



Recuperação de zinco de pilhas exauridas e emprego na fotodegradação de corante

Zinc recovery from exhausted batteries and use in dye photodegradation

Larissa Godinho Vanderlinde*, Ana Paula de Oliveira Schmitz†

RESUMO

Com a constante busca por produtos eletrônicos tem-se observado também aumento de lixo eletrônico, incluindo as pilhas como do tipo zinco-carbono, que apresentam metais tóxicos em sua composição. Dentre eles, o zinco pode ser utilizado como catalisador, em forma de óxido de zinco, sendo potencialmente utilizado no processo de fotocatalise, no qual utiliza-se o catalisador juntamente com a luz UV para degradar poluentes, como corantes têxteis. Desta forma, o objetivo do trabalho foi sintetizar um catalisador à base de óxido de zinco a partir de pilhas zinco-carbono exauridas e avaliar sua aplicação na degradação de corante têxtil azul reativo 5G. Para isto, foram realizados ensaios de fotocatalise em batelada, a fim de examinar a influência do valor de pH inicial e concentração inicial do corante, dosagem do catalisador e tempo da etapa de adsorção. Foi observado que a concentração inicial de corante de 100 mg L^{-1} , pH de 7, dosagem de catalisador de 1 g L^{-1} e tempo da etapa de adsorção de 15 minutos, proporcionam uma taxa de degradação de até 99%. Assim, indica-se o potencial de recuperação de zinco de resíduos sólidos tóxicos como as pilhas e emprego deste como catalisador na degradação de corantes de efluentes líquidos.

Palavras-chave: reciclagem, pilhas, zinco, fotocatalise, corante.

ABSTRACT

With the constant search for electronic products, an increase in electronic waste has also been observed, including batteries such as the zinc-carbon type, which have toxic metals in their composition. Among them, zinc can be used as a catalyst, in the form of zinc oxide, being potentially used in the photocatalysis process, in which the catalyst is used together with UV light to degrade pollutants, such as textile dyes. Thus, the objective of this work was to synthesize a catalyst based on zinc oxide from exhausted zinc-carbon cells and to evaluate its application in the degradation of 5G reactive blue textile dye. For this, batch photocatalysis tests were carried out in order to examine the influence of the initial pH value and initial dye concentration, catalyst dosage and time of the adsorption step. It was observed that the initial dye concentration of 100 mg L^{-1} , pH of 7, catalyst dosage of 1 g L^{-1} and adsorption step time of 15 minutes, provide a degradation rate of up to 99%. Thus, the potential for zinc recovery from toxic solid residues such as batteries and its use as a catalyst in the degradation of dyes in liquid effluents is indicated.

Keywords: recycling, batteries, zinc, photocatalysis, dye.

1 INTRODUÇÃO

Estima-se que somente no ano de 2019 mais de 53 milhões de toneladas de lixo eletrônico foram descartados em todo o mundo (FORTI et al., 2020). A maior parte desse lixo eletrônico ainda é depositado

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; larissavanderlinde@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; anapoliveira@utfpr.edu.br



incorretamente em aterros ou lixões, e são compostos por materiais como baterias, pilhas, placas de circuito, entre outros (AMANKWAA; ADOVOR TSIKUDO; BOWMAN, 2017). Nestes materiais estão contidas substâncias tóxicas como metais pesados, incluindo zinco, manganês, cobalto, lítio e chumbo, que podem causar graves riscos à saúde da população e ao ecossistema (KAMUNDA; MATHUTHU; MADHUKU, 2016).

Dentre os diversos tipos de pilhas, as zinco-carbono são amplamente utilizadas. Essas pilhas são empregadas como fonte de energia em aparelhos portáteis como rádios, brinquedos, controles remotos e calculadoras. A reciclagem de metais presentes em pilhas, além de proporcionar que seja agregado valor aos metais recuperados, ajuda na preservação do meio ambiente por propiciar uma destinação apropriada as pilhas e minimizar a exploração de reservas naturais (SADEGH et al., 2017). Um dos produtos obtidos a partir da reciclagem desses resíduos de metais, são os catalisadores, sendo o óxido de zinco, conhecido por sua alta estabilidade e capacidade de degradação de poluentes por fotocatalise (YASHNI et al., 2019).

A fotocatalise é um processo de oxidação extensivamente estudado para a degradação de poluentes orgânicos em meio líquido devido a sua alta eficiência (ALI et al., 2017), sendo essa técnica baseada na reação entre o poluente orgânico e agentes oxidantes (radicais hidroxila) gerados por fotoexcitação do catalisador com luz UV (HASIJA et al., 2019). Em meio as aplicações da fotocatalise, pode-se citar a degradação de corante têxteis presentes em efluentes industriais líquidos que também apresentam grande periculosidade, pois produtos químicos tóxicos são usados em grandes quantidades. Deste modo, as águas residuais deste tipo de processo precisam ser devidamente tratadas antes de serem despejadas no meio ambiente (HAJI; PAYVANDY, 2020). A partir das questões apresentadas, como poderia ser feita a degradação de resíduos líquidos contendo corante de uma forma eficiente e visando a recuperação de metais contidos em pilhas?

O presente trabalho teve como objetivo produzir um catalisador à base de óxido de zinco a partir de pilhas zinco-carbono exauridas e avaliar sua eficiência de aplicação na degradação de resíduos líquidos contendo o corante têxtil azul reativo 5G.

2 MÉTODO

Para a produção do catalisador utilizou-se pilhas do tipo zinco-carbono exauridas. O desmantelamento das pilhas se fez de forma manual, separando a capa metálica externa, a capa de papelão e o invólucro de zinco, e então, removido o bastão de grafite e a pasta eletrolítica. As pilhas utilizadas foram da marca @Panasonic. Nesta pesquisa foi utilizado para a produção do catalisador apenas o invólucro de zinco, porém os outros componentes da pilha (grafite e pasta eletrolítica) são empregados em outros trabalhos do grupo de pesquisa e, os componentes como a capa de papelão, podem ser encaminhados para sistema de reciclagem convencional.

2.1 Síntese do catalisador

Para a síntese do catalisador foram colocados 8 invólucros de zinco em um béquer, juntamente com cerca de 400 mL de água destilada e 100 mL de ácido nítrico (HNO_3 P.A. Anidrol 65,0%) mantendo-se a agitação magnética constante até a dissolução total do metal (cerca de 3 h). Em seguida, adicionou-se cerca de 80 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH P.A. Synth 30,0%) até atingir o pH 7,0 e formar precipitado. O precipitado foi filtrado à vácuo e seco em estufa durante 48 h à 50°C. Em seguida, o material foi macerado em cápsula de porcelana para a homogeneização da granulometria do catalisador a base de óxido de zinco produzido (CZnO).

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; larissavanderlinde@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; anapoliveira@utfpr.edu.br



2.2 Preparo das soluções e determinação da concentração de corante

Para o preparo das soluções utilizou-se o corante azul reativo 5G em pó dissolvido em água destilada, com a concentração inicial de 100 mg L^{-1} . Para determinação da concentração de corante presente nas amostras antes e após os tratamentos, foi construída uma curva de calibração relacionando a concentração do corante em amostras de concentração conhecida com a absorbância medida em cada amostra. Para isto, foram preparadas diluições de 5 a 100 mg L^{-1} , sendo aferidas as absorbâncias destas soluções em espectrofotômetro UV-Vis (Ultravioleta-Visível) no comprimento de onda de maior absorção do corante (614 nm). A curva de calibração ($C = 44,627 \text{ Abs}$; $R^2 = 0,9966$) permitiu a correlação da concentração do corante azul reativo 5G com os valores de absorbância medidos para todas as amostras analisadas no estudo.

2.3 Ensaio de catálise e fotólise

Os ensaios de catálise, realizados somente com o catalisador (CZnO) na ausência da luz UV, foram efetuados em sistema batelada com 300 mL de solução com concentração inicial do corante de 100 mg L^{-1} e dosagem de catalisador de 1 g L^{-1} , avaliando-se o efeito do pH inicial da solução 2, 3 e 7. A reação ocorreu durante 3 h sob agitação magnética constante, sendo realizadas amostragens durante esse intervalo de tempo. As amostras coletadas foram centrifugadas (3000 rpm por 5 min), para a separação do catalisador e a solução residual foi submetida a análise de absorbância em espectrofotômetro UV-Vis (614 nm). Para os ensaios de fotólise (somente com exposição a luz UV e ausência do catalisador) foi utilizada solução de corante de 100 mg L^{-1} de concentração inicial, averiguando-se o efeito de valores de pH entre 2 à 11. A exposição do meio reacional a luz UV ocorreu por 3 h, com retiradas de amostras neste intervalo de tempo, sendo essas centrifugadas (3000 rpm por 5 min) e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis (614 nm).

2.4 Ensaio de fotocatalise

Os ensaios de fotocatalise foram realizados em sistema batelada, em reator de vidro, com mistura de 300 mL da solução do corante azul reativo 5G com concentração inicial conhecida e dosagem de catalisador CZnO definida para cada ensaio. A mistura reacional permaneceu por determinado período de tempo na ausência de luz, sob agitação magnética constante, para que ocorresse a etapa de adsorção (uma das etapas da reação fotocatalítica). Logo após, o reator foi exposto a luz, utilizando-se uma lâmpada UV de vapor de mercúrio de alta pressão de 250 W sem bulbo de vidro de proteção (marca: Osram), em uma câmara fotocatalítica fechada. A reação ocorreu por 3 h, sendo realizadas amostragens durante este intervalo de tempo, seguindo-se de centrifugação das mesmas (3000 rpm por 5 min) e análise em espectrofotômetro UV-Vis (614 nm).

Para avaliar o comportamento de degradação do corante azul reativo 5G em diferentes condições operacionais, foram realizados ensaios variando o valor do pH inicial da solução, a concentração inicial do corante, o tempo da etapa de adsorção e a dosagem de catalisador.

Nos ensaios de avaliação do efeito do pH inicial, os valores investigados foram na faixa de pH de 2 a 11, com ajuste realizado utilizando-se soluções de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio (1 mol L^{-1}). Foram fixados nestes ensaios 15 min de tempo para a etapa de adsorção, dosagem de catalisador de 1 g L^{-1} e concentração inicial da solução de corante de 100 mg L^{-1} . Para o estudo da influência da dosagem de catalisador, os valores testados foram de 0,5, 1 e $1,5 \text{ g L}^{-1}$, mantendo-se constante a concentração inicial (100

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; larissavanderlinde@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; anapoliveira@utfpr.edu.br



mg L⁻¹), pH (7) e tempo de adsorção (15 min). Com o objetivo de determinar o tempo de adsorção adequado, foram realizados ensaios variando-se o tempo de adsorção em 5, 15 e 25 min, com as demais variáveis constantes. Por fim, para a avaliação da concentração inicial do corante, foram preparadas soluções do corante azul reativo 5G com diferentes concentrações, sendo elas 100 mg L⁻¹, 300 mg L⁻¹ e 500 mg L⁻¹, com pH fixo em 7, tempo de adsorção de 15 min e dosagem de catalisador de 1 g L⁻¹. A determinação da eficiência de degradação do corante foi realizada utilizando-se a Eq. (1), em que c_0 é a concentração inicial da solução de corante e c é a concentração da solução após o tratamento.

$$\% \text{ Degradação} = \frac{c_0 - c}{c_0} * 100 \quad (1)$$

3 RESULTADOS

3.1 Ensaios de catálise e fotólise

Os ensaios foram realizados a fim de averiguar se o catalisador teria potencial de degradação do corante na ausência da luz UV, sendo este o processo de catálise. A partir dos resultados de degradação obtidos após 3 h de reação catalítica, para valores de pH inicial 2 (4,4%), 3 (6%) e 7 (2,7%), pode-se observar que não houve tratamento significativo do corante, sendo os valores de degradação inferiores a 7%.

Para avaliar a degradação do corante azul reativo 5G apenas pela exposição a luz UV, foram realizados ensaios de fotólise para diferentes valores de pH da solução. Como pode-se observar na Tab. 1, utilizando menores valores de pH houve uma taxa considerável de tratamento por fotólise ao longo do tempo, chegando a cerca de 91% de degradação. Porém, a partir do pH 4 a degradação sofre significativa redução, evidenciando que pHs mais básicos não são adequados para a degradação do corante por fotólise.

Tabela 1 – Cinética de degradação do corante azul reativo 5G ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$) para diferentes valores de pH inicial pelo processo de fotólise

Tempo de reação (min)	Degradação (%)							
	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 9	pH 11
0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	10,0	6,8	1,9	1,2	3,5	5,5	1,2	7,8
30	22,2	14,7	3,7	2,4	2,3	1,7	1,5	6,9
60	53,5	36,6	7,5	2,7	4,8	2,4	2,7	13,4
90	60,9	53,0	10,2	3,5	7,4	3,7	3,5	20,0
120	75,5	65,5	12,1	5,5	8,0	4,5	5,4	25,0
150	85,3	74,0	14,7	7,4	9,5	5,1	5,5	29,3
180	90,8	82,1	16,3	9,2	11,7	5,8	5,7	32,6

Fonte: Autoria própria (2021).

3.2 Ensaios de fotocatalise

Nos ensaios de fotocatalise para avaliação da influência do pH, utilizou-se o catalisador CZnO juntamente com a exposição à luz UV, sendo os resultados apresentados na Tab. 2. Nota-se significativa degradação do corante para os valores de pH avaliados, com o aumento gradativo ao longo do tempo até degradação constante.

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; larissavanderlinde@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; anapoliveira@utfpr.edu.br

Tabela 2 – Cinética de degradação do corante azul reativo 5G ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $t_{\text{ads}} = 15 \text{ min}$) para diferentes valores de pH inicial pelo processo de fotocatalise

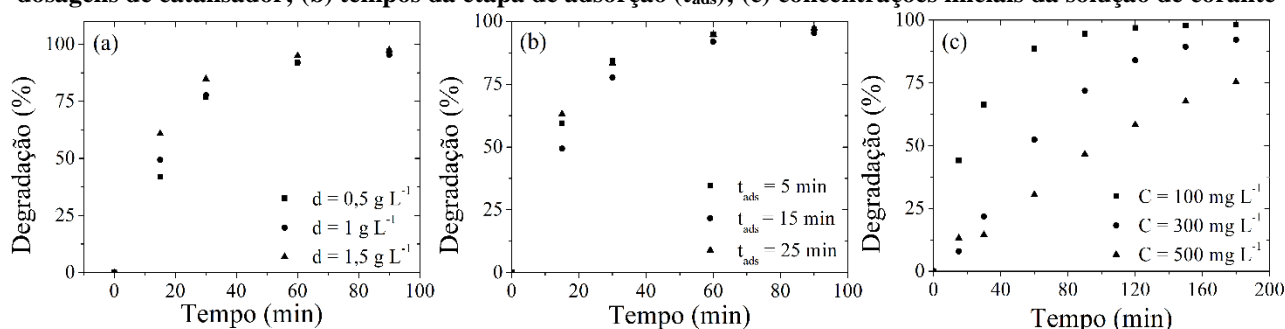
Tempo de reação (min)	Degradação (%)							
	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 9	pH 11
0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	44,5	48,1	19,8	53,3	39,0	44,1	49,9	47,4
30	74,4	60,2	43,6	80,9	70,7	66,3	76,9	72,8
60	90,3	90,0	78,1	93,6	91,7	88,6	91,6	91,6
90	95,7	97,0	91,9	96,2	96,0	94,5	96,7	95,3
120	97,5	97,5	93,9	97,2	96,2	96,9	96,8	95,6
150	98,2	97,8	95,5	97,9	96,4	97,8	97,0	95,8
180	97,8	97,9	96,6	98,4	96,6	98,2	97,1	96,0

Fonte: Autoria própria (2021).

Quando comparado os percentuais de degradação dos processos de fotólise e fotocatalise, pode-se notar que para os valores de pH inicial da solução 2 e 3, a eficiência do processo é impactada pela ação da luz UV. Foi verificada elevação de apenas 7% em função da adição do catalisador (fotocatalise) para o ensaio em pH 2, e 15,7% de acréscimo para pH 3. Entretanto, ao utilizar a fotocatalise para os demais valores de pH, nota-se aumento significativo na capacidade de degradação em comparação com os resultados observados por fotólise nos respectivos pHs. Como foi verificado resultado satisfatório para pH 7 pelo processo de fotocatalise, foi então trabalhado com este pH para os demais ensaios, visto que trata-se do pH neutro, próximo ao encontrado em efluentes de indústrias têxteis contendo corante azul reativo 5G.

Para averiguação da influência da dosagem de catalisador na capacidade de degradação do corante, os resultados são apresentados na Fig. 1a. Como pode ser verificado, não houve diferença significativa na taxa de degradação do corante ao longo do tempo pela variação da dosagem de catalisador empregada (Fig. 1a). Deste modo, foi escolhida a dosagem intermediária de 1 g L^{-1} em função da melhor homogeneidade do material e por não ser necessário o despendido de maiores quantidades de catalisador.

Figura 1 – Cinética de degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de fotocatalise para diferentes: (a) dosagens de catalisador; (b) tempos da etapa de adsorção (t_{ads}); (c) concentrações iniciais da solução de corante



Fonte: Autoria própria (2021)

Na análise da influência do tempo da etapa de adsorção na degradação do corante, variou-se somente o tempo de contato da mistura reacional na ausência de luz UV no início da reação fotocatalítica. Como observado na Fig. 1b, não houve diferença significativa na taxa de degradação variando o tempo adsorção.

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; larissavanderlinde@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; anapoliveira@utfpr.edu.br



Deste modo, foi escolhido o tempo intermediário de 15 min para a realização dos demais ensaios para garantir que esta etapa ocorresse adequadamente. A variação da concentração inicial da solução de corante azul reativo 5G, mantendo as demais variáveis fixadas, resultaram no comportamento cinético apresentado na Fig. 1c. Pode-se observar que utilizando a concentração inicial de 100 mg L^{-1} , obtém-se valores de degradação superiores em função da menor concentração (Fig. 1c). Para as maiores concentrações de corante, foi observada redução na eficiência de degradação em função das condições de equilíbrio e saturação dos sítios ativos do catalisador, apresentando ainda cinética de degradação mais lenta.

4 CONCLUSÃO

Com a execução deste estudo, pode-se verificar que a síntese do catalisador de óxido de zinco a partir do ânodo de pilhas zinco-carbono exauridas e aplicação na degradação fotocatalítica de corante têxtil apresentaram-se promissoras. Por meio dos ensaios de fotocatalise, foram avaliadas condições adequadas de operação para a degradação do corante azul reativo 5G, sendo indicado os parâmetros de concentração inicial de corante de 100 mg L^{-1} , pH inicial da solução de 7, dosagem de catalisador de 1 g L^{-1} e tempo para etapa de adsorção de 15 min. Além disso, a cinética de degradação indicou serem requeridos aproximadamente 90 min para que a reação fotocatalítica estivesse em equilíbrio, com degradação do corante chegando a 99%.

REFERÊNCIAS

- ALI, T. et al. Photocatalytic performance of Fe-doped TiO_2 nanoparticles under visible-light irradiation. **Materials Research Express**, v. 4, n. 1, 2017.
- AMANKWAA, E. F.; ADOVOR TSIKUDO, K. A.; BOWMAN, J. 'Away' is a place: The impact of electronic waste recycling on blood lead levels in Ghana. **Science of the Total Environment**, v. 601–602, 018, p. 1566–1574, 2017.
- FORTI, V. et al. **The Global E-waste Monitor 2020**. [s.l: s.n.].
- HAJI, A.; PAYVANDY, P. Application of ANN and ANFIS in prediction of color strength of plasma-treated wool yarns dyed with a natural colorant. **Pigment and Resin Technology**, v. 49, n. 3, p. 171–180, 2020.
- HASIJA, V. et al. Recent advances in noble metal free doped graphitic carbon nitride based nanohybrids for photocatalysis of organic contaminants in water: A review. **Applied Materials Today**, v. 15, p. 494–524, 2019.
- KAMUNDA, C.; MATHUTHU, M.; MADHUKU, M. Health risk assessment of heavy metals in soils from witwatersrand gold mining basin, South Africa. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 13, n. 7, 2016.
- SADEGH, H. et al. The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 1–14, 2017.
- YASHNI, G. et al. Green synthesis of zno nanoparticles by coriandrum sativum leaf extract: Structural and optical properties. **Desalination and Water Treatment**, v. 167, p. 245–257, 2019.

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; larissavanderlinde@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; anapoliveira@utfpr.edu.br