

Recuperação de composto de zinco de pilhas alcalinas e uso como fotocatalisador

Recovery of zinc compound from alkaline batteries and use as a photocatalyst

RESUMO

Gersiane Barp
gersiane@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Ana Paula de Oliveira Schmitz
anapoliveira@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Wagner da Silveira
wagnersilveira@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Como consequência do consumo acelerado de produtos tecnológicos observa-se aumento na geração de lixo eletrônico. Dentre os problemas deste resíduo, destaca-se a presença de metais, que causam danos à saúde humana e ao meio ambiente. Neste trabalho foi proposta a recuperação do zinco de pilhas alcalinas esgotadas como destinação alternativa. Após desmontelamento das pilhas, o ânodo foi lavado (água destilada), seguido de lixiviação com ácidos sulfúrico e oxálico. O lixiviado foi filtrado, seco e calcinado. A atividade fotocatalítica do material produzido foi avaliada em ensaios de degradação do corante azul reativo 5G (100 mg L⁻¹) por fotocatalise, para diferentes condições de pH inicial da solução, tempo de irradiação e massa de catalisador. Nos ensaios realizados com condições de pH 2,5, tempo de irradiação de 180 min e massa de catalisador de 1 g L⁻¹, a degradação do corante foi de aproximadamente 76%. Dessa forma, averiguou-se o potencial de aplicação do catalisador no tratamento de efluentes líquidos e a possibilidade de produção deste a partir de um resíduo sólido problemático. Entretanto, são necessários estudos complementares para caracterização do catalisador e investigação completa das condições experimentais que favorecem a degradação do corante.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise. Lixo eletrônico. Metais.

ABSTRACT

As a consequence of technological products accelerated consumption there is a increase in the electronic waste generation. Among the problems of this waste, the presence of metals stands out, which cause damage to human health and the environment. In this work was proposed to recover the zinc in depleted alkaline batteries as an alternative destination. After dismantling the batteries, the anode was washed (distilled water), followed by leaching with sulfuric and oxalic acids. The leachate was filtered then dried and calcined. The produced material photocatalytic activity was evaluated in tests of degradation of the reactive blue dye 5G (100 mg L⁻¹) by photocatalysis, for different solution conditions of the initial pH, irradiation time and catalyst mass. In the tests performed with conditions of pH 2.5, irradiation time of 180 min and catalyst mass of 1 g L⁻¹, the degradation of the dye was approximately 76%. Thus, the potential of catalyst application in the treatment of liquid effluents and the possibility of producing it from a problematic solid waste were investigated. However, further studies are necessary to characterize the catalyst and complete investigation of the experimental conditions that favor the dye degradation.

KEYWORDS: Photocatalysis. Electronic waste. Metals.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Com o rápido avanço da tecnologia, novos dispositivos eletrônicos são produzidos e disponibilizados no mercado em curtos períodos de tempo. Com isso, antes mesmo de esgotar a vida útil dos aparelhos, o consumidor descarta o aparelho “antigo” para adquirir um novo. A consequência do consumo desenfreado é um aumento significativo do lixo eletrônico (KIDDEE et al. 2013). Dentre os vários problemas relacionados a geração demasiada de lixo eletrônico, pode-se citar a presença considerável de metais pesados em sua composição, que quando descartados em lugares impróprios, podem causar danos ao meio ambiente e a saúde humana (CALIS e ERGUL, 2015). Como principais classes geradoras de lixo eletrônico, podemos citar o setor de pilhas e baterias que vem aumentando com o passar dos anos devido sua versatilidade e aquisição acessível (BALDÉ et al. 2017). Dentre os componentes das pilhas alcalinas, o zinco que compõe o ânodo possui elevado grau de pureza (SILVA et al., 2015). Campiotti et al. (2015), reportam que os metais recuperados de pilhas esgotadas possuem aplicações distintas e dentre as possibilidades o uso de compostos de zinco e manganês como catalisadores é reportado pelo potencial de aplicabilidade em processos de tratamento de efluentes líquidos.

Além da grande preocupação atual com a contaminação dos recursos hídricos pela disposição de lixo eletrônico de forma inadequada no meio ambiente, a poluição de ambientes aquáticos pelo despejo de resíduos líquidos industriais também vem sendo extensivamente discutida no meio científico e em políticas públicas (HUSSAIN et al. 2018). O setor têxtil é um grande gerador de resíduos líquidos contendo poluentes, apresentando em seus efluentes produtos químicos e auxiliares, como corantes, pigmentos, detergentes, entre outros (HUSSAIN et al. 2018; NÚÑEZ et al. 2019). Como principais características deste tipo de efluente, reportam-se os elevados níveis de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), referentes à carga orgânica dos fiapos de tecido e pela presença de corantes, os quais apresentam estrutura orgânica. Os métodos tradicionalmente empregados para o tratamento de resíduos líquidos da indústria têxtil são coagulação/floculação, separação por membranas, adsorção ou tratamentos biológicos como o lodo ativado e processos anaeróbio-aeróbio (NAWAZ e AHSAN, 2014; HAYAT et al. 2015; HOLKAR et al. 2016). Os processos oxidativos avançados (POAs) vêm sendo avaliados como métodos potenciais de tratamento para esse tipo de resíduo líquido, pois baseiam-se na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) para oxidar matéria orgânica de difícil degradação e são caracterizados pela transformação parcial ou totalmente de poluentes em espécies mais simples, como dióxido de carbono, água, ou substâncias menos tóxicas (ARAÚJO et al. 2016; CAHINO et al. 2019). Dentre os tipos de POAs podemos citar a fotólise, fotocatalise, ozonização, Fenton, Foto-Fenton, entre outros (VALLEJO et al. 2015).

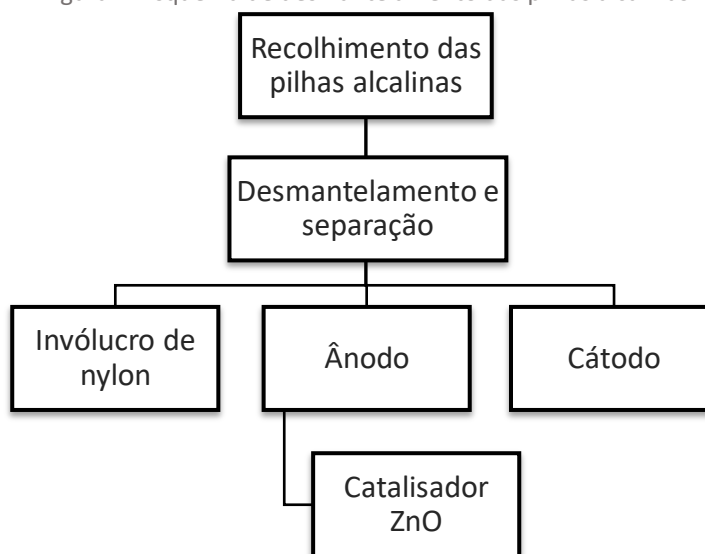
Como forma de viabilizar economicamente e ambientalmente este processo, aponta-se como opção o emprego de catalisador a base de zinco proveniente da recuperação de metais presentes em pilhas. Gallegos et al. em seu estudo, produziram óxido de zinco obtido a partir da dissolução do ânodo de pilhas alcalinas esgotadas em ácido sulfúrico com emprego posterior na degradação de azul de metileno e concluíram que as pilhas podem ser usadas como matéria prima para a produção de fotocatalisadores eficazes. Dessa forma, foi proposto neste

trabalho a recuperação de zinco contido em pilhas alcalinas esgotadas, como uma alternativa para evitar o descarte inadequado deste resíduo sólido em aterros e recuperando metais que apresentam valor agregado e podem ser empregados na síntese de catalisador de óxido de zinco. A atividade fotocatalítica do material produzido foi avaliada por meio de ensaios de degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de fotocatalise, averiguando-se o potencial de aplicação do catalisador no tratamento de efluentes líquidos industriais.

MATERIAL E MÉTODOS

As pilhas foram recolhidas em pontos de coleta na cidade de Francisco Beltrão/PR. Após seleção das pilhas alcalinas da mesma marca (modelo AA da marca Duracell®), estas foram desmontadas. O desmontelamento foi realizado com auxílio de uma serra para metais (12 polegadas) e após a pilha aberta, retirou-se o invólucro de nylon que reveste o ânodo, sendo então separado o material que compõe o ânodo para posterior processamento, conforme esquema da Figura 1.

Figura 1. Esquema de desmontelamento das pilhas alcalinas



Fonte: Autoria Própria (2020)

Para preparo do catalisador, seguindo a metodologia descrita por Gallegos et al. (2018) adaptada, após o desmontelamento e separação dos componentes das pilhas, o ânodo foi lavado com aproximadamente 200 mL de água destilada, sendo então o material filtrado e seco em estufa à 120 °C por 12 horas. Para a próxima etapa, foram preparadas soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), ambas com concentração 1 mol L^{-1} . No processo de lixiviação, 15 g de sólido seco obtido a partir da lavagem e secagem do ânodo, foram dissolvidas em 375 mL de solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , com a mistura mantida sob agitação constante por 2 horas a 60 °C. Após lixiviação, 375 mL de solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ na concentração de 1 mol L^{-1} , foram adicionados à solução resultante da lixiviação contendo os íons Zn^{2+} , a qual foi novamente mantida sob agitação por 1 hora a 30°C. O material sólido decorrente do processo foi separado da mistura por filtração à vácuo e então seco em estufa à 100 °C até massa constante, e em

seguida calcinado em mufla à 500 °C por 2 horas. O pó obtido foi denominado de catalisador ZnO.

Para avaliação da atividade fotocatalítica do catalisador produzido, foram realizados ensaios de fotocatalise em batelada. O poluente a ser tratado neste estudo foi o corante reativo azul 5G (Marca: Texpal), sendo este um corante ativo do tipo azo comumente empregado por indústrias têxteis no tingimento de *jeans*.

A solução de corante têxtil azul reativo 5G, utilizada nos ensaios de fotocatalise, foi preparada a partir da dissolução de 0,5 g de corante (previamente seco à 100 °C por 1 hora) em água destilada, perfazendo 5 litros na concentração de 100 mg L⁻¹. O pH foi ajustado conforme condições de pH avaliadas, utilizando-se para tal soluções de ácido clorídrico (HCl) e/ou hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 1 mol L⁻¹.

Os ensaios de fotocatalise heterogênea foram realizados em um reator batelada de vidro com 200 mL de solução do corante azul reativo 5G e 0,2 g do catalisador produzido, mantendo-se a mistura sob agitação constante. O meio reacional permaneceu 30 minutos no escuro para a etapa de adsorção e em seguida foi exposto à radiação UV (lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão da marca Osham, de 250 W e sem o bulbo de proteção).

Para avaliação qualitativa da cinética de degradação do corante, foram coletadas amostras a cada 60 minutos de reação até completa descoloração, sendo empregadas as condições operacionais de pH inicial da solução igual a 2,0 e massa de catalisador de 1 g L⁻¹. Na análise quantitativa da degradação do corante azul reativo 5 G, foram realizados ensaios preliminares com as variáveis pH inicial da solução (2,5) e massa de catalisador (1 g L⁻¹) fixas, sendo avaliados dois tempos de irradiação (29 e 180 minutos), com amostragem ao final do processo.

Após a amostragem da solução de corante residual, fez-se a separação da fase líquida e do catalisador sólido por centrifugação a 3000 rpm por 5 minutos. A determinação da absorbância inicial e da amostra líquida residual foi realizada no comprimento de onda de 614 nm, utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis. Para determinação da concentração de corante presente na amostra, fez-se a construção de uma curva de calibração, com concentrações do corante azul reativo 5G variando entre 5 e 100 mg L⁻¹. Assim, foi obtida a correlação linear entre a concentração de corante e a absorbância aferida (Conc = 45,213*Abs; R² = 0,9997).

A avaliação da eficiência do processo foi realizada por meio da porcentagem de degradação do corante. Para o cálculo da porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G (D), considerou-se a concentração da solução de corante inicial (C_{inicial}) e após o processo de degradação por fotocatalise (C_{final}) (Equação (1)).

$$D(\%) = \frac{C_{inicial} - C_{final}}{C_{inicial}} \cdot 100 \quad (1)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O catalisador, preparado a partir do ânodo de pilhas alcalinas e sintetizado por lixiviação ácida, propiciou a obtenção do material sólido (pó branco) a base de zinco, apresentando na Figura 2.

Figura 2. Catalisador sólido produzido a partir de óxido de zinco recuperado de pilhas alcalinas esgotadas.

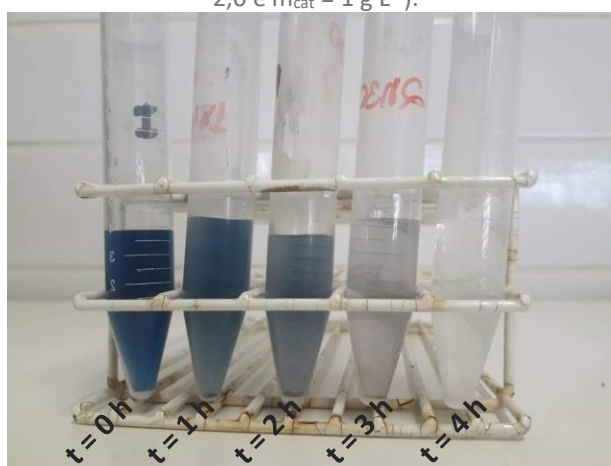


Fonte: Autoria própria (2020)

O rendimento da produção do catalisador foi estimado a partir da massa de material anódico separado das pilhas desmontadas e averiguando-se a massa resultante após conclusão do processo de síntese. O rendimento mássico médio foi aproximadamente 95%. Para produzir 15 g de catalisador, foi necessário a abertura de aproximadamente 5 pilhas alcalinas, com base na quantidade de ânodo retirado de cada uma. A principal perda massa ocorre durante o processo de secagem, visto que o ânodo esgotado apresentava-se úmido.

Para avaliação qualitativa da atividade fotocatalítica do catalisador de óxido de zinco produzido, foi realizado ensaio cinético de fotocatalise heterogênea utilizando-se a razão de 1g de catalisador por litro de solução do corante azul reativo 5G, com pH inicial ajustado em 2,0. A descoloração da solução foi acompanhada ao longo do tempo, sendo realizadas amostragens do meio reacional a cada 1 hora, perfazendo 4 horas de irradiação UV. A análise visual da cinética de degradação do corante pode ser observada na Figura 3.

Figura 3. Cinética de degradação do corante azul reativo 5G ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 2,0$ e $m_{\text{cat}} = 1 \text{ g L}^{-1}$).



Fonte: Autoria própria (2020)

Como pode ser visualizado na Figura 3, o material produzido apresenta atividade fotocatalítica, com praticamente completa degradação do corante após 4 horas de irradiação UV. Dessa forma, evidencia-se o potencial de emprego deste catalisador no tratamento de efluentes líquidos contendo corantes têxteis.

Na análise quantitativa da eficiência do catalisador, foram realizados ensaios nas condições de $\text{pH}_{\text{inicial}} = 2,5$ e massa de catalisador = 1 g L^{-1} , sendo avaliados os tempos de irradiação de 29 e 180 min. A concentração aferida da solução de corante azul reativo 5G antes do processo de tratamento por fotocatalise foi de 92 mg L^{-1} , sendo esta considerada no cálculo da porcentagem de degradação do corante, como descrito na Equação (1).

Conforme dados apresentados na Tabela 1, a capacidade de degradação do corante para o ensaio 1 ($\text{pH}_{\text{inicial}} = 2,5$, tempo de irradiação = 29 min e massa de catalisador = 1 g L^{-1}) foi de aproximadamente 31%. Por outro lado, valores superiores a duas vezes a capacidade de degradação observada no ensaio 1, foram obtidos a partir do ensaio 2 ($\text{pH}_{\text{inicial}} = 2,5$, tempo de irradiação = 180 min e massa de catalisador = 1 g L^{-1}), sendo este ensaio realizado em triplicata. Neste caso a degradação foi em média de 76,4%, o que exprime a atividade fotocatalítica do catalisador produzido satisfatória.

Tabela 1. Ensaios de degradação do corante azul reativo 5G por fotocatalise com o catalisador a base de zinco produzido.

Ensaio	pH inicial	Tempo de irradiação (min)	Massa de catalisador (g L^{-1})	Absorbância	Concentração (mg L^{-1})	Degradação (%)
1	2,5	29	1,000	1,401	63,34	30,99
2 (1)	2,5	180	1,000	0,465	21,02	77,09
2 (2)	2,5	180	1,000	0,443	20,03	78,18
2 (3)	2,5	180	1,000	0,530	23,96	73,89

Fonte: autoria própria (2020)

Assim, de forma preliminar, quando comparamos o ensaio 1 e o ensaio 2 (Tabela 1), pode-se atribuir o aumento de mais de duas vezes do valor de porcentagem de degradação ao maior tempo de exposição da solução de corante à luz UV, ou seja, ao processo de fotocatalise propriamente dito. Dessa maneira, reforça-se a importância de estudo e otimização desta condição operacional, tendo em vista que houve somente alteração na variável independente tempo de irradiação, com as demais variáveis permanecendo constantes. Ademais, a importância do tempo reacional também pode ser evidenciada no ensaio qualitativo, apresentado na Figura 3, sendo observada a cinética descoloração da solução de corante ao longo do tempo de exposição a luz UV.

Porém, as variáveis pH e massa de catalisador também apresentam forte influência no processo de fotocatalise, sendo necessários estudos complementares, por exemplo, a partir de um delineamento experimental (não realizado pela pandemia de COVID-19) para adequação das variáveis operacionais em valores que maximizem a degradação do corante. Além disso, recomenda-se avaliação suplementar referente a caracterização do catalisador produzido, visando a compreensão das características químicas, físicas e estruturais do composto sintetizado (não realizada pela pandemia de COVID-19).

CONCLUSÃO

Neste estudo foi possível a síntese de um catalisador a base de zinco, obtido a partir de pilhas alcalinas exauridas, apresentando-se como uma destinação

potencial para esse tipo de resíduo eletrônico, com bom rendimento mássico (aproximadamente 95%). O catalisador produzido foi avaliado no processo de fotocatalise heterogênea, mostrando-se eficaz na degradação do corante azul reativo 5G, chegando a 76,4% de descoloração. A degradação do corante ocorreu mediante exposição da solução à luz UV por diferentes tempos de irradiação, sendo os melhores resultados obtidos após 180 min de reação, com pH inicial e massa de catalisador fixos em 2,5 e 1 g L⁻¹, respectivamente. Entretanto, em função da pandemia COVID-19, não foi possível a conclusão dos experimentos, inviabilizando a análise estatística dos dados, a indicação de condições operacionais que maximizem a degradação do corante e a caracterização do catalisador produzido.

Dessa forma, o conjunto de processos propostos, além de auxiliar na preservação do meio ambiente com um descarte adequado do resíduo sólido de pilhas alcalinas, viabiliza o tratamento de efluentes líquidos contendo corantes têxteis.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, K. S. DE; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Rev. Ambient. Água**, v. 11, n. 2, p. 387/401, 2016. Disponível em : https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1980-993X2016000200387&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 19 jul. 2020.

BALDÉ, C. P.; FORTI, V.; GRAY, V.; KUEHR, R.; STEGMANN, P. The global e-waste monitor 2017: Quantities, Flows, and Resources; **United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA)**, Bonn/Geneva/Vienna; 2017. Disponível em: https://collections.unu.edu/eserv/UNU:6341/Global-E-waste_Monitor_2017_electronic_single_pages_.pdf. Acesso em: 17 jul. 2020.

CAHINO, A. M. **Caracterização e avaliação do catalisador ZnO/CuO na degradação do azul de metileno utilizando a fotocatalise solar**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energias Renováveis) – Universidade Federal da Paraíba, 2019. Disponível em: https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/16977?locale=pt_BR. Acesso em: 16 jul. 2020.

CALIS, S.; ERGUL, N. R. Determination of Science Teacher Candidates' Views on Electronic waste Pollution. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v. 186, p. 261–268, 2015. Disponível em: https://www.mendeley.com/catalogue/f9edc7e3-ad0c-326d-a178-6aad9365dd8f/?utm_source=desktop. Acesso em: 17 jul. 2020.

CAMPIOTTI, A. T.; GIORDANO, J. B. Utilização de produtos à base de reciclagem de pilhas na área têxtil. **R.Tec.FatecAM**, v. 3, p. 145–165, 2015. Disponível em:

<https://pdfs.semanticscholar.org/5d1c/70614cca5e20487c5bb8eb3adc4d483bf0c6.pdf>. Acesso em: 17 jul. 2020.

GALLEGOS, M. V.; APARICIO, F.; PELUSO, M. A.; DAMONTE, L. C.; SAMBETH, J. E. Structural, optical and photocatalytic properties of zinc oxides obtained from spent alkaline batteries. **Materials Research Bulletin**, v. 103, n. March, p. 158–165, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540818302216>. Acesso em: 17 jul. 2020.

HAYAT, H.; MAHMOOD, Q.; PERVEZ, A.; BHATTI, Z. A.; BAIG, S. A. Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 149–153, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586615302070>. Acesso em: 18 jul. 2020.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B.; A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479716305266>. Acesso em: 18 jul. 2020.

HUSSAIN, Z.; ARSLAN, M.; MALIK, M. H.; et al. Treatment of the textile industry effluent in a pilot-scale vertical flow constructed wetland system augmented with bacterial endophytes. **Science of the Total Environment**, v. 645, p. 966–973, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718326536>. Acesso em: 19 jul. 2020.

KIDDEE, P.; NAIDU, R.; WONG, M. H. Electronic waste management approaches: An overview. **Waste Management**, v. 33, n. 5, p. 1237–1250, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X13000147>. Acesso em: 18 jul. 2020.

NAWAZ, M. S.; AHSAN, M. Comparison of physico-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment. **Alexandria Engineering Journal**, v. 53, n. 3, p. 717–722, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110016814000635>. Acesso em: 18 jul. 2020.

NÚÑEZ, J.; YEBER, M.; CISTERNAS, N.; et al. Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, p. 705–711,

2019. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389419302857>. Acesso
em: 18 jul. 2020.

SILVA, B. O.; CÂMARA, S. C.; AFONSO, J. C.; NEUMANN, R.; NETO, A. A. Série histórica da composição química de pilhas alcalinas e zinco-carbono fabricadas entre 1991 e 2009. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 812–818, 2011. Disponível em:
https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000500016. Acesso em: 17 jul. 2020.

VALLEJO, M.; FRESNEDO SAN ROMÁN, M.; ORTIZ, I.; IRABIEN, A. Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 118, n. 1, p. 44–56, 2015. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653514007231>. Acesso em: 18 jul. 2020.