

REAPROVEITAMENTO DE PILHAS DE Zn/Mn E EMPREGO DO MATERIAL RECICLADO EM CATÁLISE

Jacqueline Amanda Figueiredo dos Santos¹

Ana Paula Sales de Souza²

Química Ambiental

RESUMO

Com as grandes invenções do século XX, como o rádio, televisão e celular; surgiu a necessidade de pequenas fontes de energia que fossem portáteis. Com isso, as pilhas já existentes receberam melhoramentos para atender a demanda e hoje são amplamente utilizadas em câmeras digitais, celulares, controles remotos, brinquedos, relógios, rádios, entre outros. A grande produção com o passar dos anos e o descarte em lixo doméstico geram grande contaminação das águas de lençóis freáticos por deposição no solo de metais presentes na pilha. Com o objetivo de atenuar o impacto sobre o planeta, o óxido de manganês presente nas pilhas de Leclanché (Zn/Mn) exauridas foi reciclado e sua atividade catalítica foi testada visando à futura utilização como catalisador para pilhas a combustível de óxido sólido. Para a obtenção do MnO_2 reciclado, utilizaram-se os processos de lixiviação ácida com pré separação do zinco com sulfeto. O método possibilitou a obtenção do óxido esperado, sem a contaminação deste com o zinco. Constatou-se que o material obtido apresentou considerável atividade catalítica sendo, portanto, promissor para a utilização como catalisador em pilhas a combustível de óxido sólido.

Palavras-chave: Reciclagem; catalisador; óxido de manganês.

INTRODUÇÃO

Pilhas são dispositivos capazes de transformar energia química em elétrica por meio de um sistema reacional cujos elementos possuam capacidade de perder ou ganhar elétrons. Este tipo de reação química é denominado oxirredução. As pilhas são constituídas de anodo (local onde ocorre oxidação) e catodo (local onde ocorre a redução) e a diferença de potencial associada à reação gera energia suficiente para alimentar diversos aparelhos, como: rádios portáteis, controles remoto, câmeras digitais, brinquedos, relógios, dentre muitos outros.

¹Prof. Doutora Jacqueline Amanda Figueiredo dos Santos. CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS - Campus 1 – Departamento de Química, jac.amanda28@gmail.com.

²Aluna do curso de graduação Bacharelado em Química Tecnológica do CEFET-MG, Departamento de Química, anasales.quimica@gmail.com

O funcionamento básico de uma pilha Leclanché (Zn/Mn) consiste no aumento do NOx (número de oxidação) do Zn_(s) para Zn⁺², mantendo-se sólido na forma de um sal. Já o NOx do manganês diminui de Mn⁺⁴ para Mn⁺³. Esta dura menos tempo do que a pilha alcalina, pois ocorrem reações paralelas durante o período de seu armazenamento. Além disso, polariza-se facilmente, o que aumenta seu grau de descarga (BOCCHI, 2000).

As pilhas Leclanché, por possuírem baixo custo, são muito utilizadas no dia-a-dia e, devido à sua baixa durabilidade, são frequentemente descartadas. O consumo de pilhas *per capita* no Brasil é equivalente a 5 pilhas/ano, enquanto que nos países desenvolvidos, o consumo tem uma média *per capita* de 15 pilhas/ano (AFONSO, 2003).

Por consequência, o resíduo gerado disposto inapropriadamente é um fator preocupante, uma vez que acarreta grande contaminação das águas de lençóis freáticos e do solo devido à liberação de seus metais. Além disso, causa contaminação à fauna, flora e até prejuízo da saúde humana, visto que alguns desses metais são bioacumulativos.

Objetiva-se com este trabalho recuperar o óxido de manganês IV (MnO₂) proveniente de pilhas Leclanché Zn/Mn exauridas por meio de tratamentos químicos com o intuito de se atenuar o impacto ambiental por estas gerado.

METODOLOGIA

Como primeira etapa do processo, realizou-se a lixiviação ácida (BUZATU, 2014), que consiste na adição de 75,20 mL de H₂SO₄ 2,0 mol L⁻¹ e 4,80 mL de H₂O₂ 35% à pasta eletrolítica previamente lavada com água destilada. A reação ocorreu a 60°C por 3 horas. Em seguida, filtrou-se o sistema e tratou termicamente o sólido obtido (MnO₂ + grafite) em mufla a 275°C por 3 horas. Na segunda etapa do processo, adicionou-se 18,00 mL de tioacetamida em pH=3, filtrou o sistema e adicionou-se 4,20 mL de H₂O₂ 35% e 25,00 mL de NH₄OH 8,30 mol L⁻¹ à solução contendo apenas Mn²⁺ (VOGEL, 1981). O sólido obtido foi submetido à estufa a 200°C por 1 hora.

Realizaram-se testes catalíticos com os sólidos recuperados (com e sem o grafite), com MnO₂ comercial e com a pasta eletrolítica. Fez-se uma análise do “branco”, a qual não há adição de qualquer composto sólido. O método de análise se baseou na formação e liberação de gás O₂ (oxigênio) a partir da decomposição do H₂O₂. Para fins de caracterizações, realizaram-se testes de difratometria de raios-X no equipamento de marca Shimadzu; análise

térmica (DSC)(Shimadzu DSC – 60) e absorção atômica por chama (Varian, Spectr AA – 55B).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para proceder com a lixiviação ácida, lavou-se a pasta eletrolítica (P.E.) com água destilada e filtrou-se o sistema a vácuo, com o objetivo de eliminar possíveis contaminantes que pudessem prejudicar a precipitação do MnO_2 puro. Realizou-se a lixiviação ácida sob aquecimento, uma vez que o aumento da temperatura favorece o aumento da cinética da reação. Parte do manganês presente na pasta eletrolítica foi precipitado como MnO_2 juntamente com grafite, uma vez que este último não reage com o ácido (equações 1 e 2). A mistura MnO_2 + grafite foi tratada em mufla com fluxo de ar constante, para que o grafite reagisse com o oxigênio do ar formando CO_2 (equação 3).



Fez-se a análise de difração de raios-X do MnO_2 obtido após lixiviação (figura1) e comparou-o com o MnO_2 comercial (figura 2). Observou-se um pico adicional presente em 27 graus, o qual foi correlacionado com o elemento carbono, ao consultar a ficha cristalográfica do grafite. Após o tratamento térmico, a eliminação do grafite foi concretizada pela diminuição da intensidade deste pico.

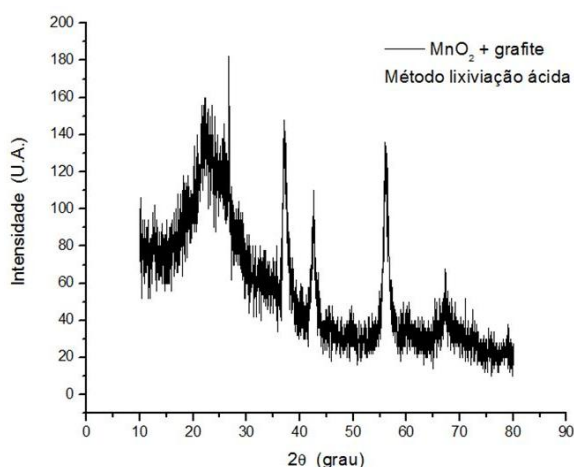


Figura 1: Difratomia de raios-X MnO_2 + grafite.

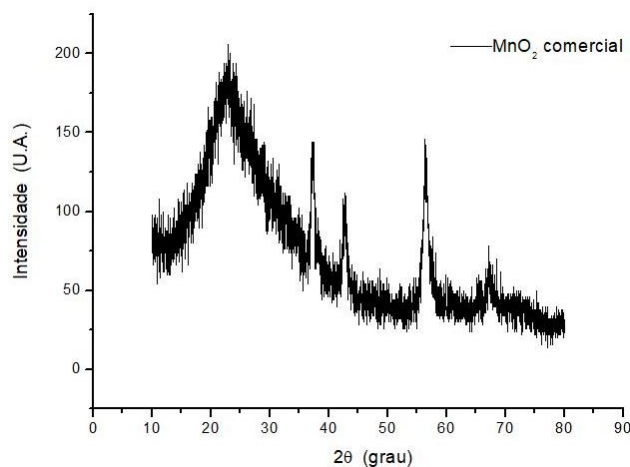


Figura 2: Difratomia de raios-X do MnO_2 comercial.

Na segunda etapa do processo, após adicionar tioacetamida, formou-se precipitado esbranquiçado em forma coloidal, correspondente a ZnS (equação 4). Foram adicionados

NH_4OH e H_2O_2 à solução isenta de Zn^{2+} , os quais reagiram com o Mn^{2+} formando $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (equações 5 e 6), que ao ser tratado termicamente é obtido como MnO_2 (VOGEL, 1981). Fez-se a análise de raios-X para o sólido obtido da etapa (figura 3) e observou-se que o perfil obtido assemelha ao perfil do MnO_2 comercial (figura 2). Os picos, no entanto, não apresentam a mesma intensidade, o que pode ser explicado pelo fato do sólido não ser completamente puro.

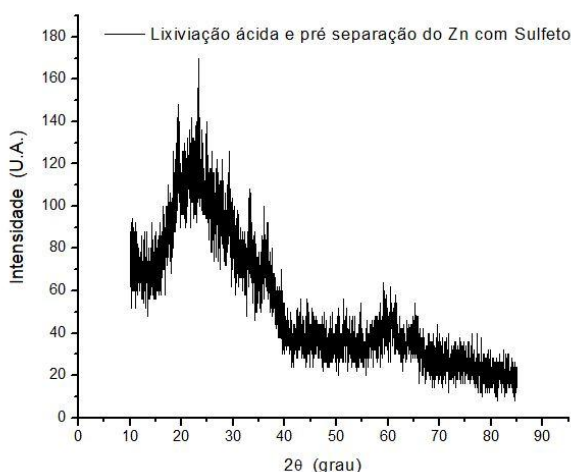


Figura 3: Difratometria de raios-X do sólido recuperado na pré-separação do Zn com sulfeto

Quanto aos testes catalíticos (figura 4) observou-se que o branco não liberou quantidade mensurável de $\text{O}_{2(g)}$ durante os vinte minutos de análise, o que confirma a confiabilidade dos resultados. A pasta eletrolítica apresentou resultado muito baixo no que se refere ao desprendimento de $\text{O}_{2(g)}$ (25,00 mL), o que mostra que esta não possui manganês com NO_x apropriado para catálise. A mistura obtida de MnO_2 + grafite obteve melhor resultado que a PE, revelando o êxito obtido nas etapas do processo. O sólido recuperado sem grafite obteve resultado ainda melhor no que se refere a atividade catalítica, mostrando que o grafite prejudica a eficiência do processo. Isso se deve ao fato de que, na realidade, quando se mede uma determinada quantidade do óxido contaminado com grafite, tem-se menos MnO_2 do que se fosse medida a mesma massa deste purificado. Logo, a atividade catalítica é menor. Analisou-se a amostra de MnO_2 comercial Vetec® e observou-se que o MnO_2 recuperado apresentou atividade catalítica superior a ele, o que confirma a eficácia do processo empregado para a recuperação do MnO_2 .

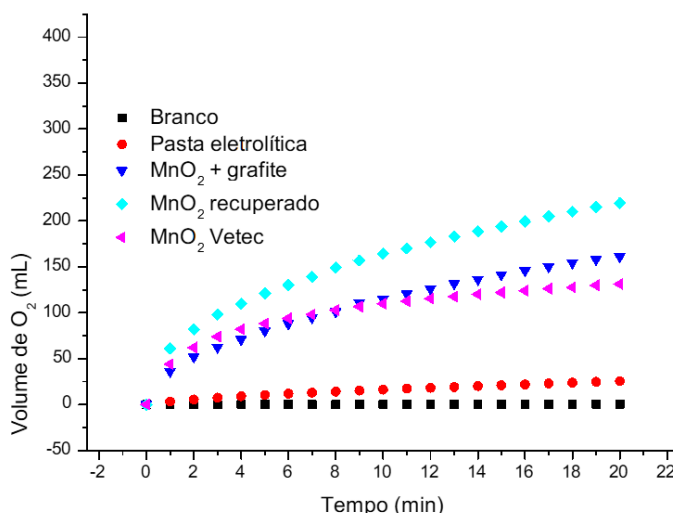


Figura 4: Resultados dos testes catalíticos com: Branco, P.E., MnO₂ + grafite, MnO₂ recuperado e MnO₂ Vetec[®].

Obteve-se uma eficiência de 50,45 % de manganês recuperado em forma de MnO₂ pela primeira etapa do processo. O resultado foi considerado bom, visto que o óxido obtido vem de um produto que seria descartado na natureza sem qualquer reuso.

CONCLUSÕES

Avaliando-se a trajetória percorrida para recuperar o MnO₂ a partir da pasta eletrolítica de pilhas Leclanché exauridas, verifica-se o êxito em sua obtenção por meio do método de lixiviação ácida seguido da pré separação do Zn com sulfeto. O óxido obtido apresenta boa atividade catalítica, superior a do MnO₂ comercial analisado, sendo, portanto, promissor no emprego de pilhas a combustível de óxido sólido.

REFERÊNCIAS

- AFONSO, J.C. *et al.* Processamento da pasta eletrolítica de pilhas usadas. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 26, n. 4, p. 573-577, 2003.
- BOCCHI, N. *et al.* Pilhas e baterias: Funcionamento e impacto ambiental. **Química Nova na Escola**, n. 11, p 3-9, 2000.
- BUZATU, M. *et al.* Recovery of zinc and manganese from spent batteries by reductive leaching in acidic media. **Journal of Power Sources**, v. 247, p. 612-617, 1, fev. 2014.
- VOGEL, Arthur. **Química Analítica Qualitativa**. São Paulo: Mestre Jou, 1981.