.

Como um tratamento dos dados estatísticos dos dados de difração de raios-X, a ACP não permite o conhecimento direto das composições químicas das fases (fórmulas químicas). No entanto, informações sobre a composição de fase do material do cátodo da pilha

esgotada podem ser extraídas plotando o *loading* do Fator 1 e do Fator 2 em função dos ângulos de dispersão 2θ , Figura 7.

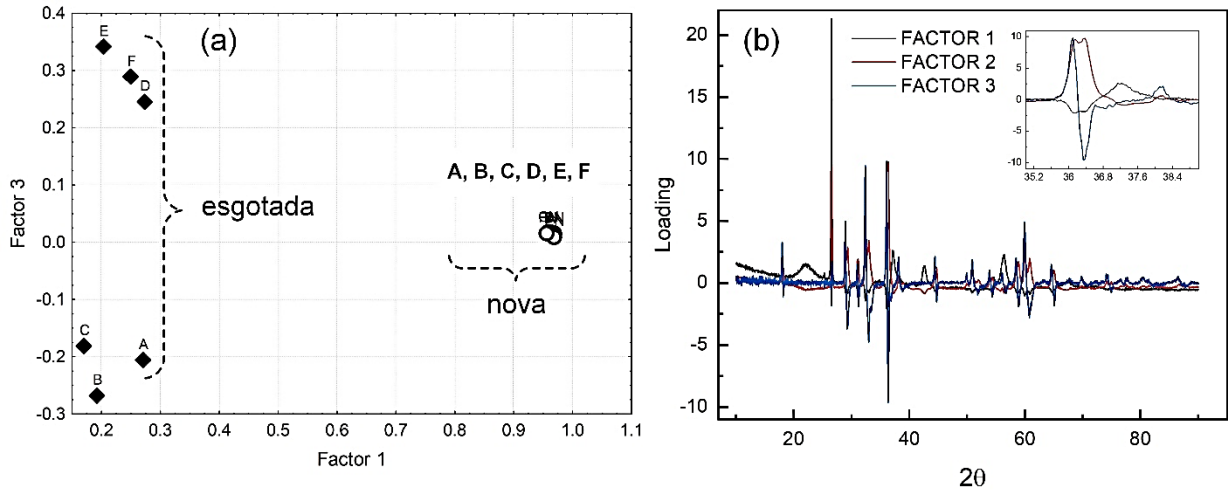


Figura 7. (a) Discriminação das amostras do cátodo de pilha de Zn-MnO₂ novas e descarregadas pelo método ACP; (b) *loadings* em função dos ângulos de dispersão de raios-X 2θ para os Fatores 1, 2 e 3

Os picos do gráfico dos *loadings* são os ângulos 2θ de difração de raios-X para a amostra analisada. Portanto, o 2θ no gráfico de *loadings* dos picos dos Fatores 1 e 2 são os ângulos de difração para os dois compostos (fases) presentes em cada uma das seis amostras do material do cátodo.

A inserção na Figura 5(b) mostra que os picos dos Fatores 1 e 2 aparecem aos pares em torno de cada ângulo 2θ , possuindo diferentes intensidades e sinais opostos. As intensidades de pico se correlacionam com as concentrações de fase, e os sinais opostos indicam que as duas fases estão em concentrações opostas altas e baixas em cada amostra.

Os picos visualmente opostos são dois picos descritos por ângulos 2θ ligeiramente deslocados um do outro. Os *loadings* com ângulos 2θ significativos no Fator 1 são: 18,02, 28,94, 31,02, 32,42, 36,10, 38,10, 43,46, 49,94, 50,94, 53,90, 56,06, 58,50 e 59,94. O *loadings* com ângulos 2θ significativos no Fator 2 são 18,18, 29,34, 31,22, 32,98, 36,38,

38,86, 44,74, 51,38, 51,90, 54,38, 56,74, 58,90 e 60,82. Esses dois conjuntos de ângulos correspondem aos ângulos de difração de dois compostos diferentes, e seus valores próximos em cada par de pico indicam dois compostos catódicos que compartilham a mesma estrutura cristalina. Os picos coincidentes do Fator 1 e 2 em $2\theta = 26,58$ e referem-se ao carbono adicionado na fabricação do material do cátodo. É mostrado no Anexo que os ângulos 2θ medidos para os picos do Fator 1 na Figura 5(b) correspondem aos ângulos de difração do composto Mn_3O_4 , e os ângulos 2θ medidos para os picos do Fator 2 são os ângulos de difração do composto $ZnMn_2O_4$. As análises cristalográficas da seção a seguir confirmam essas duas fases no material do cátodo de pilhas de Zn-MnO₂ esgotadas.

A Figura 5(b) exibe o gráfico dos *loadings* para os Fatores 1, 2 e 3 obtidos da ACP nos dados XRD das doze amostras de cátodo das pilhas novas e esgotadas. Conforme discutido acima, o Fator 1 discrimina a fase MnO₂ presente no cátodo de qualquer bateria nova de Zn-MnO₂, enquanto os Fatores 1 e 3 discriminam as duas fases presentes no material do cátodo das superfícies da pilha esgotada (a ser determinado analiticamente como segue). Esses dois fatores são os mesmos mostrados na Figura 6.

Até agora, a análise exploratória ACP levou às seguintes conclusões: (i) cada uma das seis amostras extraídas das duas superfícies catódicas de uma pilha nova de Zn-MnO₂ é composta por uma única fase cristalina de MnO₂ (informações de fabricação), (ii) cada uma das seis amostras extraídas das superfícies catódicas da pilha de Zn-MnO₂ esgotadas é composta por duas fases cristalinas, em diferentes concentrações, e (iii) em uma pilha esgotadas: se uma fase cristalina em um grupo de amostras está em alta concentração na superfície interna (externa) do cátodo, a outra estará em baixa concentração no grupo de amostras da superfície externa (interna) do cátodo.

Os resultados da análise de identificação e quantificação das fases cristalinas presentes nas doze amostras de cátodo pelo método cristalográfico de difração de raios-X e a comparação com os dados obtidos a partir da análise exploratória ACP serão discutidos a seguir.

4.1.2 Determinação analíticas de elementos e compostos (fases)

A Tabela 1 descreve os elementos identificados e quantificados em seus pesos relativos por medições EDXRF nas amostras extraídas das seis regiões catódicas das baterias novas e descarregadas de Zn-MnO₂.

Tabela 2. Elementos e seus pesos relativos para amostras extraídas das regiões (A, B, C) e (D, E, F) de baterias novas e usadas, conforme ilustrado na Figura 2.

Pilha	Elemento	Peso relativo dos elementos (%)					
		A	B	C	D	E	F
Pilha Nova	Mn	88,86	88,65	74,60	90,77	90,72	90,81
	Zn	1,08	1,16	1,74	0,78	0,79	0,74
	K	8,22	8,60	11,86	6,80	6,87	6,72
	Ti	0,86	1,02	0,87	0,97	1,00	1,01
	S	0,44	0,44	0,44	0,54	0,48	0,55
Pilha Esgotada	Mn	63,18	60,20	65,37	76,71	78,70	76,61
	Zn	28,22	28,85	25,12	14,31	12,39	13,65
	K	7,31	9,38	8,10	7,50	7,56	8,29
	Ti	0,69	0,89	0,74	0,80	0,74	0,74
	S	0,59	0,67	0,67	0,59	0,60	0,71

Como esperado, o Mn é o elemento predominante nas superfícies catódica interna e externa das duas pilhas. Nas amostras da pilha esgotada, o elemento Zn é o segundo elemento em maior concentração, detectado em ambas as superfícies catódicas, com as maiores concentrações na interface (A, B, C) cátodo-separador, conforme mostra a Figura 8(a), desenhada a partir dos dados da Tabela 2. Como o Zn é o elemento base do material anódico, sua presença nas duas superfícies catódicas presumivelmente ocorre por difusão do Zn(OH)_4^{2-} através do eletrólito [9], [34]. Além do elemento Mn, o Zn também foi detectado em todas as seis amostras de pilha nova, mas em baixas concentrações, sendo o K (potássio) o segundo elemento mais abundante, proveniente do eletrólito KOH.

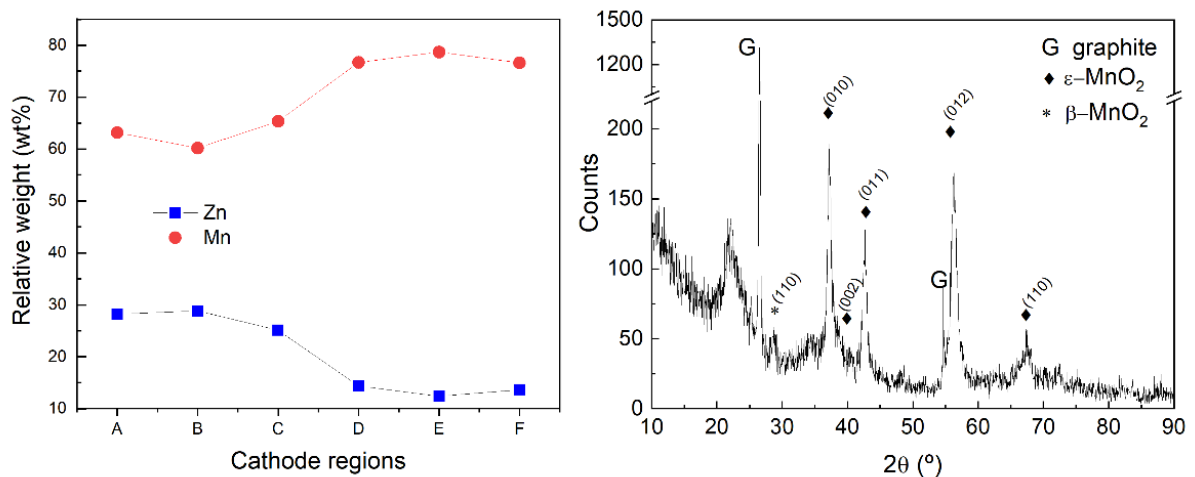


Figura 8. Concentrações relativas dos pesos dos elementos Zn e Mn nas seis amostras das superfícies catódicas interna (A, B, C) e externa (C, D, E) e difratogramas de raios-X para as seis regiões do cátodo da pilha nova

As fases cristalinas das doze amostras de cátodo foram identificadas e quantificadas usando o software X'Pert High Score Plus e as análises qualitativas acima. Seguindo procedimentos padrão de software, os elementos Mn, Zn, H e O foram indicados para formar possíveis compostos catódicos, seguindo os dados EDXRF (Tabela 2) e a composição do eletrólito.

Os difratogramas de raios-X das seis amostras da pilha nova estão publicados no Anexo. Eles mostram perfis muito semelhantes e coincidentes, indicando que as mesmas fases cristalinas estão presentes em todas essas amostras e em concentrações iguais ou muito próximas.

A Figura 8(b) exibe o difratograma de raios-X da amostra F, escolhida para apresentar as seis amostras da pilha nova. Apenas o composto MnO_2 foi identificado nas seis regiões catódicas (A a F) da pilha nova em duas estruturas diferentes: o hexagonal $\epsilon\text{-MnO}_2$ (PDF: 01-089-5171) e o tetragonal $\beta\text{-MnO}_2$ (PDF: 01-081-2261), além de C-grafite (PDF: 01-089-7213), sob os pesos relativos de 73,0; 1,7 e 25,1% em peso, respectivamente, obtidos dos refinamentos de Rietveld. A fase $\beta\text{-MnO}_2$ foi identificada a $2\theta = 28,80^\circ$ sob um pico de baixa intensidade, confirmando a baixíssima concentração desta fase. Os parâmetros de rede calculados foram $a = b = 4,397(5) \text{ \AA}$ e $c = 2,904(8) \text{ \AA}$ para o composto $\beta\text{-MnO}_2$ e $a = b = 2,7832(7) \text{ \AA}$ e $c = 4,436(2) \text{ \AA}$ para a fase hexagonal $\epsilon\text{-MnO}_2$. O número entre parênteses após cada valor é o desvio padrão aplicado no último dígito.

Os difratogramas das amostras extraídas das seis regiões catódicas da pilha descarregada são exibidos na Figura 9. A Figura 7(a) mostra que as seis amostras exibem seus picos de difração em torno dos mesmos ângulos de espalhamento 2θ , isso significa que as fases cristalinas com a mesma composição e ligeiramente diferentes estruturas ou composições diferentes e a mesma estrutura cristalina.

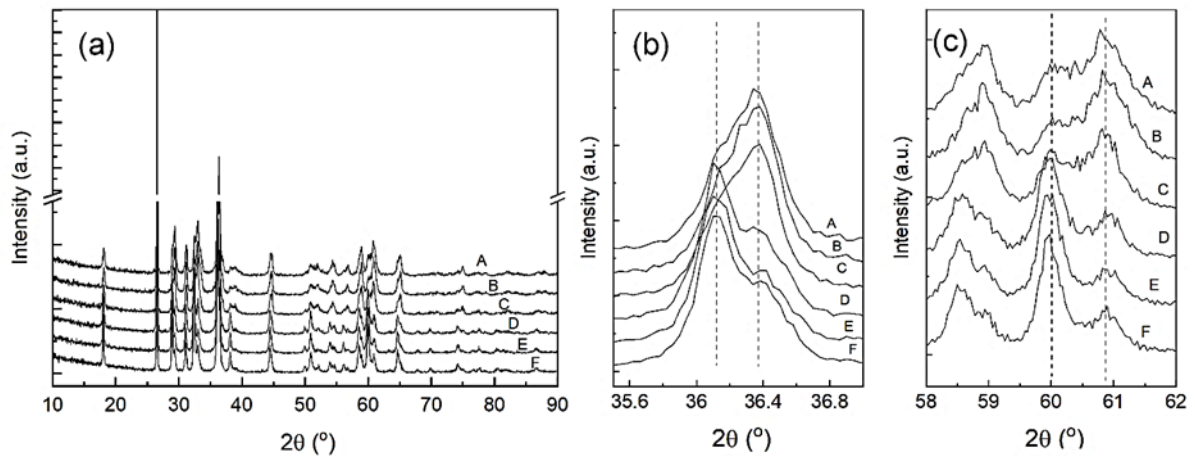


Figura 9. (a) Difratogramas de raios-X completos das seis amostras descritas na figura 8, (b) para 2θ de $35,5$ a $37,0^\circ$ e de 58 a $62,0^\circ$ (c) As linhas pontilhadas exibem as duas fases em cada amostra

Uma visão ampliada dos difratogramas em dois intervalos 2θ curtos, Figuras 7(b) e 7(c), mostra que os picos têm perfis assimétricos, compreendendo efetivamente dois picos com 2θ muito próximos um do outro e intensidades diferentes (linhas tracejadas nas figuras). Indicando claramente a presença de duas fases cristalinas com concentrações diferentes.

As Figuras 7(b) e 7(c) mostram claramente que as intensidades relativas dos picos discriminaram as seis amostras em dois grupos, o (A, B, C) e o (D, E, F). Os picos das amostras A, B e C são mais intensos no lado direito (maior 2θ) do perfil de difração assimétrico e mais baixos no lado esquerdo. Eles indicam que, para esse grupo de amostras, a fase cristalina relacionada está em maior concentração do que a fase relacionada aos picos mais baixos.

O oposto ocorre para as amostras D, E e F: os picos mais intensos estão à esquerda do perfil de difração assimétrico, correspondendo a uma fase cristalina com as maiores concentrações. Essa mesma fase está presente nas amostras A, B e C, mas nas menores concentrações. Comparando cuidadosamente os ângulos e as intensidades de dispersão do difratograma medido com os dos compostos sugeridos pela execução do software X'Pert High

Score Plus, concluiu-se que todas as seis amostras eram formadas por três fases, o ZnMn_2O_4 (PDF: 01-077-0470), Mn_3O_4 (PDF: 01-075-1560) e grafite (PDF: 01-089-7213), conforme obtido em [6], [17], [35]. Enquanto os compostos ZnMn_2O_4 e Mn_3O_4 estão presentes em cada partícula de pó do cátodo, compartilhando-o em diferentes concentrações, o C-grafite está presente no material do cátodo como partículas isoladas.

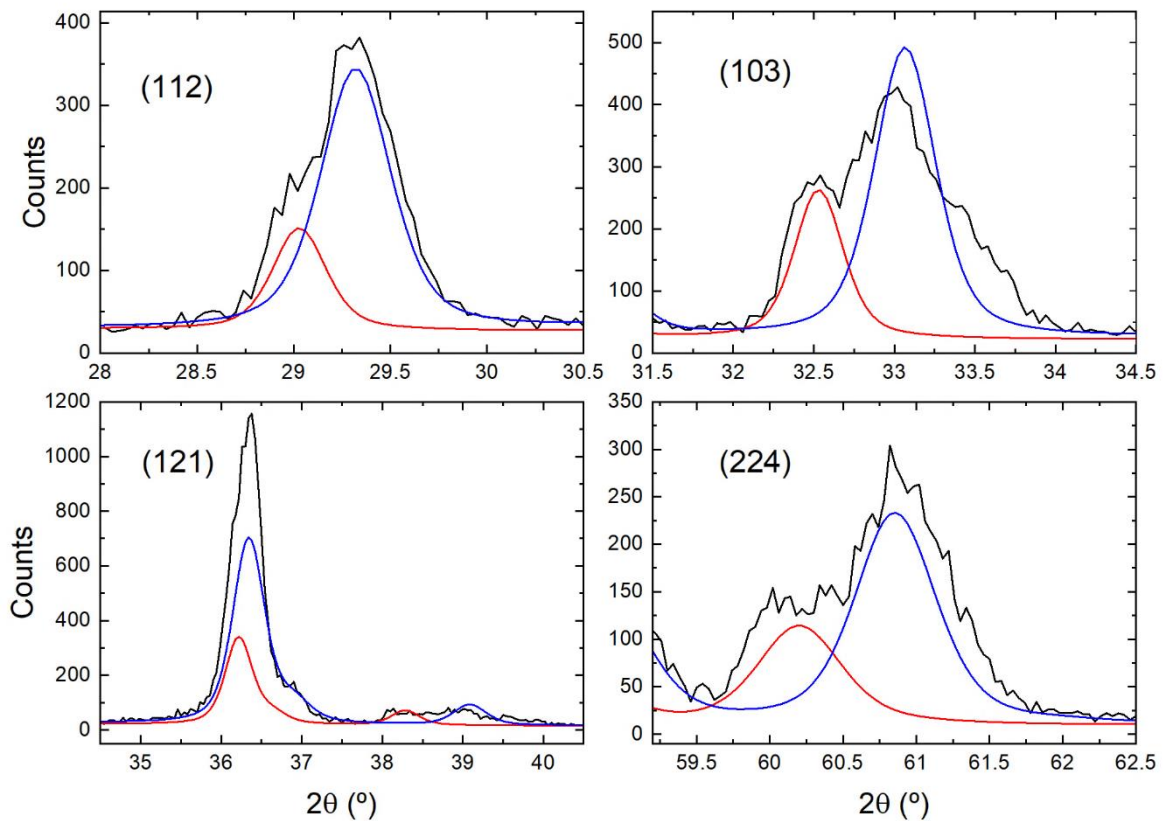


Figura 10. As fases cristalinas Mn_3O_4 (vermelho) e ZnMn_2O_4 (azul) para os picos de difração (112), (103), (121), (224) obtidos por refinamento de Rietveld no difratograma medido (preto) da amostra B

Como o raio iônico de $0,60 \text{ \AA}$ Zn^{2+} é menor que o raio de $0,66 \text{ \AA}$ Mn^{2+} , as distâncias d -interplanares de Mn_3O_4 são maiores do que as do composto ZnMn_2O_4 [8]. Assim, pela lei de Bragg (equação 12), o Mn_3O_4 e o ZnMn_2O_4 estão, respectivamente, à esquerda e à direita de cada pico de difração, conforme confirmado após o refinamento de Rietveld nos

dados de difração de raios-X da amostra B, Figura 10. Esses dois compostos compartilham o mesmo Índices de Miller para cada pico de difração, conforme mostrado no Anexo.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (12)$$

A Figura 8 mostra os perfis medidos e refinados por Rietveld para os picos de difração (112), (103), (121) e (224) para a amostra B (na superfície interna do cátodo). Pelas intensidades relativas de pico, a fase Mn_3O_4 (em vermelho) está em menor concentração que a fase $ZnMn_2O_4$ (em azul) para esta amostra, 29% e 71%, respectivamente, conforme calculado pelo refinamento.

Os difratogramas de raios-X de todas as seis amostras de pilhas esgotadas foram muito bem ajustados nas fases Mn_3O_4 e $ZnMn_2O_4$ aplicando o refinamento de Rietveld. As concentrações relativas dessas duas fases nas amostras dos cátodos A a F são mostradas na Tabela 2 e na Figura 9 sem considerar o peso do C-grafite. A Figura 11, confirma que para o caso aqui apresentado, os dados são proporcionais às concentrações das duas fases indicadas pelas análises de PCA. Os baixos valores do parâmetro *goodness of fit*, χ^2 , confirmam a qualidade dos refinamentos realizados.

Pode ser visto na Tabela 3 e na Figura que a fase $ZnMn_2O_4$ é predominante na superfície interna do cátodo, enquanto a fase Mn_3O_4 está na superfície externa. A fase $ZnMn_2O_4$ é um produto de reação entre $MnOOH$ (no cátodo) e íons $Zn(OH)_4^{2-}$ difundidos do ânodo [9]. Assim, espera-se que a maior taxa dessa reação (ou seja, a maior concentração) ocorra na região onde esses dois reagentes entram em contato pela primeira vez (as regiões A, B e C) e diminua progressivamente em direção à superfície externa do cátodo. As concentrações relativas de Mn_3O_4 nas seis regiões do cátodo são opostas às do composto $ZnMn_2O_4$, predominando assim na superfície externa do cátodo (regiões D, E e F). Mn_3O_4 é um produto de reação entre $MnOOH$ e $Mn(OH)_2$, com H^+ vindo do eletrólito aquoso em reações intermediárias [9].

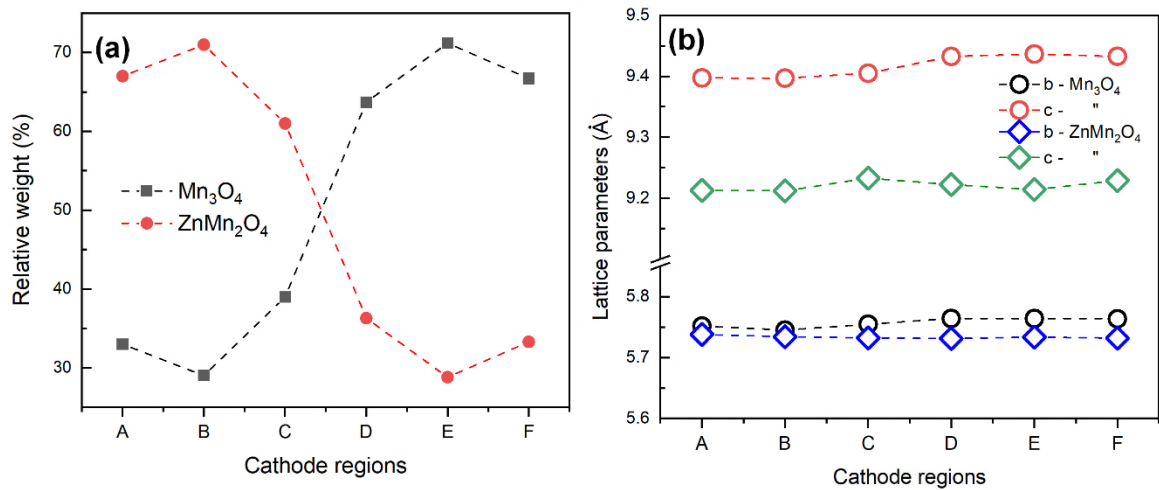


Figura 11. (a) Mudanças no peso relativo e (b) nos parâmetros de rede c e $a = b$ do Mn_3O_4 e $ZnMn_2O_4$ encontrados nas superfícies catódica interna (A, B, C) e externa (D, E, F) de uma pilha de Zn-MnO₂ esgotada

Tabela 3. Peso relativo das fases cristalinas Mn_3O_4 , $ZnMn_2O_4$ e C encontradas nas seis amostras de cátodo da pilha descarregada. O número entre parêntese é o desvio padrão

Fases	Amostras					
	A	B	C	D	E	F
Mn_3O_4	22(1)	20(1)	28(1)	39,7(4)	48,7(5)	43,2(4)
Zn Mn_2O_4	44(1)	50(1)	44(1)	22,6(4)	19,7(4)	21,6(4)
C	35(1)	29(1)	28(1)	38(1)	32(1)	35(1)
χ^2	2,7	2,8	2,4	2,2	2,0	2,2

Os compostos Mn_3O_4 e $ZnMn_2O_4$ são ambos espinélios com estruturas cristalinas tetragonais ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Nos compostos de Mn_3O_4 , os cátions de manganês ocupam sítios octaédricos e tetraédricos nos estados de oxidação +3 e +2, respectivamente. Na estrutura do $ZnMn_2O_4$, os cátions Zn^{2+} substituem os cátions Mn^{2+} do Mn_3O_4 em sítios tetraédricos, enquanto os cátions Mn ainda ocupam sítios octaédricos no estado de oxidação +3 [36], [37].

A troca substitucional de Mn^{2+} por Zn^{2+} resulta em um composto de $ZnMn_2O_4$ com parâmetro c significativamente menor que o de Mn_3O_4 devido ao menor raio iônico do Zn, conforme mostra a Figura 9(b). O parâmetro c dos dois compostos muda ligeiramente com as regiões do cátodo, sendo maior para as amostras da superfície externa do cátodo (D, E e F), mas não menos que 0,04 Å. Os parâmetros $a = b$ dos compostos Mn_3O_4 e $ZnMn_2O_4$ são muito semelhantes, e as pequenas mudanças observadas com as regiões amostrais estão no domínio dos erros.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO DA SEGUNDA ETAPA

4.2.1 Resultados da Lixiviação por Planejamento Fatorial Fracionário 2^{5-1}

Os testes experimentais de lixiviação nas amostras das misturas dos cátodos e ânodos foram realizados de acordo com um planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} com cinco fatores, concentração de ácido sulfúrico, massa de ácido ascórbico, volume razão sólido/ líquido (S/L), temperatura e tempo, Tabela 1. As condições usadas no planejamento da Tabela 1 foram escolhidas levando em conta os resultados prévios de W.S. Chen [38] onde a melhor condição dos parâmetros de lixiviação encontrada por ele foram concentração de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, massa de ácido ascórbico 10 g L^{-1} , razão sólido/líquido 20 mL g^{-1} , temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo 2 h. A Figura 12 mostra as respostas para o Mn em função dos níveis dos fatores cujos efeitos principais parecem ser os mais importantes. Observa-se na Figura 12 que existem interações entre os fatores, por exemplo quando a temperatura está no nível inferior, a maior resposta para o Mn está localizada nos vértices do nível alto de ácido sulfúrico e ácido ascórbico e baixo para o volume da razão sólido/líquido.

Para a temperatura no nível alto, maior resposta para o Mn está localizada no vértice do nível baixo de ácido sulfúrico nível alto de ácido ascórbico e nível alto para o volume da razão sólido/líquido.

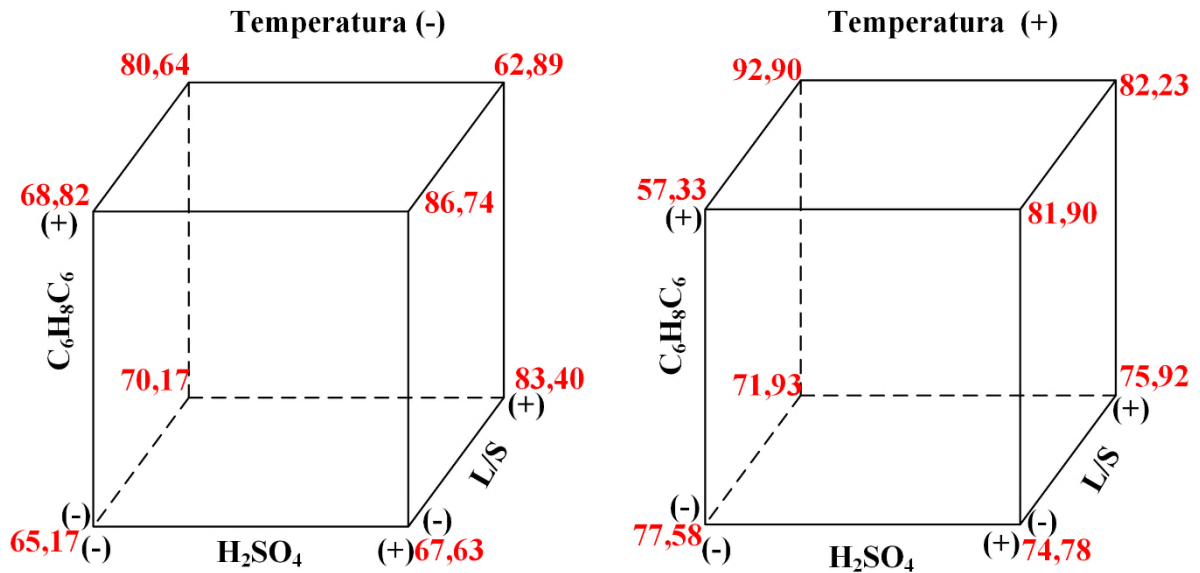


Figura 12. Respostas do planejamento, em %, em função dos fatores apresentados na tabela 4: concentração do ácido sulfúrico, concentração do ácido ascórbico, razão sólido líquido (S/L) e temperatura

Os resultados foram analisados pela ANOVA e a significância dos efeitos foi determinada pelo teste F no nível de 95% de confiança. Os efeitos principais e de interações dos contrastes estão apresentados na equação 13. O erro padrão dos coeficientes é ($\pm 0,258$). Apesar da equação estar apresentada em função de interações entre dois fatores, algumas interações poderiam ser de três fatores, lembrando que esse planejamento é fracionário.

$$\hat{y} = 75,00 + 1,93[H_2SO_4] + 1,68[C_6H_8O_8] + 2,51\left(V \frac{S}{L}\right) + 1,82T - 3,33[H_2SO_4]\left(V \frac{S}{L}\right) + 4,57[H_2SO_4]t + 1,41\left(V \frac{S}{L}\right)T + 1,76\left(V \frac{S}{L}\right)t - 5,53Tt \quad (13)$$

Tabela 4. Rendimento extrativo final para Mn e Zn determinado por fluorescência de raios-X em função da variação dos parâmetros de lixiviação com o planejamento fatorial fracionário

Fator	Nível inferior (-)			Nível superior (+)		
1. [H ₂ SO ₄], mol L ⁻¹	0,5			1,5		
2. C ₆ H ₈ O ₆ , g	0,1			0,9		
3. S/L, mL	20			60		
4. Temperatura, °C	25			55		
5. Tempo, min.	30			180		

Ensaio	Recuperação do Mn (%)			Recuperação do Zn (%)		
	Mn	Zn	S	Zn	Mn	S
1 (- - - - +)	65,17	32,47	1,55	99,31	0,22	0,00
2 (+ - - - -)	67,63	23,85	7,88	93,81	5,06	0,59
3 (- + - - -)	68,82	28,54	2,36	98,50	0,05	0,87
4 (+ + - - +)	86,74	5,79	7,10	94,15	3,10	2,41
5 (- - + - -)	70,17	25,47	3,46	99,10	-----	-----
6 (+ - + - +)	83,40	15,84	-----	99,24	0,09	0,45
7 (- + + - +)	80,64	11,19	7,90	96,39	2,46	0,96
8 (+ + + - -)	62,89	20,97	15,76	93,49	5,51	0,45
9 (- - - + -)	77,58	21,08	0,42	99,09	0,08	0,40
10 (+ - - + +)	74,78	24,22	-----	98,91	0,07	0,71
11 (- + - + +)	57,33	36,05	5,60	99,37	0,09	0,32
12 (+ + - + -)	81,90	14,13	3,08	96,70	1,81	1,11
13 (- - + + +)	71,93	27,29	-----	97,34	1,93	0,52
14 (+ - + + -)	75,92	22,89	0,35	98,16	0,12	1,42
15(- + + + -)	92,90	6,73	-----	92,17	6,87	0,34
16 (+ + + + +)	82,23	11,38	5,77	95,85	2,95	0,92

Com exceção do tempo, todos efeitos principais são significativos. A equação mostra que existem dois fatores de interação dos contrastes negativos, a interação do ácido

sulfúrico com o volume razão sólido/líquido e temperatura com o tempo, portanto aumentando tanto o volume da razão sólido/líquido e temperatura, bem como a temperatura e o tempo a extração do Mn é diminuída. O contrário acontece com as interações positivas concentração de ácido sulfúrico com o tempo, volume da razão sólido/líquido com a temperatura ou razão sólido/líquido tempo.

A Tabela 4 mostra os resultados experimentais de EDXRF expressos em termos do rendimento extrativo em função dos parâmetros de lixiviação para Mn e Zn recuperado dos dois gramas do material bruto.

Observa-se na que quando a concentração do ácido sulfúrico e o volume sólido/líquido bem como a temperatura e tempo estão na combinação ++ ou -- a recuperação do manganês é mais baixa e a concentração do zinco é mais alta. Os efeitos de interação na equação 12 indicam que os mecanismos presentes neste sistema de lixiviação são complexos. O melhor rendimento extrativo do Mn foi obtido nas seguintes condições: concentração de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, concentração de ácido ascórbico 0,9 g, volume da razão sólido/líquido de 60 mL, temperatura $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e tempo 30 min. Na recuperação do zinco, observa-se também a presença de Mn mas em menor concentração. O melhor rendimento extrativo do Zn foi obtido nas seguintes condições: concentração de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, concentração de ácido ascórbico 0,1 g, volume da razão sólido/líquido de 20 mL, temperatura $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e tempo 180 min.

A Figura 13 mostra o gráfico para o rendimento extrativo determinado por fluorescência de raios-X de energia dispersiva para o Mn e o rendimento previsto pela equação 13.

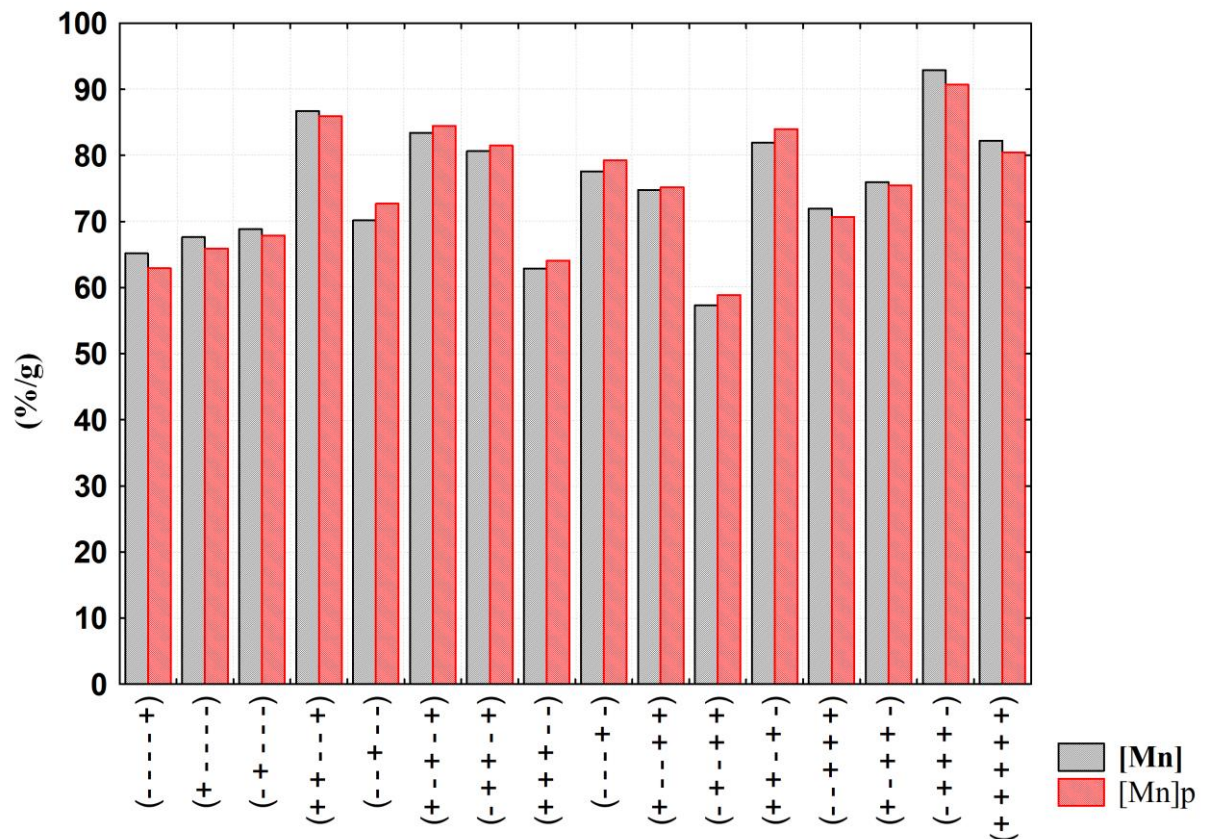


Figura 13. Rendimento extrativo obtido por EDXRF e previsto pelo modelo da equação 12

A Figura 14 mostra o gráfico do rendimento extrativo experimental versus o rendimento previsto pelo modelo. O resultado mostra boa concordância entre os dois resultados. A equação 13 também foi usada para prever o rendimento extrativo do Mn sob diferente condição experimental para testar a validade do modelo. As condições foram concentração de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, concentração de ácido ascórbico $0,1 \text{ g}$, volume da razão sólido/líquido 20 mL , temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo 30 min , cujo rendimento extrativo determinado por EDXRF foi $70,99\%/g$ e o previsto pelo modelo foi $70,19\%/g$.

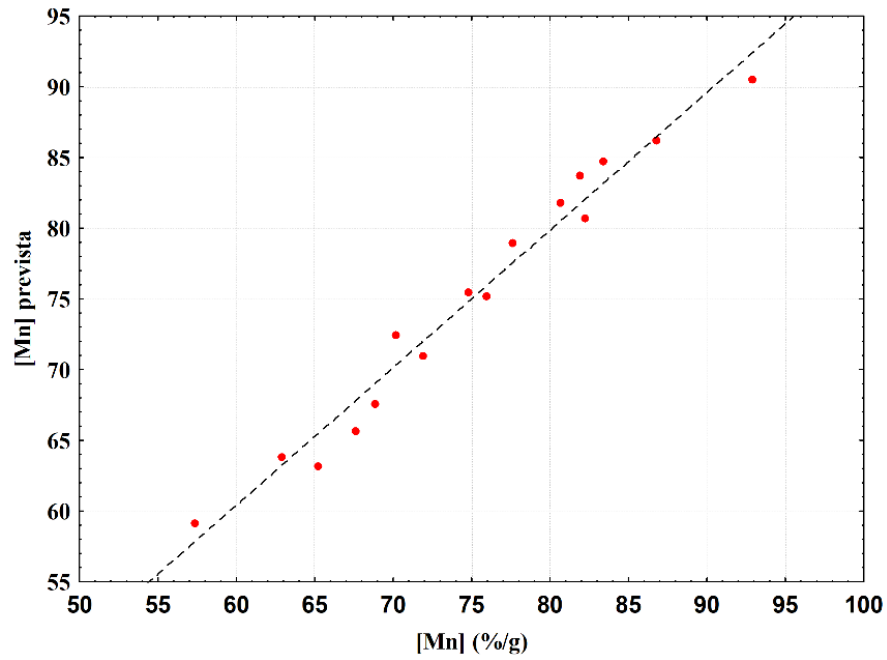


Figura 14. Gráfico do rendimento experimental vs. rendimento calculado

Para o Zn, nenhum fator foi significativo no nível de 95% de confiança, devido semelhança entre as concentrações, Figura 15.

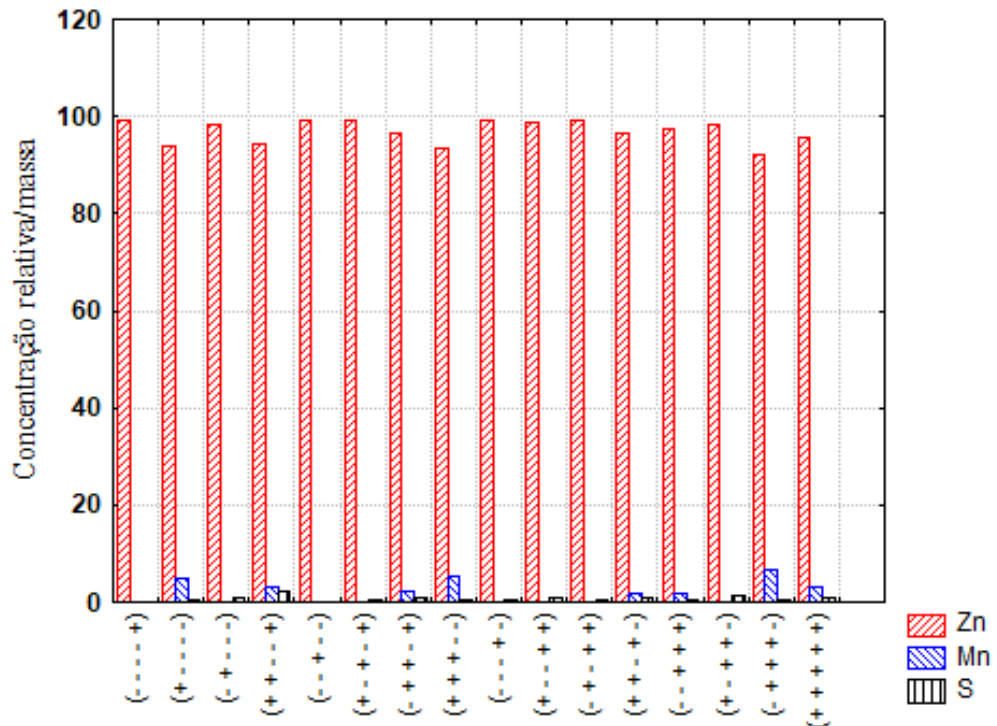


Figura 15. Rendimento extrativo obtido por EDXRF para Zn e contaminantes Mn e S

As concentrações de enxofre tanto no resultado da precipitação para o manganês como para o zinco são devido à presença do ácido sulfúrico usado na lixiviação, uma vez que o sólido final não foi lavado. O teste de precipitação para separação de Mn e Zn revela que não foi possível separar o manganês e zinco nas condições trabalhadas, provavelmente devido ao ajuste de pH e a formação da fase cristalina espinélio ($ZnMn_2O_4$).

4.2.2 Análise Exploratória

Os difratogramas obtidos nas 16 condições do planejamento experimental da Tabela 1 estão apresentados na Figura 16. Observa-se na Figura 16 que as amostras 5, 6, 10, 13 e 14 apresentam maiores intensidade na região entre 50° a 70° e em torno de $36,4^\circ$ em relação aos difratogramas obtidos nas outras condições experimentais. Para explorar as composições químicas resultante da recuperação (precipitação) dos produtos da lixiviação realizada na mistura dos materiais do cátodo e ânodo sob as condições do planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} foi utilizada a ACP-Varimax. Para a análise todos os valores de intensidades de DRX na faixa 2θ de $10,02^\circ$ – $89,98^\circ$ (tamanho do passo $0,04^\circ$, total 2000 valores) foram usados para construir uma matriz de 2000 linhas que são as intensidades nos diferentes ângulos 2θ e 16 colunas que são as amostras nas condições do planejamento, conforme a Tabela 1. O ACP-Varimax foi realizado no conjunto de dados centrado na respectiva média, mas não escalonado, pois as variáveis estão todas na mesma unidade.

Os gráficos dos escores dos Fatores 1, 2 e 3, Figura 17 somam 91,16% da variância total dos dados e mostram que o conjunto de amostras são divididos em pelo menos quatro grupos. O Fator 1 pode ser interpretado como uma dimensão cristalina das amostras

representadas no grupo II enquanto os Fatores 2 e 3 podem ser interpretados como uma segunda e terceira dimensões respectivamente.

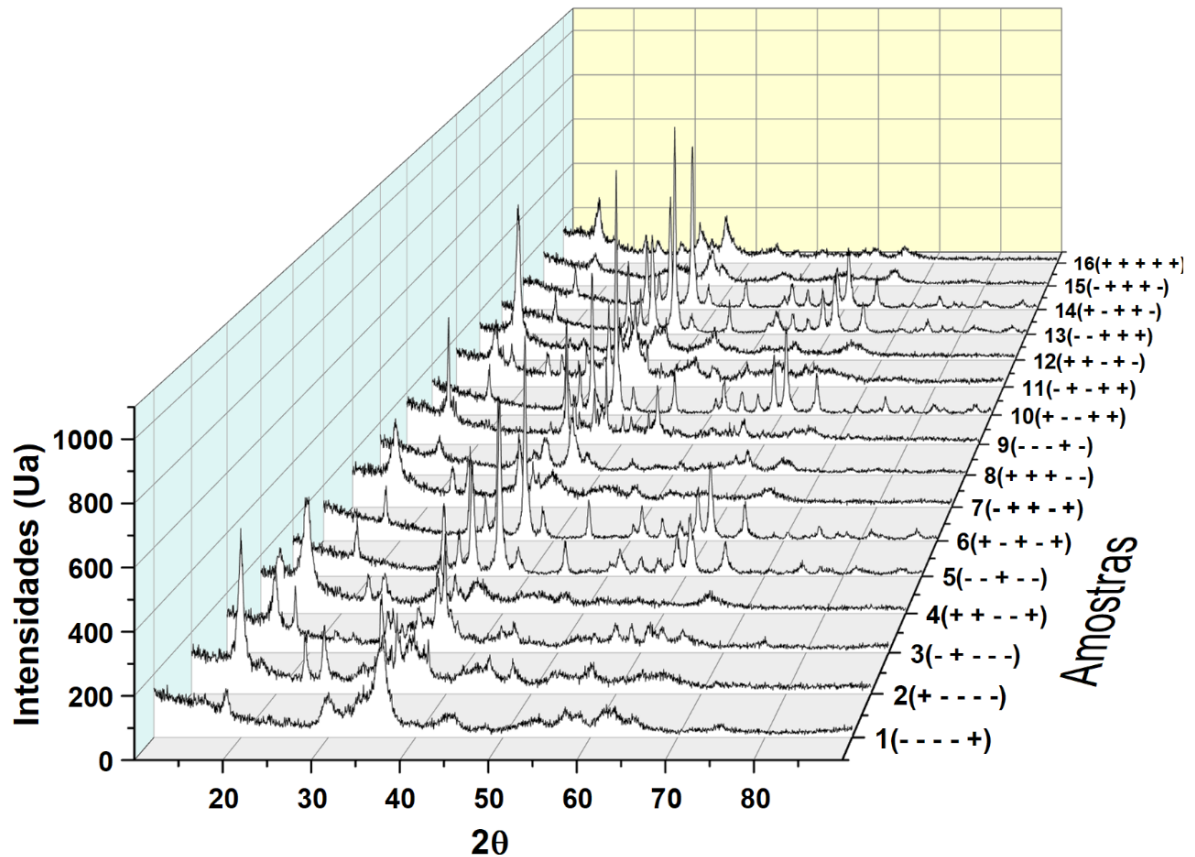


Figura 16. Difratogramas de DRX das amostras de Mn após calcinação de acordo com o planejamento fatorial fracionário 2^{5-1}

As amostras do grupo II estão localizadas na posição de maior valor positivo no Fator 1 e na parte menos positiva no Fator 2. As amostras do grupo IV estão localizadas no Fator 2 mais positivo e menos positivo no Fator 1. Esse comportamento indica que esses dois grupos de amostras possuem composições diferentes e anticorrelacionados, ou seja quando a composição química de um aumenta o outro diminui. O grupo I localiza-se no Fator 1 e 2 nas

regiões mais positivas e o grupo III são intermediários nos Fatores 1 e 2. As amostras dos grupos II e IV localizam na região menos positiva do fator 3. O grupo I está localizado na região entre 0,4 - 0,6 no Fator 1 e 0,3 - 0,6 no Fator 2 e tem valores de *loadings* maiores no Fator 3.

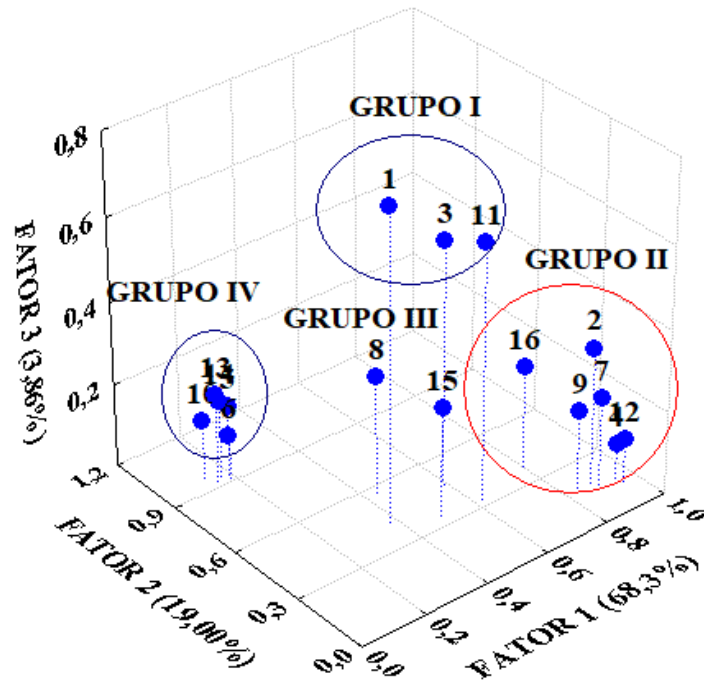


Figura 17. Gráfico dos escores dos três primeiros fatores após a rotação Varimax dos difratogramas das amostras de Mn após calcinação de acordo com o planejamento fatorial fracionário 2^{5-1}

Para inferir sobre a composição química das amostras é necessário associar os escores com os gráficos dos *loadings*, Figura 17. Os principais valores dos *loadings* para os Fatores 1, 2 e 3 estão apresentados na Tabela 5.

Os Grupos I e II correspondem aos ângulos de difração de dois compostos diferentes ou misturas, enquanto o Grupo I tem composição intermediária as composições dos Fatores I e II. valores próximos em cada par de pico indicam dois compostos catódicos que compartilham a mesma estrutura cristalina. Os picos no Fator 1 em 2θ em torno de $23,3^\circ$ e $25,4^\circ$

referem-se ao $\text{Na}_2(\text{SO}_4)$ proveniente do $\text{Na}(\text{OH})$ e H_2SO_4 adicionado na precipitação e ajuste do pH aos hidróxidos de Mn e Zn.

Tabela 5. Valores dos *loadings* dos três primeiros Fatores resultantes da ACP-Varimax

<i>Loading</i> F1	<i>Loading</i> F2	<i>Loading</i> F3
15,84	18,20	18,32
23,41	29,20	29,80
25,54	31,15	29,80
32,34	32,85	34,08
34,21	36,32	35,64
37,56	38,70	43,20
37,89	44,70	52,89
45,10	50,57	56,97
47,75	51,74	62,61
52,59	54,20	74,62
55,54	56,55	Negativos
57,04	58,90	15,70
60,10	60,57	32,92
65,79	65,09	38,64
----	70,32	60,66

De acordo com os valores dos *loadings*, os ângulos 2θ medidos para os picos do Fator 1 na Figura 17 o Grupo II possui compostos com sódio e Mn na sua composição. Comparando os valores dos principais ângulos 2θ nos *loadings* do Fator 2, já aparecem sinais intensos para o Zn, mostrando uma nova fase. Comparando com valores da literatura como JCPDS 77-0470 e 02-1062 podemos inferir que as amostras do Grupo IV são compostas de Mn_3O_4 e ZnMn_2O_4 . Os Grupos I e III possui misturas dos Grupos II e IV. As amostras dos Grupos I e IV apresentam maior abundância relativa extrativa de compostos com Zn, Tabela 4. O ensaio 8, posicionado na região central apresentou maior abundância relativa extrativa de enxofre quando comparada com as outras amostras, conforme Tabela 4. A presença do enxofre

por contaminação, provavelmente devido ao ácido sulfúrico usado na solubilização da mistura do material do cátodo e ânodo da pilha esgotada.

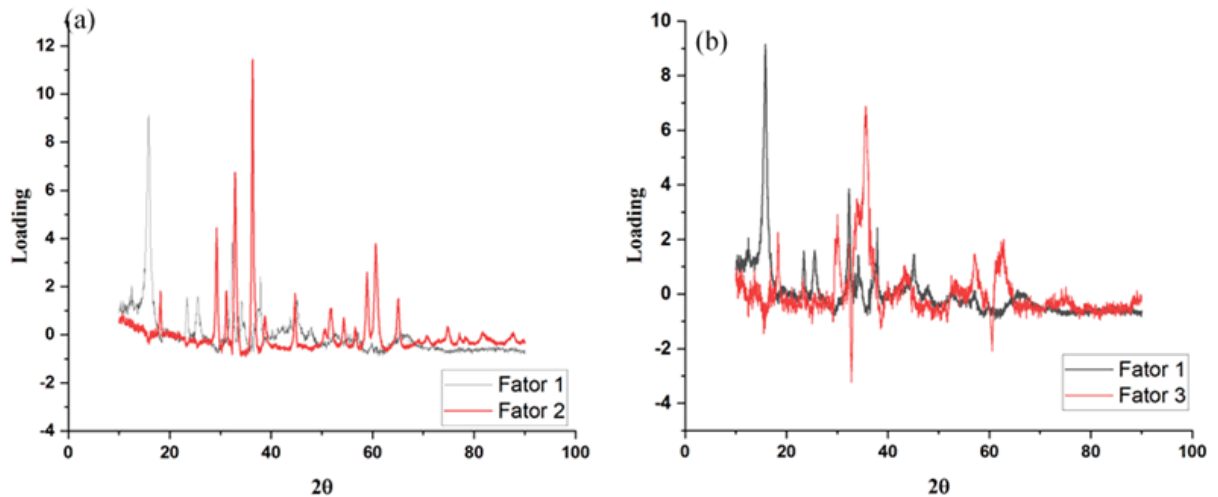


Figura 18. Gráfico dos *loadings* dos Fatores (a) Fatores 1 e 2 em função dos ângulos 2θ e (b) Fatores 1 e 3 em função dos ângulos 2θ

Para obter mais informação sobre os Fatores e composição das amostras usando as concentrações obtidas por fluorescência, foi calculada a matriz de correlação. A matriz de correlação mostrou que o Fator 1 é correlacionado positivamente com a concentração do ácido ascórbico (0,54), enquanto que o Fator 2 é anticorrelacionado com a concentração de ácido ascórbico (-0,54). Mesmo com valor menor que 0,7 estas correlações são significativas no nível de 95%. A correlação do ácido sulfúrico (-0,44) e a razão sólido/líquido (-0,41) mostra uma tendência anticorrelacionada com o Fator 3. O resultado da análise de correlação é consistente com a equação 12. No Fator 3 o grupo I apresenta sinais -1 -1 ou +1 +1 para os termos antagônicos na equação 12 resultando menor rendimento extrativo para o Mn, Tabela 4.

Os difratogramas de raios-X de uma amostra dos Grupos II e IV (11, 7) das pilhas esgotadas foram muito bem ajustados nas fases Mn_3O_4 , $ZnMn_2O_4$, $Na_4(SO_4)_{1,45}(CO_3)_{0,55}$, $Na_2Mn_3O_7$ aplicando o refinamento de Rietveld. As concentrações relativas dessas fases são

mostradas na Tabela 6. Esse resultado é interessante, porque dependendo dos parâmetros de lixiviação usados, são obtidas diferentes fases no final da recuperação do Mn. A análise exploratória não consegue identificar diretamente estas fases, mas consegue identificar os elementos que as compõem. No caso de ter disponível dados da literatura é possível inferir sobre a composição química, como por exemplo Mn_3O_4 e $ZnMn_2O_4$. Com a análise da Tabela 6 podemos concluir que os resultados obtidos na ACP-Varimax estão de acordo com os resultados do refinamento de Rietveld, ou seja o grupo II contém fases com sódio (Na) e Mn ($Na_4(SO_4)_{1,45}(CO_3)_{0,55}$, $Na_2Mn_3O_7$) e o grupo IV Mn e Zn (Mn_3O_4 , $ZnMn_2O_4$).

Tabela 6. Peso relativo das fases cristalinas encontradas nos grupos discriminados na ACP-Varimax das amostras de Mn após calcinação do planejamento fatorial fracionário

Grupos	Amostra	Fases			
		Mn_3O_4	$ZnMn_2O_4$	$Na_4(SO_4)_{1,45}(CO_3)_{0,55}$	$Na_2Mn_3O_7$
II	7	15,698	---	34,619	50
IV	6	63	37	---	---

Os gráficos dos escores são projeções de um espaço de alta dimensão para um espaço de dimensão menor, sendo assim, alguma informação é perdida na visualização do gráfico. Para confirmar as similaridades das amostras nos diferentes grupos da ACP-Varimax, a análise de agrupamento [39] baseada na distância Euclidiana foi aplicada aos dados. O resultado está apresentado na Figura 19. Usando a distância de ligação 2000, quatro grupos são formados em acordo com a Figura 17. Um outro método de agrupamento, o “*K-means clusters*” foi usado para definir a distância de ligação. “*K-means clusters*” é um método que visa particionar n observações em que cada observação pertence ao *cluster* com a média mais próxima [40]. Usando esse método, sete grupos foram definidos com a distância de

agrupamento em torno de 1200. A Figura 20 mostra os difratogramas das médias dos sete grupos. Usando *K-means clusters*, os grupos 2 e 4 foram divididos em 2 grupos, grupo IIa (amostras 4, 7, 9 e 16), grupo IIb (2 e 12); grupo IVa (amostras 10, 13 e 14), grupo IVb (5 e 6); e as amostras 8 e 15 não são similares a nenhum grupo. As duas médias mais similares (grupos IVa e IVb) apresentam semelhanças, mas apresentam deslocamento dos ângulos 2θ .

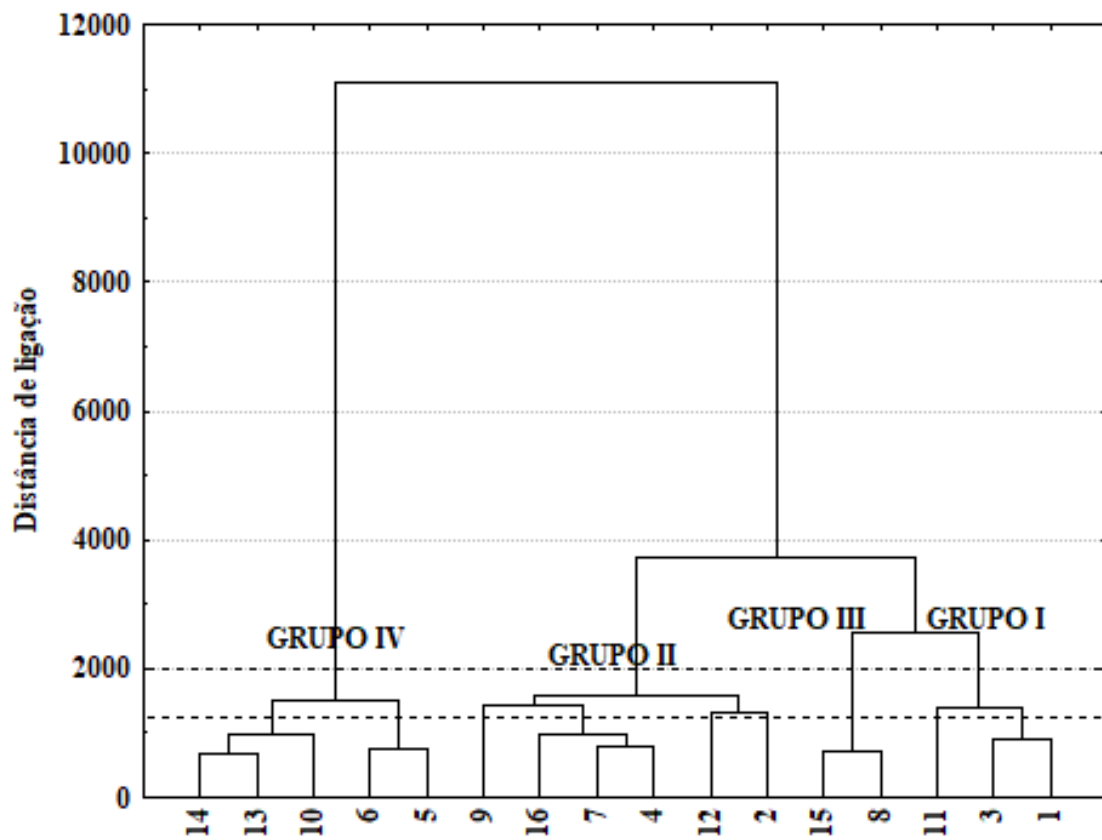


Figura 19. Análise hierárquica das amostras de Mn após a calcinação de acordo com o planejamento fracionário

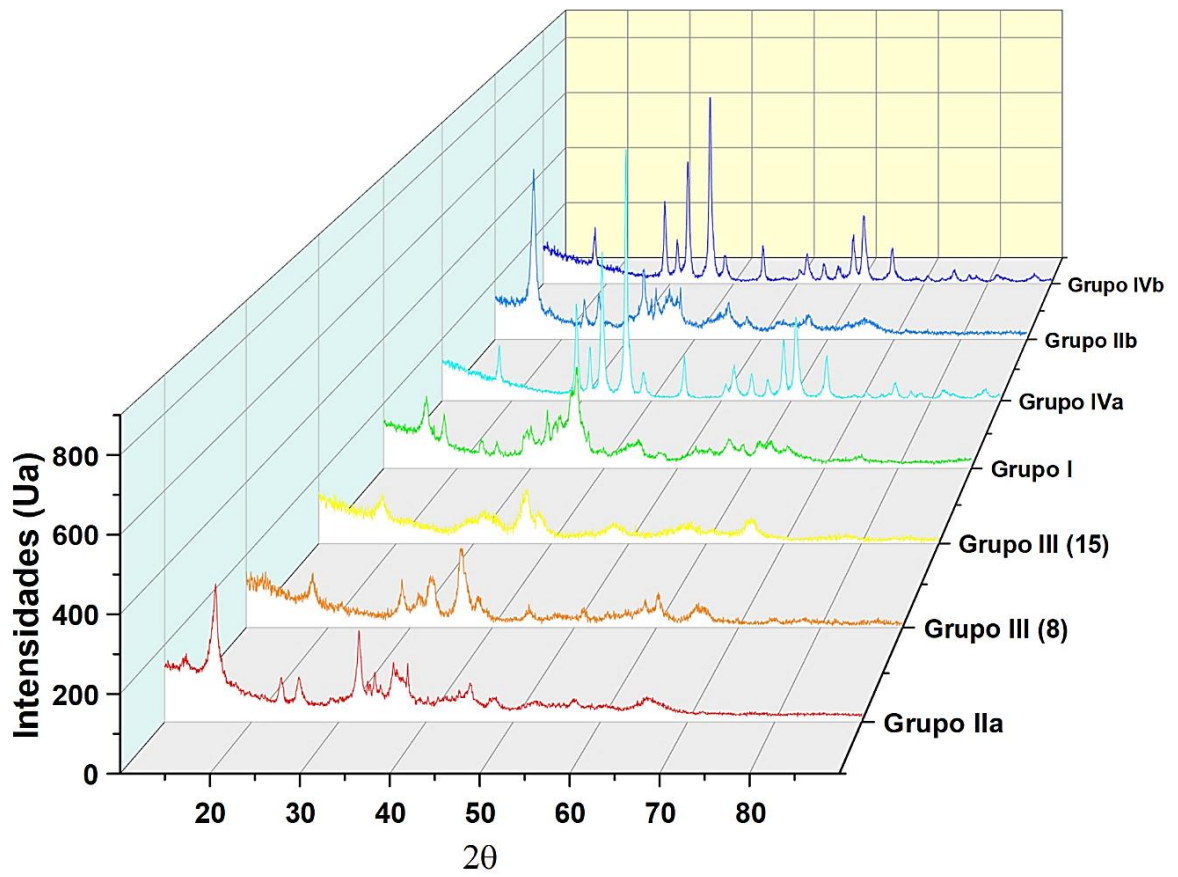


Figura 20. Difratomogramas médios dos grupos formados na análise hierárquica para as amostras de Mn após calcinação de acordo com o planejamento fracionário

A ACP-Varimax também foi aplicada aos valores dos rendimentos extrativos determinado por EDXRF para Mn, Zn e S resultantes da precipitação do Mn. A Figura 21 mostra o gráfico dos escores para Fatores 1, 2 e 3. Os resultados são concordantes com aqueles usando os difratogramas, com exceção das amostras 8 e 6 que ficaram localizadas no grupo II.

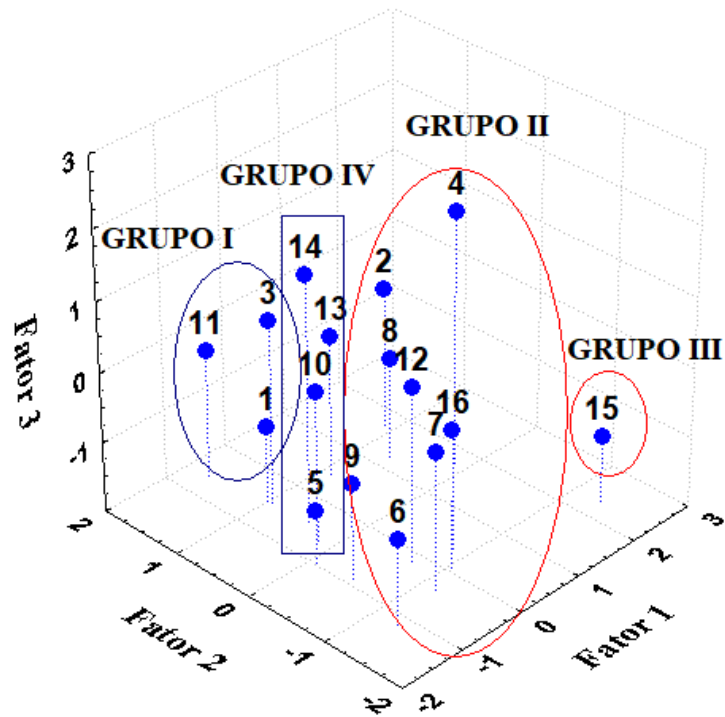


Figura 21. Gráfico dos escores dos três primeiros Fatores após a rotação Varimax dos resultados da EDXRF das amostras de Mn após a calcinação, de acordo com o planejamento fracionário

O tratamento estatístico para a recuperação do Zn não foi feito, porque nessa fração não ocorreu grandes variações nos rendimentos extrativos para o Zn como no caso do manganês,

Figura 22, Tabela 4.

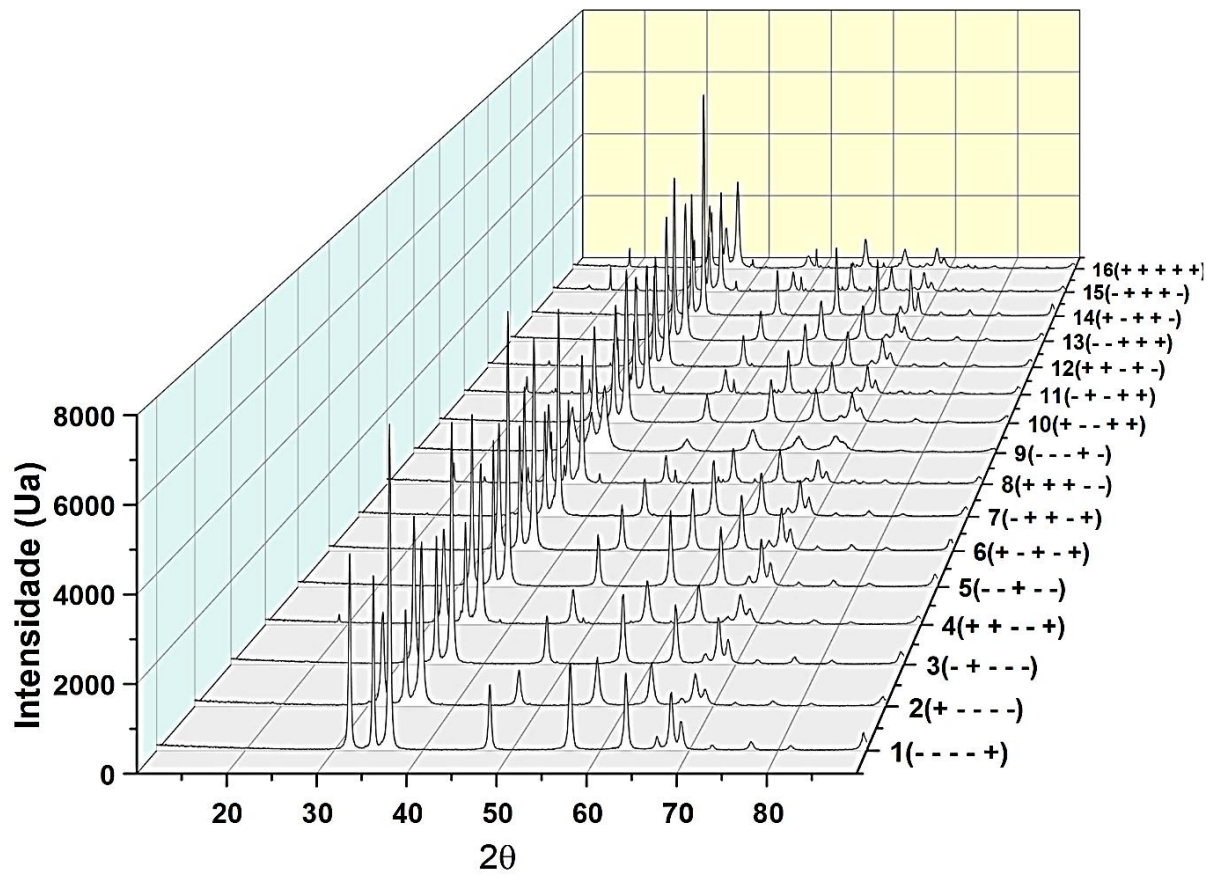


Figura 22. Difratomogramas de DRX das amostras de Zn após calcinação de acordo com o planejamento fracionário

5 CONCLUSÕES

Ao analisar as fases cristalinas presentes nas superfícies catódica interna e externa de uma pilha alcalina de Zn-MnO₂ esgotada a partir de dados de difração de raios-X, o método ACP mostrou qualitativamente que o material catódico é composto de duas fases cristalinas com concentrações opostas entre as duas superfícies. A análise cristalográfica identificou essas duas fases como sendo a dos compostos Mn₃O₄ e ZnMn₂O₄, e os refinamentos de Rietveld mostrou que suas concentrações relativas são opostas e simétricas. Os pesos relativos das fases ZnMn₂O₄ e Mn₃O₄ na superfície interna do cátodo estão em torno de 65% e

35%, respectivamente. As mesmas fases estão presentes na superfície externa em concentrações opostas. O ACP aplicado em doze amostras de cátodo, seis da pilha descarregada e seis da pilha nova, foi capaz de classificá-los em três grupos, um composto pelas seis amostras da bateria nova (o MnO_2 puro empregado na fabricação da pilha) e dois grupos formado por três amostras, cada uma pertencente às superfícies catódica interna e externa da bateria descarregada (as fases Mn_3O_4 e ZnMn_2O_4).

O planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} mostrou que o melhor rendimento extrativo do Mn foi obtido com a concentração de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, massa de ácido ascórbico 0,9 g, volume da razão sólido/ líquido de 60mL, temperatura $55 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo 30 min. Para o melhor rendimento extrativo do Zn a concentração de ácido sulfúrico foi $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, concentração de ácido ascórbico 0,1 g, volume da 20 mL, temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo 180 min. Os resultados mostraram que as interações entre a concentração do ácido sulfúrico e a razão sólido/líquido e temperatura e tempo, contribuem para a redução na extração do manganês. Os resultados mostraram que a separação completa do manganês não pode ser alcançada num único passo de precipitação.

A análise exploratória dos difratogramas de raios-X dos óxidos obtidos após a lixiviação mostrou diferentes fases dependendo dos parâmetros utilizados na lixiviação ao final da recuperação do Mn. Os resultados do refinamento de Rietveld indicaram as fases principais como $\text{Na}_4(\text{SO}_4)_{1.45}(\text{CO}_3)_{0.55}$, $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, Mn_3O_4 , ZnMn_2O_4 .

A análise exploratória da composição química e recuperação de pilhas alcalinas esgotadas separou o conjunto de difratogramas em quatro grandes grupos, de acordo com as concentrações de Mn e Zn.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. Linden e T. B. Reddy, *Handbook of batteries*, vol. 33, nº 04. 1995. doi: 10.5860.33-2144.
- [2] R. Patrice *et al.*, “Understanding the Second Electron Discharge Plateau in MnO₂-Based Alkaline Cells”, *J Electrochem Soc*, vol. 148, nº 5, p. A448, 2001, doi: 10.1149/1.1362539.
- [3] M. Petranikova, B. Ebin, S. Mikhailova, B. M. Steenari, e C. Ekberg, “Investigation of the effects of thermal treatment on the leachability of Zn and Mn from discarded alkaline and Zn–C batteries”, *J Clean Prod*, vol. 170, p. 1195–1205, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.09.238.
- [4] B. Ebin, M. Petranikova, B. M. Steenari, e C. Ekberg, “Production of zinc and manganese oxide particles by pyrolysis of alkaline and Zn-C battery waste”, *Waste Management*, vol. 51, p. 157–167, 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2015.10.029.
- [5] J. Shin, J. K. Seo, R. Yaylian, A. Huang, e Y. S. Meng, “A review on mechanistic understanding of MnO₂ in aqueous electrolyte for electrical energy storage systems”, *International Materials Reviews*, vol. 65, nº 6, p. 356–387, 2020, doi: 10.1080/09506608.2019.1653520.
- [6] M. Cabral, F. Pedrosa, F. Margarido, e C. A. Nogueira, “End-of-life Zn-MnO₂ batteries: Electrode materials characterization”, *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 34, nº 10, p. 1283–1295, 2013, doi: 10.1080/09593330.2012.745621.
- [7] B. J. Hertzberg *et al.*, “Effect of Multiple Cation Electrolyte Mixtures on Rechargeable Zn-MnO₂ Alkaline Battery”, *Chemistry of Materials*, vol. 28, nº 13, p. 4536–4545, jul. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b00232.
- [8] J. W. Gallaway *et al.*, “Operando identification of the point of [Mn₂]O₄ spinel formation during γ -MnO₂ discharge within batteries”, *J Power Sources*, vol. 321, p. 135–142, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.05.002.
- [9] J. W. Gallaway *et al.*, “Hetaerolite Profiles in Alkaline Batteries Measured by High Energy EDXRD”, *J Electrochem Soc*, vol. 162, nº 1, p. A162–A168, 2015, doi: 10.1149/2.0811501jes.

- [10] A. Kozawa e R. A. Powers, “The Manganese Dioxide Electrode in Alkaline Electrolyte; The Electron-Proton Mechanism for the Discharge Process from MnO₂ to MnO_{1.5}”, *J Electrochem Soc*, vol. 113, n° 9, p. 870, 1966, doi: 10.1149/1.2424145.
- [11] G. J. Browning e S. W. Donne, “Electrochemical kinetic behaviour of the aqueous manganese dioxide electrode”, *J Appl Electrochem*, vol. 35, n° 5, p. 437–443, maio 2005, doi: 10.1007/s10800-005-0292-0.
- [12] C. C. B. Martha De Souza, D. Corrêa De Oliveira, e J. A. S. Tenório, “Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching”, *J Power Sources*, vol. 103, n° 1, p. 120–126, dez. 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00850-3.
- [13] M. F. Almeida, S. M. Xará, J. Delgado, e C. A. Costa, “Characterization of spent AA household alkaline batteries”, *Waste Management*, vol. 26, n° 5, p. 466–476, jan. 2006, doi: 10.1016/J.WASMAN.2005.04.005.
- [14] W. S. Chen, C. T. Liao, e K. Y. Lin, “Recovery Zinc and Manganese from Spent Battery Powder by Hydrometallurgical Route”, em *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, fev. 2017, p. 167–174. doi: 10.1016/j.egypro.2016.12.162.
- [15] A. Sobianowska-Turek, W. Szczepaniak, P. Maciejewski, e M. Gawlik-Kobylińska, “Recovery of zinc and manganese, and other metals (Fe, Cu, Ni, Co, Cd, Cr, Na, K) from Zn-MnO₂ and Zn-C waste batteries: Hydroxyl and carbonate co-precipitation from solution after reducing acidic leaching with use of oxalic acid”, *J Power Sources*, vol. 325, p. 220–228, set. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.042.
- [16] C. A. Nogueira e F. Margarido, “Selective process of zinc extraction from spent Zn–MnO₂ batteries by ammonium chloride leaching”, *Hydrometallurgy*, vol. 157, p. 13–21, out. 2015, doi: 10.1016/J.HYDROMET.2015.07.004.
- [17] S. Lannoo, A. Vilas-Boas, S. M. Sadeghi, J. Jesus, e H. M. V. M. Soares, “An environmentally friendly closed loop process to recycle raw materials from spent alkaline batteries”, *J Clean Prod*, vol. 236, p. 117612, nov. 2019, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2019.117612.
- [18] F. Veglio e L. Toro, “Reductive leaching of a concentrate manganese dioxide ore in acid solution: stoichiometry and preliminary kinetic analysis”, *Int J Miner Process*, vol. 40, n° 3–4, p. 257–272, fev. 1994, doi: 10.1016/0301-7516(94)90047-7.

- [19] F. Veglio e L. Toro, “Fractional factorial experiments in the development of manganese dioxide leaching by sucrose in sulphuric acid solutions”, *Hydrometallurgy*, vol. 36, n° 2, p. 215–230, set. 1994, doi: 10.1016/0304-386X(94)90007-8.
- [20] G. Furlani, E. Moscardini, F. Pagnanelli, F. Ferella, F. Vegliò, e L. Toro, “Recovery of manganese from zinc alkaline batteries by reductive acid leaching using carbohydrates as reductant”, *Hydrometallurgy*, vol. 99, n° 1–2, p. 115–118, out. 2009, doi: 10.1016/J.HYDROMET.2009.07.005.
- [21] W. Zhang e C. Y. Cheng, “Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide”, *Hydrometallurgy*, vol. 89, n° 3–4, p. 137–159, dez. 2007, doi: 10.1016/J.HYDROMET.2007.08.010.
- [22] R. N. Sahoo, P. K. Naik, e S. C. Das, “Leaching of manganese from low-grade manganese ore using oxalic acid as reductant in sulphuric acid solution”, *Hydrometallurgy*, vol. 62, n° 3, p. 157–163, dez. 2001, doi: 10.1016/S0304-386X(01)00196-7.
- [23] M. Rodriguez, J. Rivarola, e M. D. C. Ruiz, “The effects of carboxylic acid addition on hydrofluoric acid autoclave leaching of a ferrocolumbite”, *Hydrometallurgy*, vol. 74, n° 1–2, p. 39–46, ago. 2004, doi: 10.1016/J.HYDROMET.2003.12.007.
- [24] V. S. Morais, · L R G Silva, · L M Boasquevisque, · R Q Ferreira, · M F F Lelis, e · M B J G Freitas, “Electrochemical sensor prepared with materials from spent Zn-MnO₂ batteries for copper(II) determination in alcoholic beverages”, vol. 1, p. 3, doi: 10.1007/s11581-022-04758-2.
- [25] M. Osenberg, I. Manke, A. Hilger, N. Kardjilov, e J. Banhart, “An X-ray Tomographic Study of Rechargeable Zn/MnO₂ Batteries”, *Materials*, vol. 11, n° 9, p. 1486, ago. 2018, doi: 10.3390/ma11091486.
- [26] T. Connolley *et al.*, “An in operando spatially resolved study of alkaline battery discharge using a novel hyperspectral detector and X-ray tomography”, *J. Appl. Cryst.*, vol. 53, 2020, doi: 10.1107/S1600576720012078.
- [27] B. Everitt e A. C. Rencher, *Methods of Multivariate Analysis.*, vol. 45, n° 4. 1996. doi: 10.2307/2988560.
- [28] I. T. Jolliffe e J. Cadima, “Principal component analysis: A review and recent developments”, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 374, n° 2065, 2016, doi: 10.1098/rsta.2015.0202.

- [29] B. Barros Neto, I. S. Scarminio, e R. E. Bruns, *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. São Paulo: Bookman, 2010.
- [30] D. Skoog, D. West, J. Holler, e S. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, 9ª Ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.
- [31] S. Wold, K. Esbensen, e P. Geladi, “Principal component analysis”, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 2, nº 1–3, p. 37–52, ago. 1987, doi: 10.1016/0169-7439(87)80084-9.
- [32] A. R. Reyment e K. G. Jvreskog, *Applied factor Analysis in the Nature Sciences*, 2nd ed. Cambridge : Cambridge University Press, 1966.
- [33] P. K. Soares, R. E. Bruns, e I. S. Scarminio, “Statistical mixture design—Varimax factor optimization for selective compound extraction from plant material”, *Anal Chim Acta*, vol. 613, nº 1, p. 48–55, abr. 2008, doi: 10.1016/J.ACA.2008.02.051.
- [34] T. Connolley *et al.*, “An operando spatially resolved study of alkaline battery discharge using a novel hyperspectral detector and X-ray tomography”, *J Appl Crystallogr*, vol. 53, nº 6, p. 1434–1443, dez. 2020, doi: 10.1107/S1600576720012078.
- [35] V. S. Morais, L. R. G. Silva, L. M. Boasquevisque, R. Q. Ferreira, M. F. F. Lelis, e M. B. J. G. Freitas, “Electrochemical sensor prepared with materials from spent Zn-MnO₂ batteries for copper(II) determination in alcoholic beverages”, *Ionics (Kiel)*, vol. 28, nº 12, p. 5547–5559, dez. 2022, doi: 10.1007/s11581-022-04758-2.
- [36] M. Qiu *et al.*, “ZnMn₂O₄ nanorods: an effective Fenton-like heterogeneous catalyst with t₂g₃eg₁ electronic configuration”, *Catal Sci Technol*, vol. 8, nº 10, p. 2557–2566, 2018, doi: 10.1039/C8CY00436F.
- [37] Z. Ye, J.-M. Giraudon, N. De Geyter, R. Morent, e J.-F. Lamonier, “The Design of MnO_x Based Catalyst in Post-Plasma Catalysis Configuration for Toluene Abatement”, *Catalysts*, vol. 8, nº 2, p. 91, fev. 2018, doi: 10.3390/catal8020091.
- [38] W.S. Chen, C.-T. Liao, e K.Y. Lin, “Recovery Zinc and Manganese from Spent Battery Powder by Hydrometallurgical Route”, *Energy Procedia*, vol. 107, p. 167–174, fev. 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2016.12.162.
- [39] R. G. Brereton, *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*. Chichester, Englad: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. doi: 10.1002/0470863242.
- [40] W. Junjie, *Advances in K-means Clustering: A Data Mining Thinking*. Heidebelberg: Springer Science & Business Media, 2012.

7 ANEXO

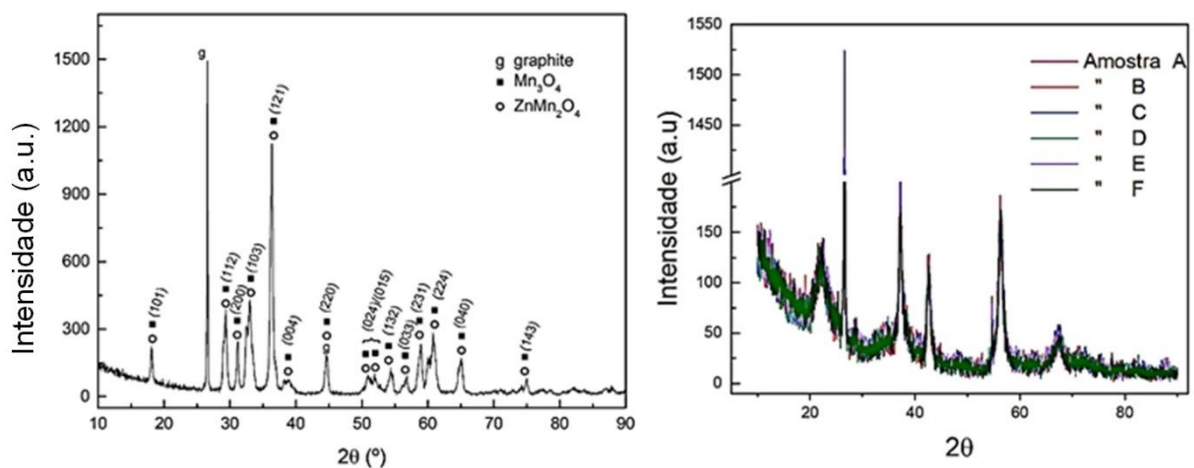
Difratômetro e software de análise

- Difratômetro de raios-X: Panalytical X'Pert Pro MPD
- Radiação Cu-K α ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$), Potência para o alvo de cobre: 40 kV, 30 mA e intervalo de varredura 2θ : 10–90°,
- Tamanho do passo: 0,4°
- Tempo do passo: 6,0 s
- Software da análise cristalográfica: X'Pert HighScore Plus
- Compostos identificados: Mn₃O₄, ϵ -MnO₂, β -MnO₂, ZnMn₂O₄
- Compostos identificados na mistura: Na₄(SO₄)_{1,45}(CO₃)_{0,55}, Na₂Mn₃O₇, Mn₃O₄, ZnMn₂O₄.

Tabela A1. Fases e o PDF atribuído empregado nas análises XDR.

PDF	Fase
01-089-7213	C-grafite
01-081-2261	β -MnO ₂ - tetragonal
01-089-5171	ϵ -MnO ₂ - hexagonal
01-077-0470	ZnMn ₂ O ₄
01-075-1560	Mn ₃ O ₄

Figura A1. Difratograma e índices de Miller compartilhados para os compostos Mn₃O₄ e ZnMn₂O₄ (esquerda) e das seis amostras da bateria Zn-MnO₂ novas (à direita)



I) Usando o gráfico PCA-loading \times 2θ para confirmar os compostos Mn_3O_4 e $ZnMn_2O_4$ como as fases cristalinas do material do cátodo em baterias de Zn-MnO₂ esgotadas

As seguintes informações e dados são considerados previamente conhecidos:

- O material do cátodo compreende duas fases, conforme deduzido das análises exploratórias de ACP das Figuras 3a e 3b (no manuscrito).
- É conhecido por reações eletroquímicas ou por medições, que os compostos Mn_3O_4 e $ZnMn_2O_4$ são formados em baterias alcalinas Zn-MnO₂ esgotadas
- Os dados PDF dos compostos Mn_3O_4 e $ZnMn_2O_4$ são conhecidos.

Tabela A2. Ângulos 2θ para os Fatores 1 e 2 medidos na Figura 4 e ângulos 2θ para Mn_3O_4 do PDF: 01-075-1560 e para $ZnMn_2O_4$ do PDF: 01-077-0470

2 θ medidos nos picos do Fator 1 na Figura 4	2 θ para Mn_3O_4 Dados PDF	2 θ medidos nos picos do Fator 2 na Figura 4	2 θ para $ZnMn_2O_4$ dados PDF
18,02	18,022	18,18	18,226Z
28,94	28,927	29,34	29,325Z
31,02	31,016	31,22	31,249Z
32,42	32,395	32,98	33,004Z
36,10	36,103	36,38	36,414Z
38,10	38,105	38,86	38,958Z
43,46	44,435	44,74	44,779Z
49,94	49,916	51,38	50,857M
50,94	50,857	51,90	51,958Z
53,90	53,894	54,38	54,430Z
56,06	56,053	56,74	56,738Z
58,50	58,533	58,90	59,031Z
59,94	59,938	60,82	60,828Z

#M: Mn_3O_4

##Z: $ZnMn_2O_4$

Ao comparar os ângulos 2θ nos picos das curvas dos Fatores 1 e 2, mostrados na Figura 4 e 5 do texto, com os ângulos de Bragg dos compostos Mn_3O_4 e $ZnMn_2O_4$ (a partir de dados PDF), pode-se ver que eles são iguais, isso confirma que o gráfico dos *loadings* do

PCA $\times 2\theta$ informa os ângulos de dispersão de difração de raios-X para os compostos identificados como importantes na análise de PCA com base nos dados de difração de raios-X,

Parâmetros de refinamento Rietveld

- Software de Refinamento: X'Pert HighScore Plus
- Tratamento de ruído de fundo: polinomial
- Função de perfil: pseudo Voigt
- Parâmetros refinados: deslocamento da amostra, fator de escala, célula unitária, (W,U,V), plano de fundo
- Parâmetros restritos: nenhum
- Variáveis de perfil: W, U, V Fixed parâmetros: coordenadas atômicas