ELABORAÇÃO DE UM GUIA PARA RECUPERAÇÃO DE COMPONENTES DE PILHAS USADAS: UM PROJETO COM CONSCIÊNCIA AMBIENTAL E POSSIBILIDADE DE EXPLORAÇÃO DE CONCEITOS CIENTÍFICOS NO ESTADO DO TOCANTINS

ELABORATION OF A GUIDE FOR COMPONENTS' RECOVERY OF USED BATTERIES: A PROJECT WITH ENVIRONMENTAL CONSCIOUSNESS AND POSSIBILITY OF EXPLORATION OF SCIENTIFIC CONCEPTS IN THE STATE OF TOCANTINS

WOODLAND, Walmíria Costa¹; SILVA, Rogério Pinheiro¹; FRANCISCO, Welington^{2*};

¹ Universidade Federal do Tocantins, Campus de Gurupi, Colegiado de Ciências Exatas e Biotecnológicas, R. Badejós, Lote 7, Chácara 69/72, Zona Rural, cep 77402-970, Gurupi – TO, Brasil
(fone: +55 63 3311 3504)

³ Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, Av. Tancredo Neves, 6731, Bloco 6, cep 85867-970, Foz do Iguaçu – PR, Brasil
(fone: +55 45 3576 7309)

* Autor correspondente
e-mail: welington.francisco@unila.edu.br

Received 15 September 2017; received in revised form 7 February 2018; accepted 7 February 2018

RESUMO

As pilhas são dispositivos eletroquímicos amplamente utilizados no mundo moderno. No entanto, o seu descarte não pode ser feito em lixo comum devido às características de corrosividade, toxicidade e reatividade. Embora existam leis que estabelecem uma destinação adequada, nem sempre isso é disponibilizado em todos os municípios do país. Nesse sentido, este artigo tem como objetivo apresentar um projeto de reciclagem de pilhas comerciais com a interação universidade-escola na vertente crítica da Educação Ambiental, culminando na elaboração de um guia procedimental de reciclagem. Nesse projeto, as pilhas foram obtidas em escolas públicas em Gurupi - Tocantins, após a realização de palestras para promover a conscientização ambiental sobre o assunto. Em seguida, elas foram abertas e os componentes zinco e pasta eletrolítica foram separados e tratados por métodos de lixiviação e precipitação até a formação de óxido de zinco, hidróxido de zinco, cloreto de zinco e óxido de manganês que oferecem menor risco para o meio ambiente. Por meio de análises térmicas e de difração de raios X foi possível caracterizar os produtos sintetizados, identificando a composição e a pureza dos compostos, evidenciando a recuperação dos componentes das pilhas coletadas. Tais resultados convergem com os princípios da Educação Ambiental crítica, em que a participação da sociedade é importante para desenvolver uma consciência ambiental sobre um problema ambiental local que por hora encontra-se esquecido no município.

Palavras-chave: Educação Ambiental, Reciclagem, Óxidos, Lixiviação, Precipitação.

ABSTRACT

Batteries are electrochemical devices widely used in the modern world. However, its disposal cannot be done in ordinary waste due to the characteristics of corrosiveness, toxicity and reactivity. Although there are laws that establish an adequate destination, this is not always available in all cities in the country. In this sense, this article aims to present a project of recycling commercial batteries with the university-school interaction in the critical aspect of Environmental Education, culminating in the elaboration of a procedural recycling guide. In this project, the batteries were obtained in public schools in Gurupi - Tocantins, after holding lectures to promote environmental awareness on the subject. Then they were opened and the components of zinc and electrolytic pulp were separated and treated by leaching and precipitation methods to the formation of zinc oxide, zinc hydroxide, zinc chloride and manganese oxide which offer less risk to the environment. By means of thermal analysis and X-ray diffraction it was possible to characterize the synthesized products, identifying the composition and the purity of the compounds, evidencing the components recovery of the collected cells. Such

results converge with the principles of Critical Environmental Education, in which the participation of society is important to develop an environmental awareness about a local environmental problem that is forgotten in the municipality.

Keywords: *Environmental Education; Recycling; Oxides; Leaching; Precipitation.*

INTRODUÇÃO

Pilhas são dispositivos eletroquímicos amplamente utilizados no mundo moderno, que fornecem energia para equipamentos convertendo energia química em energia elétrica (Afonso *et al.*, 2003; Rodrigues *et al.*, 2010). São constituídos por um ânodo e um cátodo – eletrodos negativos e positivos, respectivamente – e uma pasta eletrolítica, que é o sítio de todas as reações químicas que geram a corrente elétrica.

Devido às características de corrosividade, toxicidade e reatividade, as pilhas e as baterias são atualmente classificadas como resíduos perigosos de classe I, classe essa que abrange resíduos químicos perigosos, estimando-se que a cada pilha descartada inadequadamente em lixões ou aterros contamine cerca de um metro quadrado de solos (Silva *et al.*, 2011). Quando as pilhas são depositadas a céu aberto, seja em lixões e/ou aterros sanitários, elas sofrem efeitos corrosivos, ocasionando a liberação de espécies tóxicas, como os metais pesados presentes em seus constituintes (Afonso *et al.*, 2003; Rodrigues *et al.*, 2010).

Mesmo com a criação de resoluções CONAMA (atualmente nº 401/08) para estabelecer regras sobre descarte de pilhas e limites de metais pesados presentes nas mesmas, problemas ambientais relacionados a essa temática ainda são vivenciados (Brasil, 2015)⁴. Primeiro porque foram apenas estabelecidos limites para metais pesados e de alto risco como mercúrio, níquel e cádmio, geralmente presentes em quantidades minoritárias. No entanto, para os metais zinco e manganês, constituintes majoritários das pilhas comerciais e que também podem trazer danos ao ambiente quando em excesso, as resoluções não estabelecem limites (Macedo, Trindade, Soares, 2002).

Um dos pontos altos destas resoluções é que empresas comercializadoras de pilhas devem também disponibilizar coletores para

destinação final, a fim de possibilitar um descarte adequado para esses dispositivos (Brasil, 2015). No entanto, isso não faz parte de toda realidade brasileira, e tampouco da cidade de Gurupi.⁶

De acordo com o Plano Municipal de Resíduos Sólidos de Gurupi – TO, atualizado em 2013, quando se trata de pilhas e outros dispositivos eletrônicos, ainda “estão sendo feitos contatos para viabilizar a coleta e a disposição final ambientalmente correta, transportados para outros municípios”. Ou seja, atualmente não existe nenhum destino adequado para pilhas na cidade (Gurupi, 2015)⁶.

Nesse cenário, faz-se necessário a implementação de um meio de destinação adequada para estes dispositivos, além de viabilizar um possível tratamento dos constituintes majoritários. Para essa prática, a participação da sociedade e da universidade é importante, pois permite a criação de um sistema de coleta seletiva em trabalho conjunto sobre um problema ambiental local e conseqüentemente, possibilitando a geração de um plano de reciclagem de pilhas comerciais no município.

Para tal, é preciso que as ações desenvolvidas no planejamento de coleta e reciclagem de pilhas perpassem pela Educação Ambiental (EA) em uma vertente crítica. De acordo com Layrargues (2002) e Layrargues e Lima (2011), essa vertente crítica envolve a participação direta de toda a sociedade, buscando não apenas uma mudança ambiental, mas sim uma mudança ambiental por meio do compromisso social.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo apresentar um projeto de reciclagem de pilhas comerciais com a interação universidade-escola na vertente crítica da Educação Ambiental, culminando na elaboração de um guia procedimental de reciclagem de pilhas que possibilita a discussão e a aprendizagem de diversos conceitos químicos.

DESENVOLVIMENTO

O projeto iniciou-se com a realização de palestras intituladas “POR QUE RECICLAR AS PILHAS?”, ministradas nas escolas da cidade de Gurupi, Tocantins, em outubro de 2013 (Educandário Evangélico Ebenézer e Escola Estadual de Tempo Integral Girassol Presidente Costa e Silva, de ensino fundamental; Escola Estadual Ary Ribeiro Valadão Filho, de ensino médio). As palestras tinham como objetivos mostrar para a comunidade escolar (alunos e professores) os riscos para o meio ambiente gerados pelo descarte inadequado de pilhas, o valor social e ambiental de se realizar coletas seletivas e a importância que o projeto tem na arrecadação desses dispositivos para futuros procedimentos laboratoriais feitos na Universidade Federal do Tocantins (UFT) – Campus de Gurupi pelo curso de Química Ambiental, no intuito de minimizar os problemas ambientais.

Foram elaborados seis coletores de garrafa pet e cartolina, que tinham como “design” o formato de uma pilha e a frase “Recicle essa Ideia!”, os quais foram espalhados nas escolas que receberam as palestras, juntamente com adesivos, a fim de uma maior divulgação do projeto.

Depois da arrecadação das pilhas foram realizados os procedimentos de abertura e separação de componentes. A abertura foi realizada de forma manual, separando os materiais de interesse – caneco ou chapa de zinco e sais de manganês para análise/recuperação. Os demais componentes das pilhas como plástico e componentes metálicos foram armazenados e enviados para reciclagem.

2.2. Sínteses de precursores do metal zinco das pilhas

Foram preparadas duas soluções de zinco adicionando-se 20,0g de zinco metálico, extraído das pilhas comerciais, em 120 mL de uma solução de ácido clorídrico concentrado 37%, até total dissolução. Os sólidos remanescentes foram removidos por filtração simples em papel de filtro.

Na primeira solução, gotejou-se lentamente com o auxílio de uma bureta de 25 mL uma solução de hidróxido de sódio 0,5 mol/L (agente precipitante) até precipitação total, mantendo-se a solução sob agitação constante

durante todo o processo e mantendo o pH abaixo de 8,0 para evitar a dissolução do precipitado.

O precipitado obtido (hidróxido de zinco) foi filtrado em papel de filtro e lavado em pequenas quantidades de água por cinco vezes. Em seguida, este foi secado em estufa a 50°C e pesado em balança analítica. Parte desse precipitado foi pesado em uma balança analítica (5,0035g) e submetido a um tratamento térmico em mufla a 1200°C, durante 1h.

A segunda solução de zinco em ácido clorídrico preparada e filtrada foi submetida à evaporação até um volume de 1,0 mL para posterior cristalização em banho de gelo, obtendo-se assim outro precipitado (cloreto de zinco).

2.3. Sínteses de precursores da pasta eletrolítica das pilhas

Uma massa de 30,00 g de pasta eletrolítica extraída de pilhas comerciais foi adicionada a 48,04g de hidróxido de sódio em um cadinho de porcelana e submetidos a um tratamento térmico em mufla a 600°C por 5h. Após resfriamento, o sólido obtido foi solubilizado em água destilada até máxima dissolução.

Na solução resultante foram adicionadas gotas do agente redutor metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ – 0,1 mol/L) até uma mudança completa de coloração em temperatura ambiente. Após alguns minutos em repouso, a mistura foi filtrada em papel de filtro e o sólido obtido lavado cinco vezes com água destilada. O sobrenadante foi neutralizado com solução de ácido clorídrico e descartado.

O sólido obtido foi secado, pesado em balança analítica e teve então sua massa total submetida a tratamento térmico em mufla a 900°C por 4h.

2.4. Caracterização dos produtos sintetizados

As curvas de Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA) TG/DTA para os produtos de zinco foram obtidas em um analisador térmico simultâneo TG-DTA SDT 2960 da *TA Instruments*, com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, entre temperatura de 30-1000°C, em atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL min⁻¹, massa da amostra para o sólidos $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (7,4794 mg), ZnO (7,7636 mg) e ZnCl_2 (8,5615 mg), utilizando suporte de amostra aberto de α -alumina.

As curvas TG/DTA para os produtos do óxido de manganês foram obtidas em um analisador térmico simultâneo TG-DTA STA 449 F3 Júpiter® da Netzsch, com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, entre temperatura de 20-1400°C, em atmosfera oxidante de ar com vazão de 50 mL min⁻¹, massa de amostra sem prévio tratamento térmico de 34,760 mg e sólido após tratamento térmico de 35,706 mg, utilizando cadinho de platina com tampa e *washer*.

Os difratogramas de raios-X (XRD) foram obtidos em um equipamento Siemens D-5000, com radiação CuK α ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), operando com voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, fenda divergente 1,0 mm, fenda de coleta 0,2 mm, velocidade de varredura de 0,05 graus s⁻¹ em 2 θ e acumulação para leitura a cada 0,25 graus.

2.5. Atividade experimental na escola

Após a parte laboratorial ser concluída, retornou-se às escolas para a elaboração da atividade experimental “Moeda Dourada”. Este experimento consiste na reversão espontânea na superfície de uma moeda de cinco centavos de reais feita de cobre, primeiramente com zinco metálico (alterando a cor da mesma para prateado) e, posteriormente, por aquecimento, transformando a moeda prateada em dourada por meio da formação da liga metálica Zn-Cu conhecida como latão.

Nesta visita, os alunos da escola também tiveram a oportunidade de observar os produtos sintetizados e explorar as diferenciadas aplicações destes na sociedade. As atividades nas escolas foram encerradas com um questionário geral sobre a participação dos estudantes no projeto, assim como uma entrevista com a coordenadora para saber da importância do projeto para a escola e para os estudantes.

2.6. Elaboração do guia de tratamento de pilhas

O guia foi elaborado de acordo com os procedimentos utilizados e/ou desenvolvidos para abertura das pilhas, separação dos componentes, recuperação do zinco na forma de óxido de zinco ou hidróxido de zinco, além da metodologia para síntese de óxidos de manganês a partir da pasta eletrolítica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Da arrecadação e implantação de pontos de coleta

Ao todo foram coletadas 291 pilhas e 17 baterias, sendo a maioria das pilhas do tipo alcalinas ou de dióxido de manganês/zinco. Esta quantidade pode ser considerada satisfatória, uma vez que o tempo de arrecadação foi de aproximadamente um mês e se firmou parceria de início apenas com três escolas do município.

Este resultado realça a importância da realização das palestras nas escolas, em que a comunidade escolar se envolveu por inteiro na ação, não só nas coletas das pilhas, mas também na conscientização de não descartá-las inadequadamente, ou seja, engajaram-se em uma ação na perspectiva da mudança ambiental a partir do compromisso social da coleta seletiva (Layrargues, 2002; Layrargues e Lima, 2011; Layrargues, 2006).

Ao abraçar esta causa, os envolvidos também praticaram os pressupostos sobre Educação Ambiental (EA) descrita no artigo primeiro da Política Nacional de Educação Ambiental, segundo o qual o indivíduo e a coletividade constroem valores sociais, conhecimentos, habilidades, atitudes e competências voltadas para a conservação do meio ambiente (Brasil, 2015).¹⁰

Além disso, a busca em prover um local de coleta seletiva de pilhas na cidade de Gurupi dentro das escolas reforça a ideia de EA com o compromisso social. Isso porque “propicia o desenvolvimento de uma consciência ecológica no educando, contextualizando-o a enfrentar também a padronização cultural, a degradação da natureza e a apatia política” (Layrargues, 2009) da gestão da cidade.

3.2. Da obtenção dos produtos sintetizados

3.2.1. Produtos de zinco

Na primeira etapa da síntese obteve-se um sólido branco granuloso, apresentando alta aderência em vidrarias, o que evidencia um produto com propriedades higroscópicas e com uma massa total de 34,0061 g. Trata-se do hidróxido de zinco, o qual a reação de síntese pode ser representada pela seguinte equação (Equação 1):

O precipitado obtido pode ser facilmente separado da solução mãe por meio de processo filtração, sendo a lavagem com água destilada utilizada para remover algumas impurezas durante a precipitação. Tais características indicam que as condições experimentais adotadas na síntese são adequadas para o desenvolvimento da precipitação de íons Zn^{2+} com os íons hidroxílicos. No entanto, devido à higroscopicidade apresentada pelo produto, o tempo de secagem do hidróxido é um pouco elevado.

O produto obtido no processo de cristalização da solução de zinco em ácido clorídrico foi um sólido cristalino branco com 0,9361 g de massa. O processo de evaporação provocado pelo aquecimento em placa aquecedora permitiu uma drástica redução do volume inicial da solução, fazendo com que o cloreto de zinco se cristalizasse no fundo do recipiente com auxílio de um banho de gelo.

O processo de resfriamento favorece a formação de cristais maiores, buscando diminuir as impurezas presentes no produto. A equação da reação (Equação 2) a seguir identifica o processo químico ocorrido:

Já o sólido amarelado obtido a partir do tratamento térmico do hidróxido de zinco é resultado da decomposição térmica a altas temperaturas, o que gerou 2,4895 g de óxido de zinco, apresentado pela equação abaixo (Equação 3).

A caracterização dos três produtos precursores do zinco impuro das pilhas, no intuito de identificar a fórmula química de cada um, foi feita por análise térmica – para identificar as perdas de massas e a identidade térmica de cada processo – e por difração de raios-X. A Figura 1 apresenta as curvas de decomposição TG/DTA dos três produtos de zinco sintetizados.

A partir da análise da curva TG/DTA para o hidróxido de zinco foi possível identificar a fórmula mínima do produto como sendo $\text{Zn(OH)}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ com pureza de 91,02 %. Observa-se que Figura 1a apresenta três perdas de massa, sendo as duas primeiras perdas, que se iniciam em 35 °C e perduram até 177,27 °C

correspondentes ao processo de desidratação de uma molécula e meia de água (evento endotérmico) ligada superficialmente na estrutura do hidróxido de zinco. A terceira perda de massa, referente à água de constituição (evento endotérmico), se inicia em 400 °C e se estende até 513,6°C. O resíduo gerado foi identificado como óxido de zinco impuro. Estes processos térmicos podem ser representados pelas Equações 4 e 5.

Da análise da curva de TG/DTA apresentado na Figura 1b (óxido de zinco), pode-se observar que se trata de um composto estável termicamente, característica de óxidos metálicos, havendo apenas uma perda de 1,118% da massa inicial. Esta perda pode estar relacionada ou a pequena quantidade de água absorvida pelo composto da atmosfera ou a presença de impurezas no produto (pureza de ~98,88%).

Por meio das curvas TG/DTA do cloreto de zinco (Figura 1c), identificou-se a fórmula mínima como sendo $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, observando-se duas perdas de massa. A primeira perda, que se inicia em 35 °C e termina em 318,18 °C, corresponde um processo de desidratação de três moléculas de água (evento endotérmico) ligada superficialmente na estrutura do ZnCl_2 . A proposta de estrutura de $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ é condizente com os resultados descritos por Yamaguchi, Hayashi e Ohtaki (1989) em relação as espécies hidratadas do ZnCl_2 .

A segunda perda de massa é referente à perda de uma molécula de água seguida de uma de cloro gasoso (evento endotérmico), que se inicia em 431,82 °C e se estende até 581,82 °C. Estas reações podem ser visualizadas através das Equações 6 e 7.

A fim de confirmar o resultado obtido por TG/DTA, um padrão de cloreto de zinco ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, marca Synth) foi comparado com o produto sintetizado e apresentado na Figura 1d. Pode-se observar uma diferença de 6,14% entre

o valor calculado e o experimental na segunda perda de massa, a qual pode ser explicada por dois fatores: impurezas presentes no composto sintetizado, evidenciado pelos patamares não constantes durante as perdas de massa na curva TG; e alta volatilidade do cloreto de zinco, que se volatiliza a 756 °C¹³, provocando uma diferença considerável entre a massa inicial e final.

Por outro lado, as semelhanças entre o padrão e o composto sintetizado indicam que este realmente se trata do cloreto de zinco, ambos apresentando similaridade entre as duas perdas de massa e o patamar do resíduo formado. O fato de que a curva TG do padrão apresenta os patamares das perdas bem definidos enquanto no produto sintetizado as perdas não são bem definidas pode estar relacionado a presença de impurezas.

Os difratogramas de raios-X dos produtos sintetizados de hidróxido de zinco, óxido de zinco e cloreto de zinco estão ilustrados na Figura 2.

Da análise do difratograma da Figura 2a observa-se que os picos de difração apresentam semelhanças com os picos de difração do padrão de Zn(OH)₂, identificados pelos espaçamentos d (hkl): (101), (103), (220), (105), (312), (215), (107), (332), (226), (008), (316), (118), (512), (336), (532), (613) e (630). Tais resultados indicam uma estrutura cristalina tetragonal para o Zn(OH)₂ sintetizado, de acordo com os resultados de Clark (1984).

Os picos bem estreitos e definidos indicam boa cristalinidade do produto, porém, como o composto sintetizado é hidratado e apresenta algumas impurezas, há a formação de picos adicionais no difratograma, influenciando na sua qualidade.

Através da análise por DRX da Figura 2b verificou-se a formação da fase hexagonal de ZnO do tipo wurtzita (Gusatti et al., 2011). Os picos de difração referentes aos espaçamentos d (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) e (202) são condizentes para esse tipo de estrutura cristalina, de acordo com o padrão ICSD Collection Code: 29272 (ICSD, 2007).

Os picos também são bem estreitos, o que indica um produto sintetizado de alta cristalinidade. Além disso, a ausência de picos adicionais indica que o ZnO sintetizado possui alta pureza. Assim, tais resultados apontam para uma boa alternativa de síntese do ZnO a partir

do tratamento térmico do Zn(OH)₂ e corroboram com o trabalho de Sabine e Hogg (1969).

Ao analisar-se o difratograma da Figura 2c, encontram-se alguns picos de difração semelhantes ao padrão de ZnCl₂, podendo ser citados (110), (020), (120), (200), (121), (202), (212), (311), (213), (042), (412), (251) e (153), comparando-os com padrão estabelecido por ICSD Collection Code: 2459 (ICSD, 2007). Quanto a estrutura cristalina, é possível prever que o ZnCl₂ sintetizado apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica (Yakel e Brynestad, 1978), havendo uma desorganização cristalina no composto, proveniente de material amorfo presente. Além disso, podem-se notar alguns picos adicionais, possivelmente relacionados a impurezas contidas no composto.

3.2.2. Produtos de manganês

A mistura de pasta eletrolítica com hidróxido de sódio submetida ao tratamento térmico resultou em um sólido preto com cristais azul-esverdeado nas laterais do cadinho, podendo ser facilmente solubilizado em água destilada, dando origem a uma solução límpida, de coloração verde e pH igual 12,16. Este sólido é o produto da reação entre o hidróxido de sódio e o óxido de manganês presente na pasta eletrolítica (Equação 8) na presença de oxigênio. Os íons manganatos são responsáveis pela coloração esverdeada e são estáveis em solução aquosa de pH altamente básico.¹

Com a adição do agente redutor metabissulfito de sódio, observou-se rapidamente o surgimento de uma coloração marrom terroso que, quando deixada em repouso, tornou-se límpida e transparente, com a deposição do sólido no fundo do recipiente. Este sólido é o produto da reação entre o agente redutor e o sal formado anteriormente – manganato de sódio, que levou à precipitação de hidróxido de manganês (Equação 9), que na presença de oxigênio e luz passa para a forma óxido de manganês hidratado (Equação 10). A separação do sólido do sobrenadante é facilmente obtida por filtração comum.

O óxido de manganês hidratado (massa total 29,84g), quando submetido ao tratamento térmico, perde moléculas de água, levando à formação de um óxido de manganês mais estável (Mn_2O_3 - 24,82g) na forma de um sólido preto (Equação 11). Todo esse processo apresenta cerca de 80% de rendimento na recuperação de dióxido de manganês.

Ao se analisar o óxido de manganês hidratado termicamente (TG/DTA), podem ser observadas transformações que condizem com as equações das reações descritas em 11. Por exemplo, pode ser observada uma perda mássica de 14,5 % com temperatura de pico no sinal do DSC de 135,7 °C (Figura 3a). Perdas de massa em alta porcentagem (acima de 10%) em temperatura próxima a 100°C podem ser associadas à perda de água de hidratação e/ou substâncias voláteis. Neste caso, ocorreu um processo de desidratação de acordo com a equação 12.

Posteriormente, a amostra sofre uma perda mássica de 7,87 %, com duas temperaturas de pico de 549,1 e 769,4 °C. Esta perda é referente a duas transformações que acontecem simultaneamente, de acordo com as equações 13 e 14.

Na temperatura de 1236,6 °C a amostra sofre a última perda de massa que é possível visualizar nesta programação, com um valor de 1,71 %. Esta perda corresponde a liberação de oxigênio durante a conversão de óxido de manganês III para óxido de manganês II-III. Resultado similar também foi apresentado por Figueira e equipe (2008), que observou uma perda de 1,70% de massa referente à equação da reação 15.

Para análises da amostra de óxido de manganês III (sólido preto resultante do tratamento térmico em mufla do óxido de manganês hidratado) foi, primeiramente, observada uma perda mássica de 1,24 % com temperatura de pico no sinal do DSC de 121,5 °C (Figura 3b). Essa perda a baixa temperatura decorre da presença de algumas impurezas, que foram liberadas com o aquecimento. Posteriormente, a amostra sofre mais duas perdas mássicas de 2,72 e 1,93 %, com suas temperaturas de picos de 644,2 e 1238,1 °C. Estas perdas são referentes a perda de oxigênio durante a conversão de óxido de manganês III para óxido de manganês II-III, de acordo com a equação 15.

A partir dos resultados da caracterização por análise térmica é possível identificar a fórmula mínima do produto anterior ao tratamento térmico com sendo $\text{MnOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do produto posterior ao tratamento térmico como sendo Mn_2O_3 , este último apresentando 97,28% de pureza.

3.2. Da elaboração do guia operacional padrão para reciclagem de pilhas

Assumindo que a mudança social na EA perpassa pelo compromisso com a responsabilidade social, Layrargues (2009) aponta que é necessário uma reelaboração conceitual das estratégias de ação das práticas pedagógicas da EA. Nesta pesquisa apresentamos uma proposta de trabalhar a reelaboração conceitual em um ciclo contínuo, refletindo a mudança ambiental por meio da mudança social no tema reciclagem de pilhas, envolvendo a comunidade escolar e seus respectivos familiares e a comunidade acadêmica da cidade de Gurupi. Essa proposta de educação ambiental se encaixa na vertente crítica da EA, que tem como principal diferencial da corrente hegemônica da vertente conservadora a mudança social provocada pela sensibilização da problemática que se quer estudar (Dias e Bomfim, 2013).

Começamos com a ação de conscientizar e mobilizar os estudantes e professores das escolas da rede básica de ensino na cidade de Gurupi, sobre a problemática do descarte adequado das pilhas usadas, alertando sobre a falta de companhias de coleta na cidade. As palestras realizadas incentivaram a ação de coleta seletiva das pilhas, ressaltando os prejuízos causados ao meio ambiente quando

descartadas em lixo comum. A coleta seletiva foi o primeiro passo da inserção das escolas na participação direta da reciclagem e tentar, provisoriamente, criar uma estratégia de coleta seletiva devido à falta de pontos de coleta na cidade e região. A arrecadação de 291 pilhas apenas em um mês é um número considerável para um início de um projeto, porém, longe de ser suficiente para solucionar o problema.

O ciclo teve continuidade com as metodologias de sínteses, com a finalidade de produzir compostos de zinco e manganês a partir do material separado das pilhas: hidróxido de zinco, óxido de zinco, cloreto de zinco, e óxido de manganês, caracterizados por análise térmica e difração de raios-X.

A fim de promover uma maior visão do projeto aos estudantes das escolas participantes, foi promovido um retorno às escolas para a realização de atividades experimentais com os compostos sintetizados e caracterizados. Esse retorno vem a ressaltar a mudança ambiental com o compromisso social, pois se articulou discussões da relação entre o ser humano e a natureza, propiciando o desenvolvimento de uma consciência ambiental nos estudantes. A própria coordenadora de uma das escolas apontou que “Os alunos sabem da importância de não descartar (as pilhas) em qualquer lugar e de qualquer forma [...]”. Em outro momento, ela ressaltou que “Já está impregnado neles a importância de cuidar do meio ambiente [...] então eles tiveram vontade de saber o que foi feito [...]. Eu acho que é uma experiência boa, que é válida [...]”. Por fim, a coordenadora destacou que “A gente vê que os meninos têm certa consciência ambiental e acho que é um projeto que vem a somar”.

Mediante as próprias palavras da coordenadora, nota-se que tanto os estudantes como a escola enxergam a necessidade de ações que busquem a transformação social por meio da mudança ambiental. É justamente nesses aspectos que foi pertinente o retorno à escola, com atividades experimentais que demonstrem o que foi feito com a reciclagem das pilhas, além de propiciar mais uma atividade de aprendizagem.

De acordo com os próprios estudantes que participaram da atividade experimental, a maioria julgou a “participação pessoal e a participação da escola no projeto como importante e necessária, pois ensina a importância de reciclar as pilhas, de

conscientizar e preservar o meio ambiente” destacou um dos estudantes que participaram. A maioria dos estudantes também relata que participariam de outros projetos que visassem a mudança ambiental por meio da mudança social, pois “acharam interessante, legal, importante, divertido e necessário para a conservação do meio ambiente”.

No entanto, o projeto não acaba aí. A elaboração do guia procedimental para recuperação dos componentes de pilhas usadas permite que a comunidade acadêmica do Campus de Gurupi da Universidade Federal do Tocantins esteja envolvida diretamente na ação de tratamento de resíduos, tendo como consequência uma conscientização acerca da importância de não descartar dispositivos eletrônicos como pilhas e baterias inadequadamente, engajando assim uma ação na perspectiva da mudança ambiental a partir do compromisso social da coleta seletiva (Layrargues, 2002; Layrargues e Lima, 2011; Layrargues, 2006).

A participação da comunidade gurupiense continuará nesse projeto envolvendo a ação de depositar as pilhas usadas presentes em suas casas e trabalhos nos coletores criados e disponibilizados em escolas de ensino básico do município e também no campus universitário de Gurupi (Silva, 2015). A ideia de uma EA com compromisso social é promover a práxis do indivíduo que deposita a pilha no coletor e de que este material terá uma destinação final adequada, seja pelo tratamento realizado por estagiários no Laboratório de Química, ou pelo envio desses dispositivos para demais empresas (Layrargues e Lima, 2011; Layrargues e Lima, 2014). Para tal, pilhas serão coletadas na cidade de Gurupi e tratadas no Laboratório de Química da Universidade Federal de Gurupi, de acordo com o guia procedimental elaborado nesta pesquisa, apresentado no quadro 1.

CONCLUSÕES:

O projeto “POR QUE RECICLAR AS PILHAS?” possibilitou trazer à tona um dos principais pressupostos da Educação Ambiental (EA) Crítica: o compromisso socioambiental da comunidade.

Isso porque durante o projeto foi possível trabalhar em conjunto em prol do problema do descarte inadequado das pilhas usadas e

promover a práxis dos sujeitos participantes. Assim, a escola, juntamente com a sua direção e corpo docente abriram espaço para o desenvolvimento de atividades de conscientização e pontos de coleta a partir do coletor construído. Os estudantes fizeram seu papel em recolher suas pilhas e dos seus vizinhos para trazer para a escola. A universidade entrou com o conhecimento científico sobre a reciclagem, transformando seus componentes em outros produtos menos tóxicos ao mesmo ambiente e de fácil armazenamento.

Acredita-se que a elaboração do guia procedimental seja relevante para a continuidade das ações, uma vez que fornece orientações e procedimentos adequados para o processo de separação e reciclagem dos principais componentes químicos das pilhas comerciais.

AGRADECIMENTOS:

À UFT, às escolas participantes, ao CNPq pelo auxílio financeiro, à Netzsch do Brasil, ao Instituto de Materiais Cerâmicos da Universidade de Caxias do Sul e ao Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo (UNESP), campus de Bauru e Araraquara pelas análises de caracterização.

REFERÊNCIAS:

1. Afonso, J.C., Barandas, A.P.M.G., Silva, G.A.P., Fonseca, S.G. *Quím. Nova*, **2003**, 26, 573.
2. Rodrigues, M. A.; Silva, A. G.; Souza, D. A.; Filho, H. A. R.; Varao, L. H. R.; *Resumos do 15o Encontro Nacional de Ensino de Química*, Brasília, Brasil, 2010.
3. Silva, B. O.; Camara, S. C.; Afonso, J. C.; Neumann, R., Neto, A.A. *Quim. Nova*, **2011**, 34, 812.
4. <http://www.mma.gov.br>, acessada em junho 2015.
5. Macedo, M.I.F., Trindade, R.B.E., Soares, P.S.M.; *Resumos do 19o Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, Recife, Brasil, 2002.
6. <http://www.gurupi.to.gov.br>, acessada em julho 2015.
7. Layrargues, P.P.; *Resumos do 1o Encontro da Associação Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade*, Indaiatuba, Brasil, 2002.
8. Layrargues, P.P.; Lima, G.F.C.; *Resumos do 6o Encontro "Pesquisa em Educação Ambiental"*, Ribeirão Preto, Brasil, 2011.
9. Layrargues, P.P. Em *Pensamento complexo, dialética e educação ambiental*; Loureiro, C.F.B.; Layrargues, P.P.; Castro, R.C.; orgs.; Cortez: São Paulo, 2006, cap. 4.
10. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9795.htm, acessada em junho 2015.
11. Layrargues, P. P. Em *Repensar a educação ambiental: um olhar crítico*; Loureiro, B. F. C.; Layrargues, P. P.; Castro, S. R.; Cortez: São Paulo, 2009, cap. 1.
12. Yamaguchi, T., Hayashi, S., Ohtaki, H., J. *Phys. Chem*, **1989**, 93, 2620.
13. Wells, A. F.; *Structural Inorganic Chemistry*; Clarendon Press: Oxford, 1984.
14. Clark, M.A., Fejer, E.E., Couper, A.G., Jones, G.C. *Mineral. Mag*, **1984**, 48, 267.
15. Gusatti, M.; Barroso, G. S.; Campos, C. E. M.; Souza, D. A. R.; Rosario, J. A.; Lima, R. B.; Milioli, C. C.; Silva, L. A.; Riella, H. G.; Kuhnen, N. C.; *Mat. Res*, **2011**, 14, 264.
16. Sabine, M. T.; Hogg, S.; *Acta Crystallogr.* 1969, 25, 2254.
17. Yakel, L.H., Brynestad, J. *Inorg. Chem*, **1978**, 17, 3294.
18. Figueira, B.A.M., Angelica, R.S., Scheller, T. *Cerâmica*, **2008**, 54, 193.
19. Dias, B. C.; Bomfim, A. M.; Em *9o Encontro Nacional de Pesquisa em Educação em Ciências*, Águas de Lindóia, Brasil, 2013.
20. Silva, R. P.; *Monografia*, Universidade Federal do Tocantins, Brasil, 2015.
21. Layrargues, P.P., Lima, G.F.C. *Amb. & Soc*, **2014**, 17, 23.

Figura 1. Curvas de TG/DTA obtida em razão de aquecimento de $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (vazão de 100 mL min^{-1}), utilizando suporte de amostra aberto de α -alumina, para os compostos de zinco sintetizados: a) hidróxido de zinco; b) óxido de zinco; c) cloreto de zinco; d) Comparação entre uma amostra padrão de cloreto de zinco (vermelho) e a amostra sintetizada (azul)

Figura 2. Difractogramas de raios-X dos compostos de zinco sintetizados: a) $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; b) ZnO ; c) $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Figura 3. Curva TG/DTA obtida em atmosfera oxidante de ar com vazão de 50 mL min⁻¹, utilizando cadinho de platina com tampa e washer

Abertura das pilhas

O procedimento deve ser realizado em capela de exaustão utilizando jaleco e luvas de borracha para proteção individual. Usar como suporte a Figura 1.1.

1. Separar as pilhas alcalinas das pilhas de Zn/MnO₂, contar e pesar as pilhas em balança analítica.
2. Retirar o plástico que envolve a pilha com o auxílio de um estilete, removendo a tampa de contato e o anel de vedação com o auxílio de um alicate;
3. Retirar o cilindro de grafite com o auxílio de um alicate e separar o papel da pasta eletrolítica.
4. Pesar todos os componentes separadamente e armazená-los em containers de plástico ou papel.

Figura 1.1. Procedimento para abertura de pilhas do tipo Leclanché (Zn/MnO₂)

Observação sobre o processo: O procedimento pode variar de pilhas alcalinas para pilhas comuns, porém usam-se geralmente as mesmas técnicas.

Recuperação de zinco

1. Pesar em balança analítica a massa de zinco oriundo das pilhas que será usado no processo;
 2. Solubilizar a massa de zinco pesada em ácido clorídrico concentrado (37%) em uma proporção de 0,2g de zinco/mL de ácido;
 3. Gotejar hidróxido de sódio 0,5 mol/L com auxílio de uma bureta na solução zinco/HCl até precipitação total (pH próximo a 8 – esse valor não deve ser ultrapassado) mantendo a solução em constante agitação (agitador magnético).
 4. Filtrar o precipitado obtido em papel filtro e lavá-lo com pequenas quantidades de água destilada por cinco vezes;
 5. Secar o precipitado em estufa a 50 °C e pesar em balança analítica.
- Se houver interesse na produção de óxido de zinco, continuar com as etapas 6 e 7.*
6. Transferir o hidróxido de zinco para um cadinho e submetê-lo a tratamento térmico em mufla até a temperatura de 1200 °C, permanecendo por 1h;
 7. Deixar o produto esfriar naturalmente, pesá-lo e armazená-lo em frasco de plástico.

Recuperação de óxidos de manganês

Antes que este procedimento seja iniciado, é importante assegurar que o responsável terá disponibilidade de dedicar-se ao processo por ao menos dois dias consecutivos, uma vez que o mesmo deve ser realizado sem longos intervalos.

1. Pesar em balança analítica a massa de pasta eletrolítica oriunda das pilhas na proporção de um grama de pasta eletrolítica para 1,6 g de hidróxido de sódio.
2. Misturar a pasta eletrolítica e o hidróxido de sódio pesados em um cadinho e submeter a mistura a um tratamento térmico em mufla até a temperatura de 600°C por 5h, deixando o produto esfriar por aproximadamente 15 h.
3. Solubilizar o sólido ainda morno em água destilada até máxima dissolução, procurando usar o menor volume de água possível e filtrar a solução em papel filtro para retirada de sólidos insolúveis.
4. Adicionar no sobrenadante, gota a gota, metabissulfito de sódio (Na₂S₂O₅ - 0,1 mol/L) até uma mudança completa de coloração. Deixar a solução em repouso por aproximadamente meia hora e filtrar em papel filtro.
5. Lavar o sólido obtido por cinco vezes com pequenos volumes de água destilada, repetindo o processo até precipitação total. Neutralizar o sobrenadante com ácido clorídrico e descartar na pia.
6. Secar o sólido obtido em estufa por 70 °C e pesar o sólido obtido em balança analítica.
7. Submeter a massa total do sólido a tratamento térmico em mufla até a temperatura de 900°C, por 4h, deixando o produto esfriar naturalmente. Pesar o produto e armazenar em frasco de plástico.

Quadro 1. Guia Operacional elaborado a partir de toda a pesquisa.