



Síntese de $ZnMn_2O_4$ de pilha exaurida e emprego na degradação catalítica de corante

Synthesis of $ZnMn_2O_4$ from exhausted battery and its use in catalytic dye degradation

Amanda Caroline Boeck *, Ana Paula de Oliveira Schmitz †,

Alice Hobold Soares ‡

RESUMO

As pilhas podem causar sérios danos ao meio ambiente se descartadas incorretamente pela presença de metais. No entanto, esses metais podem ser recuperados e reaproveitados. A composição do cátodo das pilhas zinco-carbono possibilita a síntese do composto manganita de zinco ($ZnMn_2O_4$), que pode ser utilizado como catalisador na degradação de poluentes orgânicos. Dessa forma, o objetivo deste estudo foi sintetizar $ZnMn_2O_4$ e empregar como catalisador na degradação de corantes têxteis. Para isso, foram realizados ensaios cinéticos de degradação dos corantes azul reativo 5G e vermelho reativo 4B, avaliando-se parâmetros de síntese do catalisador e variáveis operacionais do sistema, como pH e dosagem de catalisador. Além disso, foi realizado um planejamento experimental DCCR 2² e a análise estatística dos resultados. Foi observado que o catalisador tem seu melhor desempenho em meio ácido, com valores de pH próximos a 2. O ponto ótimo de degradação obtido pelo planejamento experimental resultou em uma porcentagem de degradação de aproximadamente 94 % para o corante azul reativo 5G e 98 % para o corante vermelho reativo 4B a partir de concentração inicial de 100 mg L⁻¹. Assim, é possível gerar uma estratégia eficiente de gestão de resíduos sólidos para o tratamento de resíduos líquidos.

Palavras-chave: catálise, corante têxtil, pilhas, reciclagem, zinco.

ABSTRACT

Batteries can cause serious damage to the environment if disposed of incorrectly due to the presence of metals. However, these metals can be recovered and reused. The cathode composition of zinc-carbon cells enables the synthesis of the zinc manganite compound ($ZnMn_2O_4$), which can be used as a catalyst in the degradation of organic pollutants. Thus, the aim of this study was to synthesize $ZnMn_2O_4$ and use it as a catalyst in the degradation of textile dyes. For this, kinetic assays of degradation of reactive blue 5G and reactive red 4B dyes were performed, evaluating catalyst synthesis parameters and system operating variables, such as pH and catalyst dosage. In addition, an experimental design DCCR 2² and statistical analysis of the results were performed. It was observed that the catalyst has its best performance in an acidic medium, with pH values close to 2. The optimal degradation point obtained by the experimental design resulted in a degradation percentage of approximately 94% for the reactive blue dye 5G and 98% for the reactive red dye 4B from an initial concentration of 100 mg L⁻¹. Thus, it is possible to generate an efficient solid waste management strategy for the treatment of liquid waste.

Keywords: catalysis, textile dye, batteries, recycling, zinc.

1 INTRODUÇÃO

Na discussão quanto à sustentabilidade dos processos de indústrias de tecnologia, o lixo eletrônico tem se destacado, devido ao rápido crescimento dos volumes acumulados em todo o mundo (PARAJULY et al.,

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

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão; anaopoliveira@utfpr.edu.br

‡ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; alicesoares@alunos.utfpr.edu.br



2020). As substâncias presentes nesses resíduos podem envolver compostos químicos tóxicos como metais pesados (WANG; ZHANG; GUAN, 2016). As pilhas são exemplos de materiais ricos em metais que são descartados em grande quantidade e sem o reaproveitamento dos seus componentes (PALISOC et al., 2020). A composição química das pilhas confere a elas uma periculosidade quanto ao risco de contaminação do solo e da água. Com exposição excessiva, os efeitos adversos em seres humanos incluem efeitos tóxicos, neurotóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (AJSUVAKOVA et al., 2020; BORAH et al., 2020).

Similarmente a poluição por metais pesados, a contaminação de água associada a corantes se destaca como um dos desafios ambientais globais mais críticos (WU et al., 2020). Os corantes são amplamente utilizados nas indústrias têxtil, farmacêutica, alimentícia, tintas e papel, setores que geram uma grande quantidade de efluentes líquidos (JUCHEN et al., 2018). Dentre eles, os corantes azul reativo 5G e vermelho reativo 4B são amplamente empregados em indústrias têxteis. Apesar da grande utilidade desses corantes, suas estruturas químicas acumulam impactos negativos nos sistemas de água, podendo apresentar toxicidade a todos os seres vivos e prejuízos a processos naturais como a fotossíntese pela dificuldade de penetração de luz em ambientes aquáticos, aumento da carga orgânica e redução de oxigênio dissolvido no meio (MARIMUTHU et al., 2020). Dessa forma, qual seria uma estratégia eficiente de tratamento de efluentes contaminados com corantes têxteis antes de serem despejados em recursos hídricos?

Neste contexto, catalisadores são uma forma promissora para a degradação de poluentes orgânicos, incluindo os corantes (AKRAM et al., 2021). A ação do catalisador cria um novo caminho de reação que se processa com menor energia de ativação, tornando possível a reação de quebra da molécula do corante de maneira mais rápida e facilitada (TOMA, 2013). Vários tipos de catalisadores são estudados e aplicados em processos de degradação de corantes. Entre eles, a manganita de zinco ($ZnMn_2O_4$), é uma opção particularmente interessante, devido a sua menor toxicidade ao meio ambiente, alta densidade de energia e excelentes propriedades estruturais, químicas e físicas (SENTHILKUMAR et al., 2019). Segundo Neto (2015), o catalisador $ZnMn_2O_4$ mostrou-se eficiente na degradação do corante índigo carmim em solução de 30 mg L^{-1} , com valores superiores a 90%. O mesmo composto também obteve sucesso como fotocatalisador na degradação do corante vermelho Congo (20 mg L^{-1}), com porcentagem de degradação de 96% (FARDOOD; MORADNIA; RAMAZANI, 2019).

A ligação entre o potencial do catalisador com base em zinco (Zn) e manganês (Mn) no tratamento de corantes em fase líquida e a abundância desses metais em resíduos sólidos de pilhas zinco-carbono, representa uma ótima oportunidade de gerar uma estratégia sustentável de gestão desses resíduos, com grandes vantagens ambientais e econômicas. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo utilizar a pasta eletrolítica (cátodo) contida em pilhas zinco-carbono para a síntese de $ZnMn_2O_4$, buscando empregá-lo como catalisador na degradação de corantes têxteis por catálise heterogênea.

2 PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS DA PESQUISA

As pilhas zinco-carbono utilizadas nas análises foram recolhidas em postos de coleta da cidade de Francisco Beltrão/PR no ano de 2020. O método de reaproveitamento consistiu inicialmente no desmantelamento manual das pilhas, separando-se a pasta eletrolítica na forma de um sólido preto. Este material foi inicialmente macerado até se tornar mais fino. Para a recuperação dos metais, seguiu-se a rota hidrometalúrgica, com a lavagem do material em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 P.A Anidrol 98 %) em diferentes condições (NETO, 2015). Buscando a lixiviação do Zn e Mn presente no material, foram realizadas duas lavagens diferentes, variando a concentração de H_2SO_4 de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após o processo de lavagem, a solução foi filtrada a vácuo e o material sólido retido foi seco em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ até



massa constante. Em seguida, o sólido foi calcinado em mufla por 5 horas, testando-se temperaturas de calcinação de 250 °C, 300 °C, 400 °C e 500 °C.

Tendo sintetizado o catalisador, o processo de degradação dos corantes foi avaliado utilizando-se soluções dos corantes com concentração inicial de 100 mg L⁻¹, preparadas a partir da dissolução do corante em pó em água destilada. Para quantificação da concentração de corante, foi empregada a técnica de Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis), com leituras nos comprimentos de onda de maior absorção para os corantes azul reativo 5G (614 nm) e vermelho reativo 4B (518 nm). Para relacionar a concentração de corante com os valores de absorbância medidos nas amostras, construiu-se as curvas de calibração para ambos os corantes, no intervalo de concentração de 0 a 100 mg L⁻¹.

Testes preliminares foram realizados com o intuito avaliar a eficiência do catalisador em relação ao uso da luz UV e definir uma metodologia eficiente para a síntese do ZnMn₂O₄. Para isso, ajustou-se o pH inicial da solução aquosa para 2, com uma dosagem de catalisador de 1 g L⁻¹. Primeiramente, comparou-se a cinética de reação do corante azul reativo 5G aplicando-se fotólise (luz UV), fotocátalise (luz UV + catalisador) e catálise (catalisador). Para a fotólise e a fotocátalise utilizou-se uma lâmpada UV de vapor de mercúrio de alta pressão de 250 W sem bulbo de vidro. Após isso, testou-se os catalisadores sintetizados considerando as condições distintas de lavagem e calcinação.

Os ensaios de degradação dos corantes azul reativo 5G e vermelho reativo 4B foram realizados em batelada, temperatura ambiente (≈ 25 °C) e sob agitação magnética. Cada batelada contou com 300 mL de solução de corante com concentração inicial de 100 mg L⁻¹. Os testes tiveram uma duração de 180 min, sendo coletadas alíquotas de 4 mL nos tempos 0, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min.

Para avaliação dos parâmetros operacionais dos ensaios de degradação, foi investigado o desempenho do catalisador para valores de pH da solução de ambos os corantes de 2, 4, 6 e 8. Além disso, foram realizados testes variando a dosagem de catalisador em 0,5, 1 e 1,5 g L⁻¹.

Foi realizado um planejamento experimental com o método do delineamento do composto central rotacional (DCCR) 2² para avaliar o efeito de duas variáveis independentes, o pH da solução e a dosagem de catalisador, com a porcentagem de degradação do corante sendo a variável dependente. O ponto central do planejamento foi o pH 2 e a dosagem de catalisador de 1 g L⁻¹. Para a realização dos onze ensaios, manteve-se constante o tempo reacional de 150 min, agitação magnética e temperatura ambiente. Os resultados do planejamento experimental foram avaliados pela análise de superfície de resposta, análise de variância (ANOVA) e teste t de *Student* ao nível de 5% de significância. Por fim, foi realizada a cinética do ponto ótimo definido pelo delineamento experimental.

3 RESULTADOS

Por meio de medidas de absorbância (Abs) foram construídas curvas de calibração para os corantes azul reativo 5G (R² = 0,9966) e vermelho reativo 4B (R² = 0,9995), utilizadas para determinar a concentração de corante (Conc) em todos os experimentos, sendo estas: Conc = 44,627 Abs e Conc = 54,643 Abs, respectivamente.

Avaliando a contribuição da luz UV no processo, constatou-se que todos os métodos apresentaram altos níveis de degradação, com porcentagens de degradação para a fotólise e fotocátalise de 76 % e 95 %, respectivamente. No entanto, uma vez que o apenas com o uso do catalisador já se atinge nível similar de degradação (86 %), não é imprescindível haver o gasto energético com a luz UV, indicando-se a potencialidade do tratamento por catálise com o material sintetizado (ZnMn₂O₄).



Em relação aos parâmetros de síntese do catalisador, os catalisadores oriundos das condições de lavagem distintas obtiveram o mesmo desempenho nos ensaios de degradação. Por isso, adotou-se a menor concentração de H_2SO_4 como padrão ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), pela economia desse reagente. Ao observar os dados da cinética de degradação em relação as temperaturas de calcinação, constatou-se um melhor desempenho em temperaturas intermediárias, optando-se pela temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ pelo menor gasto energético e satisfatória eficiência de degradação (86 % para o corante azul reativo 5G e 97% para o corante vermelho reativo 4B).

Para ambos os corantes estudados, os valores de pH inicial da solução iguais a 4, 6 e 8 não propiciaram degradação significativa (<10 %). No entanto, para pH 2, as porcentagens de degradação no equilíbrio atingiram valores de aproximadamente 87 % para o corante azul reativo 5G e 97 % para o corante vermelho reativo 4B. Na degradação dos dois corantes estudados, a cinética com dosagem de catalisador $0,5 \text{ g L}^{-1}$ foi mais lenta, enquanto os outros valores avaliados (1 e $1,5 \text{ g L}^{-1}$) apresentaram comportamentos semelhantes entre si. Visto o comportamento cinético e de eficiência similares, a dosagem de 1 g L^{-1} (86 % de degradação para o corante azul reativo 5G e 97% para o corante vermelho reativo 4B) foi escolhida pela menor demanda de catalisador, porém garantindo uma quantidade adequada para boa homogeneização no meio reacional.

No entanto, visando otimizar estatisticamente as condições operacionais de pH e dosagem do catalisador, fez-se a avaliação a partir do delineamento experimental DCCR 2^2 . No modelo matemático correspondente aos dados para o corante azul reativo 5G, os parâmetros estatisticamente significativos pelo teste t de Student (ao nível de 5% de significância) foram o intercepto e os termos lineares relativos as variáveis pH e dosagem de catalisador, conforme a Eq. (1). De forma similar, para o corante vermelho reativo 4B, o intercepto e a variável pH, com seus termos linear e quadrático, mostraram-se estatisticamente significativos, conforme a Eq. (2). Ambos os modelos foram validados pela ANOVA (ao nível de 95% de confiança), em que pelo teste F de Fisher para o corante azul reativo 5G o valor do $F_{\text{calculado}}$ (35,72) foi maior que o F_{tabelado} (5,79), assim como para o corante vermelho reativo 4B ($F_{\text{calculado}} = 61,30$ e $F_{\text{tabelado}} = 5,79$). Nos dois casos a falta de ajuste não foi significativa ($F < 5,41$) o que reforça a validação do modelo. Nas Eqs. (1) e (2), a variável resposta R é a degradação do corante (%), q_1 corresponde a variável pH e q_2 a variável dosagem de catalisador.

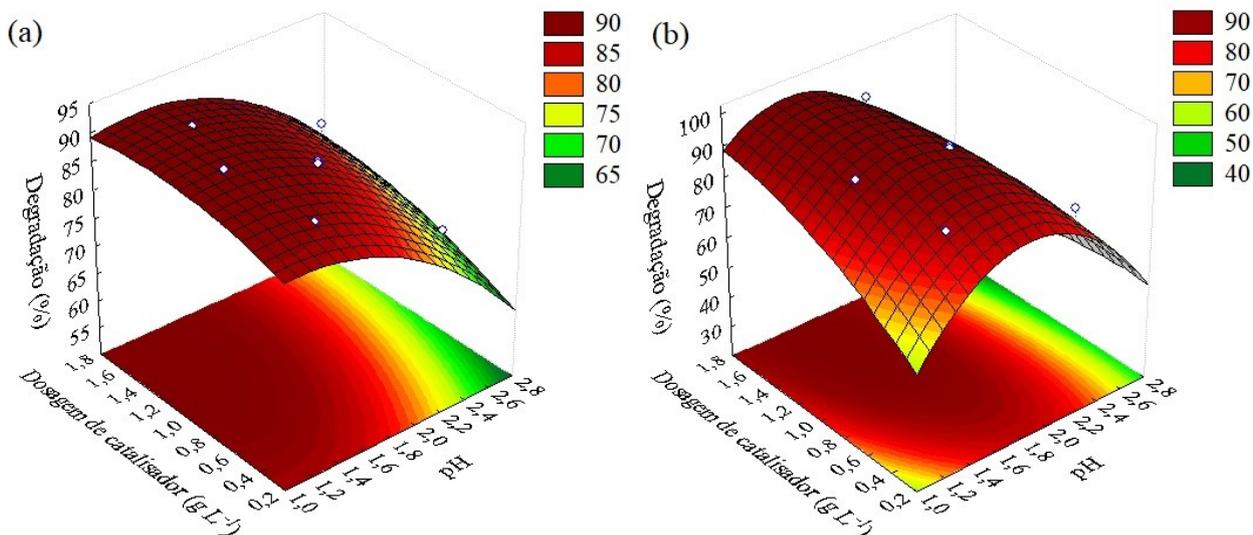
$$R = 85,4933 - 12,9770 q_1 + 4,5428 q_2 \quad (1)$$

$$R = 91,1370 - 23,8392 q_1 - 17,8938 q_1^2 \quad (2)$$

Foi realizada ainda a análise da superfície de resposta resultante dos experimentos do delineamento experimental. Na Fig. (1a), percebe-se que com dosagens de catalisador acima de $0,6 \text{ g L}^{-1}$ e pH inferior a 2, já se tem altas porcentagens de degradações (> 90 %). Já na Fig. (1b), para qualquer dosagem de catalisador acima de $0,6 \text{ g L}^{-1}$, a degradação foi superior a 90 %. Apesar dessa variável não ser estatisticamente significativa (ao nível de 5 % de significância), experimentalmente notou-se que com valores muito baixos há uma menor homogeneização no meio reacional, resultando a redução da eficiência de degradação do corante. Para a variável pH, observou-se degradações superiores a 90 % na faixa entre 1,5 e 2.

A análise dos resultados do planejamento experimental indicou que, nas faixas avaliadas de pH e dosagem de catalisador, para o corante azul reativo 5G os valores ótimos correspondem ao pH inicial igual a 1,29 e a dosagem de catalisador de $1,37 \text{ g L}^{-1}$. No caso do corante vermelho reativo 4B, o ponto ótimo de degradação é representado pelo valor de pH e dosagem de catalisador de 1,54 e $1,58 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente.

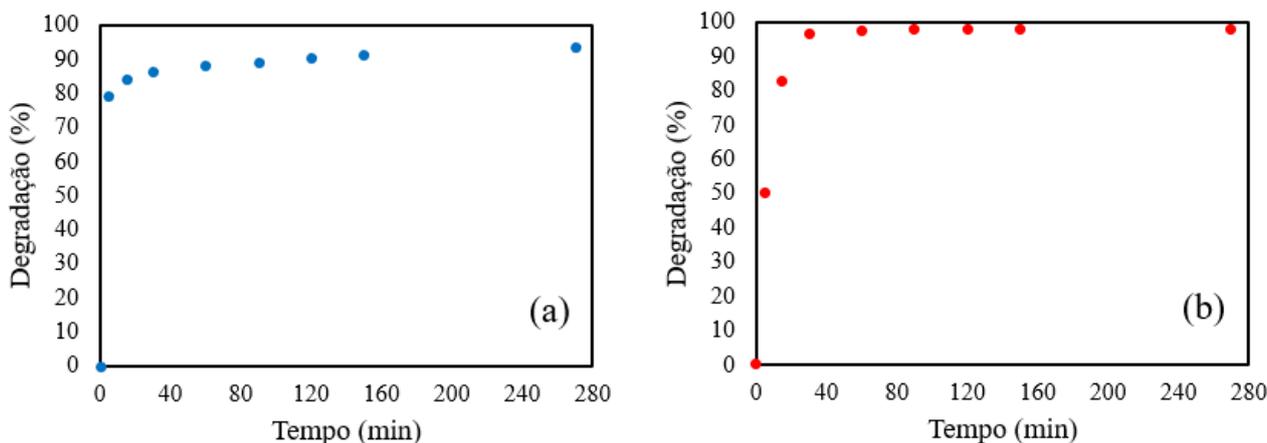
Figura 1 – Superfície de resposta para a porcentagem de degradação do: (a) corante azul reativo 5G e (b) corante vermelho reativo 4B em função do pH e da dosagem de catalisador



Fonte: Autoria própria (2021)

Com a cinética do ponto ótimo, para o corante azul reativo 5G (Fig. 2a), alcançou-se o equilíbrio em 270 min com porcentagem de degradação superior a 93 %, a partir de uma solução de concentração inicial de 100 mg L^{-1} . Para o corante vermelho reativo 4B, a degradação catalítica observada nas condições do ponto ótimo indicado pelo delineamento experimental, demonstrou que o equilíbrio foi estabelecido em aproximadamente 60 min de reação (Fig. 2b), com porcentagem de degradação de cerca de 98 %.

Figura 2 – Cinética de degradação catalítica do (a) corante azul reativo 5G e (b) corante vermelho reativo 4B, para o ponto ótimo indicado pelo delineamento experimental DCCR 2²



Fonte: Autoria própria (2021)

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível sintetizar o material ZnMn_2O_4 oriundo de pilhas zinco-carbono esgotadas e aplicá-lo como catalisador na degradação dos corantes azul reativo 5G e vermelho reativo 4B, chegando a porcentagens de degradação superiores a 90 %, com uma concentração inicial de 100 mg L^{-1} . Por fim, se dá



ênfase à geração de uma estratégia eficiente de gestão de resíduos sólidos para o tratamento de resíduos líquidos, com a utilização dos metais provenientes de pilhas já descartadas no tratamento de efluentes contaminados com corantes têxteis. Este ciclo pode contribuir para a diminuição da degradação ambiental, sendo considerado um sistema sustentável e econômico.

REFERÊNCIAS

- AJSUVAKOVA, O. P. et al. Assessment of copper, iron, zinc and manganese status and speciation in patients with Parkinson's disease: A pilot study. **Journal Of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 59, 126423, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0946672X19303591>.
- AKRAM, N. et al. Enhanced synergistic catalysis of novel Ag₂O/CuO nanosheets under light illumination for the photodecomposition of three dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.9, 1048,24, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343720311738>.
- BORAH, P. et al. Assessment of mobility and environmental risks associated with copper, manganese and zinc in soils of a dumping site around a Ramsar site. **Chemosphere**, v. 254, 126852, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653520310456>.
- FARDOOD, S. T.; MORADNIA, F.; RAMAZINI, A. Green synthesis and characterization of ZnMn₂O₄ nanoparticles for photocatalytic degradation of Congo red dye and kinetic study. **Micro & Nano Letters**, v. 14, p. 986-991, 2019.
- JUCHEN, P. T. et al. Biosorption of reactive blue BF-5G dye by malt bagasse: kinetic and equilibrium studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 7111-7118, 2018.
- MARIMUTHU S. et al. Silver nanoparticles in dye effluent treatment: A review on synthesis, treatment methods, mechanisms, photocatalytic degradation, toxic effects and mitigation of toxicity. **Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology**, v. 205, 111823, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1011134419310942>.
- NETO, A. V. **Utilização de resíduos de pilhas na degradação oxidativa e redutiva de poluentes orgânicos em solução aquosa**. 2015. Dissertação (Mestrado em Química- Química Analítica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
- PALISOC, S. T. et al. Electrochemical determination of tannic acid grafite electrodes sourced from waste zinc-carbon batteries. **Sensing and Bio-Sensing Research**, v. 28, 100326, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214180419302211>.
- PARAJULY, K. et al. Behavioral change for the circular economy: A review with focus on electronic waste management in the EU. **Resources, Conservation & Recycling: X**, v. 6, 10035, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590289X20300062>.
- SENTHILKUMAR, N. et al. Studies on electrochemical properties of heterolite (ZnMn₂O₄) nanostructure for supercapacitor application. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 106, p. 121–126, 2019.
- TOMA, H. E. Química de coordenação, organometálica e catálise. Coleção de Química Conceitual, v.4. São Paulo: Blucher, 2013.
- WANG, Z.; ZHANG, B.; GUAN, D. Take responsibility for electronic-waste disposal. **Nature**, v. 536, p. 23-25, 2016.
- WU, J. et al. Efficient removal of acid dyes using permanent magnetic resin and its preliminary investigation for advanced treatment of dyeing effluents. **Journal of Cleaner Production**, v. 251, 119694, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652619345640>.