**RECICLAGEM DE PILHAS E RECUPERAÇÃO DE ZINCO PARA A PRODUÇÃO DE CATALISADORES**

Marielen Cozer Ribas\*, Ana Paula de Oliveira, Andriele da Mota Duarte, Gerciane Barp, Wagner da Silveira.

\*Centro Universitário Dinâmica das Cataratas – UDC; e-mail: marielencozer@yahoo.com.br

**RESUMO**

Este estudo teve como objetivo a reciclagem e recuperação de zinco a partir de pilhas esgotadas para a produção de dois tipos de catalisadores. Para tanto, as pilhas foram desmontadas, separando-se os componentes denominados RP1 (invólucro de zinco) e RP2 (pasta eletrolítica) como matéria prima para a produção dos catalisadores. Estes materiais foram submetidos a dissolução química do zinco, sendo feita posterior purificação da mistura (filtração) e tratamento térmico (calcinação), obtendo-se assim os catalisadores RP1 e RP2, os quais foram analisados pela técnica de Difração de raios-X (DRX). Os resultados da análise DRX foram utilizados para identificar os compostos sintetizados, sendo RP1 identificado como óxido de zinco (ZnO) e RP2 identificado por um óxido de zinco contendo manganês (ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), também conhecido como hetaerolita. Além disso, com o material RP2 foram realizados ensaios para degradação do corante vermelho reativo, obtendo-se resultados preliminares da degradação do corante por via catalítica, com cerca de 80% de remoção do corante. De forma geral, pode-se verificar a potencialidade de preparo de diferentes catalisadores a partir do zinco extraído de pilhas esgotadas, e aplicar estes materiais de forma sustentável em outros processos, como o caso de tratamento de efluentes contendo corantes.

**PALAVRAS-CHAVE:** PILHAS, RECICLAGEM, LIXO ELETRÔNICO, CATALISADORES.

**ABSTRACT**

This study aimed the recycling and recovery of zinc from spent batteries for the production of two types of catalysts. To do so, the cells were dismantled, the compounds was separated and called RP1 (zinc shell) and RP2 (electrolytic paste) as raw material for the production of the catalysts. These materials were subjected to chemical dissolution of the zinc, posteriorly the mixture was purified (filtration) and heat treatment (calcination) were carried out, obtaining the catalysts RP1 and RP2, which were analyzed by X-ray diffraction (DRX). The results of the DRX analysis were used to identify the compounds synthesized, RP1 being identified as zinc oxide (ZnO) and RP2 identified by a zinc oxide containing manganese (ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), also known as hetaerytholite. In addition, the RP2 material was tested for degradation of a reactive red dye, obtaining preliminary results of the dye degradation by catalytic route, with about 80% removal of the dye. In general, the potential of preparing different catalysts from the zinc extracted from depleted batteries can be verified, and it is possible to apply these materials in a sustainable way in other processes, such as the treatment of effluents containing dyes.

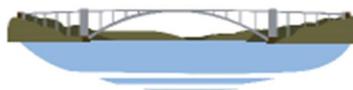
**KEY WORDS:** BATTERIES, RECYCLING, ELECTRICAL WASTE, CATALYSTS

**INTRODUÇÃO**

O desenvolvimento de novas tecnologias contribuiu para o crescimento exponencial de lixo eletrônico nos últimos anos. Estes possuem metais pesados, tais como Cd, Hg, Zn, Cu, Pb, Ni, Mn, Co, entre outros. Em meio aos resíduos eletrônicos encontram-se as pilhas, baterias, telefones celulares, computadores, impressoras, entre outros, que são descartados devido ao fim de sua vida útil ou pela aquisição de modelos mais modernos, representando riscos ao meio ambiente e a saúde humana (DANTAS, 2012). Elevadas quantidades destas substâncias em contato com os seres vivos, podem ocasionar efeitos toxicológicos, pois não fazem parte do ciclo metabólico, e por esta razão, não são eliminados pelo organismo (BERNADES, 2004).

Segundo dados de 2012 da ABINEE – Associação Brasileira das Indústrias Elétrica e Eletrônica – são descartadas anualmente 1,2 bilhão de pilhas e baterias de uso doméstico no Brasil, sendo um indicativo da proporção do dano causado ao meio ambiente (ABINEE, 2012).

Dentre os vários tipos de pilhas primárias usadas potencialmente no Brasil, destacam-se as de zinco-carbono, alcalinas e a de prata; no grupo de pilhas secundárias ou baterias, as mais utilizadas são as de chumbo, níquel cádmio (Ni-Cd), níquel-metal-hidreto (Ni-MH) e de lítio (íon ou polímero) (MANTUANO, 2011).



As pilhas domésticas gastas são descartadas no lixo urbano e são encaminhadas aos aterros sanitários, às usinas de compostagem ou às usinas incineradoras. O descarte de pilhas no lixo doméstico, com o passar do tempo, possibilita a contaminação das águas subterrâneas em função da construção dos aterros, da localização e de sua proximidade com os lençóis freáticos, um fato extremamente preocupante (AFONSO, 2002).

A partir dos componentes de pilhas, é possível sintetizar catalisadores a base de zinco, como o óxido de zinco (ZnO), sendo este um catalisador que apresenta alta eficiência fotocatalítica, pois possui uma ampla faixa de absorção tanto na faixa UV quanto do visível, sendo utilizada no processo de fotocatalise, na degradação de diversos corantes (SIULEIMAN, 2014).

Neste âmbito, faz-se de grande importância a destinação adequada do lixo eletrônico, como a reciclagem das pilhas inutilizadas que apresenta-se como uma forma ambientalmente sustentável de evitar o contato de metais perigosos com meio ambiente, e ainda possibilita o desenvolvimento de materiais com aplicações de maior valor econômico agregado, como é o caso de catalisadores.

## OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi a síntese e recuperação de compostos contendo zinco, utilizando pilhas do tipo zinco/carbono exauridas para produção de dois tipos de catalisadores, o primeiro sintetizado a partir do invólucro de zinco (RP1) e o segundo sintetizado a partir da pasta eletrolítica (RP2).

## METODOLOGIA

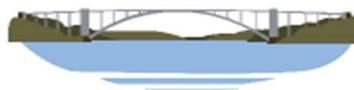
A coleta das pilhas inutilizadas foi realizada em locais de arrecadação de lixo eletrônico, sendo essas separadas conforme sua composição. As pilhas de zinco/carbono foram escolhidas para a recuperação dos metais, sendo assim necessário realizar o desmontelamento das mesmas manualmente (Figura 1). Com o auxílio de um alicate e uma espátula, foi possível separar o invólucro metálico e a camada de papelão que fica entre o invólucro e a capa de zinco. Em seguida, abriu-se o invólucro de zinco, o bastão de grafite foi então removido e sólido preto raspado (pasta eletrolítica).



Figura 1: Desmontelamento da pilha. Fonte: NETO, 2015.

O invólucro de Zn foi colocado em um béquer de 100 mL e adicionados 50 mL de água destilada. Foi adicionado HNO<sub>3</sub> (ácido nítrico) (P.A Anidrol 65,0 % - 70,0 %) sob agitação magnética até completa dissolução do metal. Em seguida, foi adicionado NH<sub>4</sub>OH (hidróxido de amônio) (P.A. – ACS Synth 28,0 % - 30,0 %) até atingir o pH 7. A solução então foi filtrada à vácuo e em seguida colocada na estufa a 120°C durante 15 minutos para a secagem do sólido. O sólido obtido foi levado à mufla para calcinação com rampa de aquecimento de 2 horas para atingir a temperatura de 400 °C. Mantendo o material nesta temperatura por 2 horas, e então foi resfriado até atingir a temperatura ambiente (NETO, 2015). Esse composto foi denominado RP1 (resíduo de pilha 1).

Com o auxílio de um pistilo e graal, a pasta eletrolítica foi macerada até a obtenção de um pó preto fino. Em seguida, fez-se a lavagem do material com uma solução de 0,01 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em uma temperatura entre 50°C- 60°C, durante 20 min, com volume de solução de 200 mL por grama de material lixiviado. A finalidade desta etapa foi a dissolução do zinco presente no material. A solução foi filtrada à vácuo e em seguida realizada a secagem do composto obtido em estufa na temperatura de 120°C durante 15 minutos. Esse material obtido foi levado a mufla para calcinação a 500°C por 5 horas. (NETO, 2015) O composto obtido foi denominado RP2 (resíduo de pilha 2).



Após a preparação das amostras, com o objetivo de identificar dos materiais obtidos, foi utilizada a técnica de caracterização DRX (difração de raio-X), para análise da estrutura cristalina dos materiais obtidos.

Foi realizado ainda um teste preliminar para avaliação da empregabilidade dos catalisadores obtidos, sendo este realizado em sistema batelada. Para tanto, foram utilizados 100 mL de uma solução de corante vermelho reativo, na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>, com pH inicial igual a 2,0. A mistura foi colocada em um béquer, mantida sob agitação constante na ausência de luz por 1 hora e 30 minutos, sendo coletadas alíquotas da solução a cada 30 minutos e feita análise da absorbância das amostras em espectrofotômetro UV-Vis. O comprimento de onda utilizado foi o de máxima absorção do corante, determinado como sendo 518 nm. Para o cálculo da concentração de corante, fez-se uma curva de calibração na faixa de 0-100 mg L<sup>-1</sup> de corante, utilizando-se a equação (1) para a relação entre a concentração e a absorbância.

$$\text{Con} = 43,807 * \text{Abs} \quad (R^2 = 0,9979)$$

equação (1)

## RESULTADOS

Os resultados obtidos para a amostra RP1 indicaram que o catalisador formado é constituído por ZnO (óxido de zinco). Na Figura 2(b), apresenta-se o difratograma de raio-X da amostra RP1, o qual foi gerado a partir de dados da biblioteca de banco de dados do *software* Crystallographica Search-Match (versão 2.1). Na Figura 2(b) apresenta-se ainda um difratograma padrão de amostras contendo ZnO, fornecido pela biblioteca do *software*, evidenciando a semelhança entre a amostra RP1 e o padrão, ou seja, uma estrutura típica de ZnO.

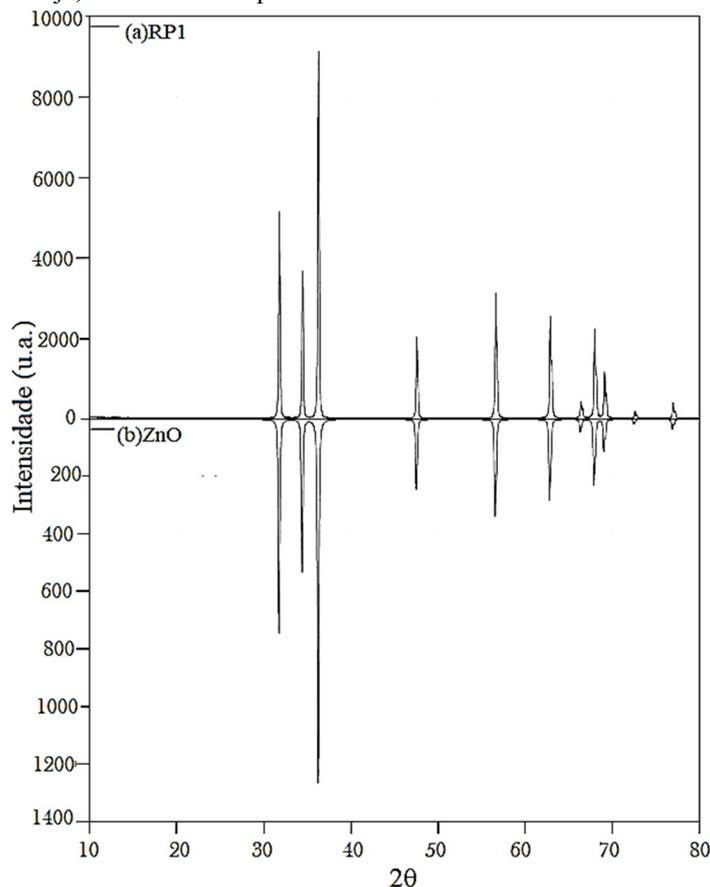
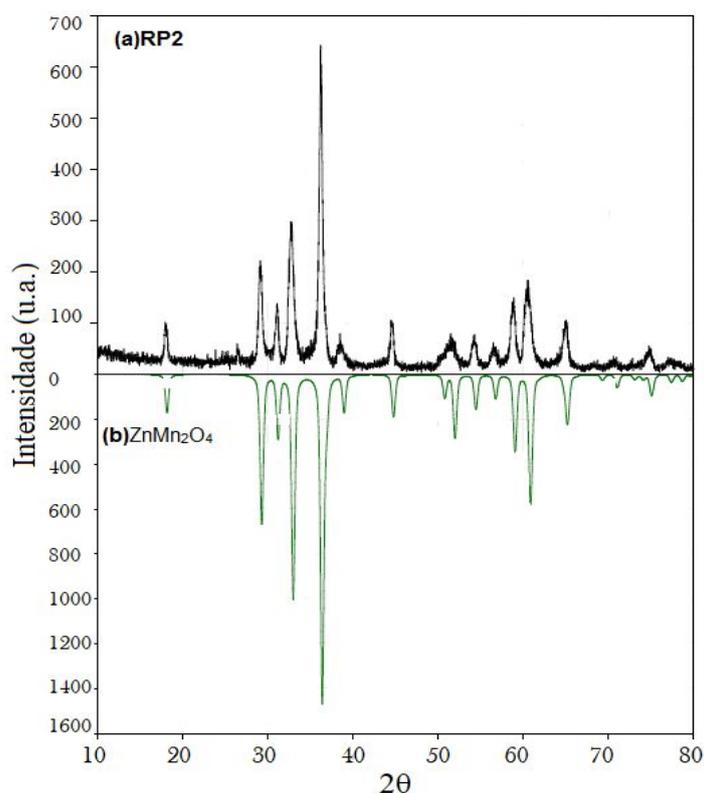


Figura 2: : Difratogramas de raios-x do material RP1 (a) e do ZnO (b). Fonte: Autor do trabalho.

A análise por difração de raio-X indicou que o catalisador RP2 é formado por um óxido contendo zinco e manganês de fórmula ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que é característico do mineral hetaerolita, onde o manganês se encontra na forma de Mn<sup>3+</sup>, que é um estado de oxidação instável para o manganês. Na Figura 3(b), apresenta-se o difratograma de raio-X da amostra RP2, o qual também foi gerado a partir de dados da biblioteca do *software* Crystallographica Search-Match (versão 2.1). Para a amostra RP2, a comparação do difratograma foi realizada com um padrão de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Figura 3(b)), fornecido na biblioteca do *software*, a qual indica a similaridade do material RP2 com a estrutura proposta pelo difratograma do respectivo material.



**Figura 3: Difratogramas de raios-X do material RP2 (a) e do mineral hetaerolita (b), de fórmula química  $ZnMn_2O_4$ . Fonte: Autor do trabalho.**

A fim de avaliar-se a potencialidade de emprego dos catalisadores obtidos, foram realizados testes utilizando o catalisador RP2 para o tratamento de soluções contendo o corante vermelho reativo ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 2,0), obtendo uma porcentagem de remoção de cor aparente de 80% (Tabela 1). Este teste foi apenas um ensaio preliminar, necessitando de mais estudos para identificar o mecanismo de remoção do corante. Além disso, pretende-se determinar quais as condições operacionais favorecem o processo, e se os catalisadores produzidos apresentam potencial para emprego em outras aplicações, ou seja, para o tratamento de outros tipos de efluentes ou em outras reações químicas.

**Tabela 1. Análise da absorvância das amostras em espectrofotômetro UV-Vis.  
Fonte: Autor do trabalho.**

Tempo (min)	Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )
0	78,7
30	44,9
60	20,3
90	15,9

Na Figura 4, apresenta-se a variação de coloração das amostras submetidas ao tratamento com o catalisador RP2, o que evidencia o potencial de aplicabilidade do catalisador obtido em sistemas de tratamento de efluentes contendo corantes.

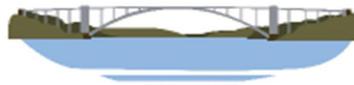


Figura 4: Degradação do corante vermelho reativo utilizando o catalisador RP2. Fonte: Autor do trabalho

## CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, verificou-se a possibilidade de produção de catalisadores a base de ZnO e ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a partir de pilhas zinco-carbono inutilizadas, sendo estes compostos potenciais para o tratamento de efluentes com corantes. Além disso, foi determinada a efetividade catalisador RP2 no tratamento de uma solução contendo o corante vermelho reativo verificando-se a significativa remoção de cor aparente.

Desta maneira, a reciclagem das pilhas inutilizadas apresenta-se como um meio ambientalmente sustentável que além de possibilitar o desenvolvimento de materiais economicamente atrativos a partir de seus componentes químicos, como é o caso de catalisadores, gera ganhos ambientais no tratamento de efluentes industriais, garantindo assim a sustentabilidade do processo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BERNARDES, A.M.; ESPINOSA, D.C.R.; TENÓRIO, J.A.S. **Recycling of batteries: a review of current processes and technologies.** Journal of Power Sources, [s. L.],v.130, p.291-298, dez 2004.
2. ABINEE. **A indústria elétrica e eletrônica impulsionando a economia verde e a sustentabilidade.** Conferência Rio+20, 2012.
3. MANTUANO, D.P.; ESPINOSA, D.C.R.; WOLFF, E. **Pilhas e baterias portáteis: legislação, processos de reciclagem e perspectivas.** Revista Brasileira de Ciências Ambientais, [s. L.], v. 21, p.1-13, set. 2011.
4. AFONSO, J.C.; BARANDAS, A.P.M.G.; SILVA, G.A.P.; FONSECA, S.G.F. **Processamento da pasta eletrolítica de pilhas usadas.** Química Nova. Rio de Janeiro, v. 26, n. 4, p.573-577, dez. 2002.
5. SIULEIMAN, S.; KANEVA, N.; BOJINOVA, A.; PAPAZOVA, K.; APOSTOLOV, A.; DIMITROV, D. **Photodegradation of Orange II by ZnO and TiO<sub>2</sub> powders and nanowire ZnO and ZnO/TiO<sub>2</sub> thin films.** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.,p.408-413. 2014.
6. NETO, A.V. **Utilização de resíduos de pilhas na degradação oxidativa e redutiva de poluentes orgânicos em solução aquosa.** 2015. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.