

PATRÍCIA DE ALMEIDA ROCHA

**DEGRADAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS
CATALISADA POR MATERIAIS CATÓDICOS
RECICLADOS DE BATERIAS DE CELULAR**

Sete Lagoas

Programa de Pós-Graduação Multicêntrica em Química – UFSJ

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
Departamento de Ciências Naturais
Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74 –
Fábricas, São João del-Rei - MG CEP 36301-160
Secretaria: Sala A – 2.17 Tel.: (32) 3371-2472
e-mail: ppgmq@ufs.edu.br



**PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO
MULTICÊNTRICO
EM QUÍMICA
DE MINAS GERAIS**

PATRÍCIA DE ALMEIDA ROCHA

**DEGRADAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS CATALISADA
POR MATERIAIS CATÓDICOS RECICLADOS DE BATERIAS DE
CELULAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais da Universidade Federal de São João Del Rei, como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Química.

Orientador: Hosane Aparecida Tarôco

Co-orientador: Eric Marsalha Garcia

Sete Lagoas

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-
REI
Departamento de Ciências Naturais
Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74 –
Fábricas, São João del-Rei - MG CEP 36301-160
Secretaria: Sala A-2.17 Tel.: (32) 3379-2472
E-mail: ppgmq@ufsj.edu.br



**PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO
MULTICÊNTRICO
EM QUÍMICA
DE MINAS GERAIS**

São João del-Rei, 14 de Fevereiro de 2017.

A Dissertação “**Degradação de moléculas orgânicas catalisada por materiais catódicos reciclados de baterias de celular**”, elaborada por **Patrícia de Almeida Rocha** e aprovada por todos os membros da Banca Examinadora, foi aceita pelo Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, da Universidade Federal de São João del-Rei como requisito parcial à obtenção do título de

MESTRE EM QUÍMICA

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dra. Hosane Aparecida Tarôco - (UFSJ)
Orientador

Prof. Dr. Antônio de Pádua Lima Fernandes – (Faculdade Pitágoras/BH)

Prof. Dr. Júlio Onésio Ferreira Melo – (UFSJ)

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha mãe, Elizabeth, por seus ensinamentos, cuidados, carinho, por sua companhia e por ser o meu grande exemplo de mulher.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por guiar, iluminar e conduzir todos os meus caminhos e escolhas.

À minha mãe Elizabeth por todo amor, carinho, dedicação, apoio, incentivo e paciência demonstrados em toda a minha vida.

À amiga Quele pelo apoio e contribuição.

Ao amigo Moisés, pelo apoio em toda a minha trajetória acadêmica.

À professora Dra. Hosane Taroco pela orientação, disponibilidade, colaboração e paciência.

Ao professor Dr. Eric Marsalha pela co-orientação, disponibilidade e esclarecimentos.

Aos professores Dr. Amauri G. de Souza e Dr. Júlio Onésio F. Melo pela participação na banca examinadora de qualificação e pelas valiosas sugestões que contribuíram para esta dissertação.

Ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

EPÍGRAFE

A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.

Arthur Schopenhauer

RESUMO

O tratamento de efluentes gerados pelas indústrias tem se tornado um grande desafio tecnológico, já que, na maioria das vezes, processos convencionais de tratamento não são capazes de remover os poluentes orgânicos de forma eficiente. Neste caso, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem merecido grande destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos. Os POAs são processos baseados na geração de radicais altamente oxidantes e não seletivos, como o radical $\text{OH}\cdot$, capazes de promover a mineralização de inúmeros poluentes orgânicos de forma rápida a baixo custo. O processo Tipo Fenton utilizando catalisadores de metais não ferrosos é um dos diversos métodos utilizados para a obtenção do radical $\text{OH}\cdot$. Neste caso, podem ser utilizados catalisadores óxidos de Co, Mn ou Ni, que são materiais facilmente encontrados nos catodos das baterias de íon lítio. No presente trabalho, foram realizados testes de degradação do corante têxtil azul de metileno (AM) utilizando como catalisadores os materiais catódicos reciclados a partir das baterias de íon lítio exauridas. Foram utilizadas baterias de diferentes fabricantes: China, Vietnã e Brasil e foram variados alguns parâmetros (concentração do catalisador, concentração de H_2O_2 , pH e adição de NaHCO_3) nestes testes. O catalisador que apresentou maior atividade catalítica foi o obtido da bateria do Brasil o qual é constituído predominantemente por Co_3O_4 e $\text{Co}(\text{OH})_2$. A condição em que houve maior descoloração do corante foi com 30 mg de catalisador, 3 mL H_2O_2 , 30 mg NaHCO_3 em pH 3. Nestas condições houve uma descoloração de 100 % em aproximadamente 80 min. Já os testes de ecotoxicidade com as *Artemias Salinas* mostraram que a formação de possíveis intermediários na degradação do corante não apresentou toxicidade acentuada. Assim, este trabalho possui um forte apelo ambiental e econômico, pois visou à obtenção e à utilização de catalisadores reciclados a partir das baterias de íon lítio exauridas, para promover a degradação do corante AM através dos POAs. Isso mostra que o material reciclado é promissor no tratamento de efluentes gerados pelas indústrias têxteis a baixo custo.

Palavras-chave: POAs, Baterias de Íon Lítio, Reciclagem, Azul de Metileno.

ABSTRACT

The treatment of effluents generated by the industries has become a great technological challenge, since in most cases, conventional treatment processes are not able to remove organic pollutants efficiently. In this case, the Advanced Oxidative Processes (AOPs) have deserved great prominence due to its high efficiency in the degradation of many organic compounds. The AOPs are processes based on generation of highly oxidizing radicals and nonselective, as the radical $\text{OH}\cdot$, able to promote the mineralization of numerous organic pollutants quickly and at a low cost. The Fenton Type process using non-ferrous metals catalysts is one of several methods used to achieve the radical $\text{OH}\cdot$. In this case, materials such as catalysts of Co, Mn or Ni oxides can be used in the process. These materials can also be found in the cathode of lithium ion batteries. Batteries from different manufacturers were used: China, Vietnam and Campinas and different parameters were varied (catalyst concentration, H_2O_2 concentration, pH and addition of NaHCO_3) in these tests. The condition in which there was greater discoloration of the dye was with 30 mg of catalyst, 3mL H_2O_2 , 30mg NaHCO_3 at pH 3. In these conditions there was a discoloration of 100% in about 80 min. The toxicity tests with *Artemias Salinas* showed that the formation of possible intermediates in the degradation of the dye did not show marked toxicity. Thus, this work has a strong environmental and economic appeal, because it aims at obtaining and utilizing recycled catalytic from exhausted the lithium ion batteries to promote the degradation of the MB dye through the AOPs. This shows that the recycled material is promising in the treatment of effluents generated by the textile industries at low cost.

Keywords: AOPs, Lithium ion Batteries, Recycling, Methylene Blue.

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS - Espectrometria de Absorção Atômica

AM – Azul de metileno

BV - Banda de valência

BC - Banda de condução

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

DTA - Análise térmica Diferencial

DRX – Difração de Raios X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho Com Transformada de Fourier

H - Hidróxido

HV - Radiação ultravioleta

GO - Óxido de grafeno

MWCNT - Nanotubos de carbono de paredes múltiplas

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NE - Não especificado

O – Óxido

pH – Potencial hidrogeniônico

POAs – Processos Oxidativos Avançados

PVDF - Polivinilidenodifluoreto

UA - Unidade arbitrária

US - Ultrasonificação

ROS - Espécies reativas de oxigênio

SBA - Amorfo Santa Bárbara

TGA - Análise termogravimétrica

))) - Radiação ultrassônica

ΔG - Energia de Gibbs

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3. 1 Estrutura da molécula azul de metileno..... | 5 |
| Figura 3. 2 Evolução da venda de baterias de íon lítio no mercado..... | 15 |
| Figura 3. 3 Evolução da quantidade de celulares no mundo | 16 |
| Figura 3. 4 Foto do (a) catodo, (b) anodo e (c) separador exauridos da bateria de celular..... | 16 |
| Figura 3. 5 Composição química da bateria de celular da marca Samsung exaurida..... | 17 |
| Figura 3. 6 Funcionamento de uma bateria de íon lítio. | 18 |
| Figura 3. 7 Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV..... | 21 |
| Figura 3. 8 Arranjo Experimental para Feixes de Raios X..... | 22 |
| Figura 3. 9 Esquema de um interferômetro de Michelson..... | 24 |
| Figura 3. 10 Diagrama de um equipamento para análise termogravimétrica.. | 26 |
| Figura 3. 11 Esquema genérico para DTA e DSC. a) DTA; b) DSC com fluxo de calor; c) DSC com compensação de potência..... | 26 |
| Figura 3. 12 Diagrama de um Espectrômetro de Absorção Atômica..... | 28 |
| Figura 3. 13 Foto Artemia salina..... | 30 |
| | |
| Figura 4. 1 Foto dos constituintes de uma bateria após o desmantelamento..... | 32 |
| Figura 4. 2 Fluxograma de obtenção das soluções dos hidróxidos a partir das pilhas íon-Li..... | 33 |
| Figura 4. 3 Fluxograma dos pós de hidróxidos e óxidos obtidos a partir das baterias exauridas | 34 |
| | |
| Figura 5. 1 Micrografias eletrônicas de varredura e composição via EDS das amostras dos hidróxidos Reciclados (a) 1-H, (b) 2-H (c) 3-H | 39 |
| Figura 5. 2 Difratoograma de raios X do pó 1-H..... | 41 |
| Figura 5. 3 Difratoograma de raios X do pó 2-H..... | 41 |
| Figura 5. 4 Difratoograma de raios X do pó 3-H..... | 42 |
| Figura 5. 5 Espectros de Infravermelho para o $Mn(OH)_2$ e $Co(OH)_2$ | 43 |
| Figura 5. 6 Análise termogravimétrica do pó 1-H. | 44 |
| Figura 5. 7 Análise termogravimétrica do pó 2-H. | 46 |

| | |
|---|----|
| Figura 5. 8 Análise termogravimétrica do pó 3-H. | 48 |
| Figura 5. 9 Descoloração do AM para 50 mg de cada catalisador, 50 mL AM 9 ppm, 3 mL de H ₂ O ₂ , pH 7..... | 49 |
| Figura 5. 10 Descoloração do AM para diferentes concentrações do catalisador 3-H, 50 mL AM 9 ppm, 3 mL H ₂ O ₂ , pH 7. | 51 |
| Figura 5. 11 Descoloração do AM para diferentes concentrações de H ₂ O ₂ , 50mL AM 9 ppm, 50mg do catalisador 3-H em pH 7..... | 52 |
| Figura 5. 12 Descoloração do AM em pH 3 e 10 para 50 mg de 3-H, 50 mL AM 9 ppm, 3 mL H ₂ O ₂ | 53 |
| Figura 5. 13 Descoloração do AM em diferentes concentrações de NaHCO ₃ em pH 3 e 10, 50 mL AM 9 ppm, 3 mL H ₂ O ₂ , 50 mg do catalisador 3-H..... | 54 |
| Figura 5. 14 Descoloração do AM para 50 mg dos catalisadores 1-O, 2-O e 3-O, 50 mL AM 9 ppm, 3 mL H ₂ O ₂ , pH 7..... | 56 |
| Figura 5. 15 Descoloração do AM para diferentes concentrações do catalisador 3-O, 50 mL AM 9 ppm, 3 mL H ₂ O ₂ , pH neutro..... | 57 |
| Figura 5. 16 Descoloração do AM para diferentes concentrações de H ₂ O ₂ para 50 mg do catalisador 3-O, 50 mL AM 9 ppm, pH 7. | 58 |
| Figura 5. 17 Descoloração do AM em diferentes valores de pH para 50 mg de Oca, 50mL AM 9ppm, 3mL H ₂ O ₂ | 59 |
| Figura 5. 18 Descoloração do AM em diferentes concentrações de NaHCO ₃ em pH 3 e 10, 50 mL AM 9 ppm, 3mL H ₂ O ₂ , 50 mg catalisador. | 60 |
| Figura 5. 19 Taxa de mortalidade das Artemias após 24 e 48 h de ensaio em diferentes diluições para o para o 1-H. | 64 |
| Figura 5. 20 Taxa de mortalidade das Artemias após 24 e 48 h de ensaio em diferentes diluições para o para o 2-H | 65 |
| Figura 5. 21 Taxa de mortalidade das Artemias após 24 e 48 h de ensaio em diferentes diluições para o para o 3-H | 66 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 3. 1 Potencial padrão de redução de alguns agentes oxidantes..... | 7 |
| Tabela 3. 2 Sistemas típicos de POA's..... | 8 |
| Tabela 3. 3 Processos de Oxidação Avançados Tipo Fenton..... | 10 |
| Tabela 3.4 Espécies reativas de oxigênio (ROS) produzidas em sistema óxido de manganês/H ₂ O ₂ | 12 |
| Tabela 3.5 Radicais gerados na degradação de poluentes orgânicos por catalisadores de cobalto..... | 13 |
| Tabela 3. 6 Condições experimentais para degradação de corantes orgânicos de acordo com a literatura..... | 14 |
| Tabela 3. 7 Técnicas da Análise térmica, propriedades físicas e utilização. | 25 |
| Tabela 5. 1 Concentração de alguns metais presentes nas soluções, após degradação do AM, utilizando 3-O, obtidas por Espectroscopia de Absorção Atômica.. | 61 |
| Tabela 5. 2 Catalisadores reciclados e melhores condições experimentais para degradação do AM..... | 62 |
| Tabela 5. 3 Porcentagem de degradação do AM em função dos parâmetros para os catalisadores 3-H (Co(OH) ₂) e 3-O (Co ₃ O ₄).. | 62 |
| Tabela 5. 4 Quantidade de Artemias mortas nas respectivas diluições seriadas de cada solução remanescente..... | 13 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 OBJETIVOS | 3 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 3 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 3 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 3.1 CORANTES TÊXTEIS | 4 |
| 3.1.1 Azul de Metileno | 5 |
| 3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E CATALISADORES | 6 |
| 3.2.1 Catalisadores à Base de Cobalto e Manganês | 11 |
| 3.3 BATERIAS DE ÍON LÍTIO: PRODUÇÃO, CONSUMO E LEGISLAÇÃO | 15 |
| 3.3.1 Componentes e Funcionamento das Baterias de Íon Lítio | 16 |
| 3.4 PROCESSOS DE RECICLAGEM DAS BATERIAS ÍON LÍTIO | 18 |
| 3.5 TÉCNICAS UTILIZADAS | 19 |
| 3.5.1 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) | 19 |
| 3.5.2 Difração de Raios X (DRX) | 22 |
| 3.5.3 Espectroscopia de Infravermelho | 23 |
| 3.5.4 Análise Térmica | 24 |
| 3.5.5 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) | 27 |
| 3.5.5 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) | 28 |
| 3.6 ENSAIO DE ECOTOXICIDADE | 29 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 32 |
| 4.1 DESMANTELAMENTO DAS BATERIAS E OBTENÇÃO DOS MATERIAIS RECICLADOS (HIDRÓXIDOS E ÓXIDOS DE COBALTO) | 32 |
| 4.2 TÉCNICAS UTILIZADAS | 34 |
| 4.2.1 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) | 34 |
| 4.2.2 Difração de Raios X (DRX) | 35 |
| 4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) | 35 |
| 4.2.4 Análise Térmica | 35 |
| 4.2.5 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) | 35 |

| | |
|--|-----------|
| 4.2.6 Espectrometria de Absorção Atômica..... | 35 |
| 4.3 TESTES DE DEGRADAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE CORANTE COM OS CATALISADORES | 36 |
| 4.4 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE | 36 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 38 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA | 38 |
| 5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS..... | 38 |
| 5.1.2 Difração de Raios X (DRX) | 40 |
| 5.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..... | 42 |
| 5.1.4 Análise Térmica | 43 |
| 5.2 TESTES DE DEGRADAÇÃO COM OS HIDRÓXIDOS 1-H, 2-H E 3-H | 49 |
| 5.2.1 Hidróxido Reciclado 3-H | 50 |
| 5.3 TESTES DE DEGRADAÇÃO COM OS ÓXIDOS A PARTIR DOS CATODOS RECICLADOS..... | 55 |
| 5.3.1 Óxido 3-O: Efeito da Concentração do Catalisador | 57 |
| 5.3.2 Óxido 3-O: Efeito da Concentração de H ₂ O ₂ | 57 |
| 5.3.3 Óxido 3-O: Efeito do pH..... | 58 |
| 5.3.4 Óxido 3-O: Efeito da adição do Bicarbonato de Sódio..... | 59 |
| 5.4 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DA SOLUÇÃO APÓS A DEGRADAÇÃO | 61 |
| 5.5 MELHORES CONDIÇÕES DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AM | 61 |
| 5.6 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE | 63 |
| 6 CONCLUSÕES | 67 |
| 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 69 |

1 Introdução

A falta de tratamento adequado dos resíduos industriais e domésticos que, constantemente, são despejados em ambientes aquáticos constitui um dos maiores impactos ambientais ³⁶. Nesse contexto, as indústrias têxteis apresentam um destaque especial, pois geram grandes volumes de efluentes, muitas vezes tóxicos e de difícil degradação ^{29,30}. A maioria dos corantes é resistente a processos de tratamentos convencionais de água, sendo necessário utilizar métodos alternativos para remoção destes compostos. Dentre esses métodos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem sido amplamente investigado e utilizado, devido à sua alta eficiência na degradação de poluentes orgânicos, por ser de baixo custo e de fácil implementação.

Os POAs são processos baseados na geração de radicais altamente oxidantes e não seletivos, como o radical $\text{OH}\cdot$, capaz de promover a degradação de inúmeros poluentes orgânicos em poucos minutos. Vários processos de produção do radical $\text{OH}\cdot$ tem sido estudados: ozonólise na ausência ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) ou na presença de radiação ultravioleta (O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$); fotólise ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$); Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$); e a fotocatalise heterogênea ou catálise heterogênea sendo nestes últimos dois processos a possibilidade de utilização de catalisador no estado sólido na presença ou ausência da radiação UV, respectivamente.

Apesar dos resultados satisfatórios na degradação de poluentes orgânicos, alguns métodos possuem limitações, tais como: necessidade da utilização de luz UV, perda da atividade catalítica em um número pequeno de ciclos e necessidade de trabalhar em uma faixa estreita de pH. Diversas pesquisas tem apontado para o emprego de processos combinados, fazendo uso das vantagens de diferentes métodos ^{1,45,68}. Dentre eles, destacam-se os processos denominados Tipo Fenton e o uso de catalisadores de metais não ferrosos. Neste caso não é utilizada a radiação ultravioleta e os catalisadores podem ser óxidos de cobalto, manganês ou níquel que são utilizados na degradação de compostos orgânicos através da geração de radicais $\text{OH}\cdot$. Uma das fontes de obtenção destes materiais é nos catodos das baterias de íon lítio onde esses óxidos podem ser também encontrados na forma de LiMO_2 (onde M pode ser Co, Mn ou Ni).

As baterias de íon lítio são utilizadas em diversos dispositivos eletrônicos, principalmente celulares. No Brasil, grande parte dessas baterias é disposta no lixo doméstico, já que não existe restrições quanto ao descarte de acordo com a legislação vigente. O catodo é o constituinte existente em maior proporção na bateria (cerca de 40%) e possui, além de elevado valor econômico (aproximadamente 30 U\$/kg, em agosto de 2015) uma alta atividade catalítica.

Assim, é proposto, neste projeto, a obtenção e a utilização de catalisadores reciclados a partir das baterias de íon lítio exauridas tais como: Co(OH)_2 , Co_3O_4 , Mn(OH)_2 e Mn_3O_4 a serem utilizados na degradação do corante azul de metileno (AM) através dos Processos Oxidativos Avançados (POAs). Esta proposta baseia-se na reciclagem do material catódico dessas baterias, minimizando o impacto causado pelo descarte inadequado e a possibilidade futura do tratamento de efluentes orgânicos potencialmente tóxicos gerados pelas indústrias têxteis, contribuindo para os setores tecnológico, ambiental e econômico.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo estudar a atividade catalítica de materiais catódicos exauridos das baterias de íon lítio de diferentes fabricantes, no processo de degradação de moléculas orgânicas, em especial, o corante azul de metileno (AM), através dos Processos Oxidativos Avançados (POAs).

2.2 Objetivos Específicos

- Desmantelamento das baterias de celulares de diferentes fabricantes;
- Obtenção dos catalisadores (hidróxidos e óxidos) a partir dos catodos das baterias;
- Caracterização dos materiais catalisadores reciclados;
- Estudo da atividade catalítica dos catodos reciclados, na degradação de moléculas orgânicas modelos (azul de metileno);
- Estudo da toxicidade dos produtos gerados na degradação;
- Contribuir com a proposta de diminuição do impacto ambiental ocasionado pelo descarte das baterias de celulares e do tratamento de efluentes orgânicos gerado por indústrias têxteis;
- Redação de artigos científicos e divulgação do trabalho em congressos.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Corantes Têxteis

A contaminação de águas naturais constitui-se um dos maiores problemas da sociedade moderna e possui como principal causa o gerenciamento inadequado de resíduos e efluentes originados de atividades industriais. Nesse sentido, o setor têxtil apresenta destaque especial, já que o grande volume de efluentes gerados por essas indústrias apresentam elevada concentração e variedade de compostos químicos tais como detergentes, dispersantes, umectantes, oxidantes, ácidos, bases, sais e principalmente corantes. Alguns corantes são potencialmente tóxicos e com suspeitas de induzirem efeitos carcinogênicos e/ou mutagênicos^{54,62}.

A tintura de tecidos é uma arte milenar e há uma imensa variedade de corantes disponíveis no mercado. Essa diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas. Os corantes têxteis causam especial impacto no meio ambiente, principalmente por serem de difícil degradação. Corantes em tecidos são projetados para serem resistentes, por exemplo, à luz ultravioleta, e por isso constituem um grupo desafiante de compostos químicos quando se trata de processos de degradação⁶⁰. A maior preocupação está associada à utilização de corantes sintéticos da família dos azocorantes, (que contêm o grupo -N=N-, chamado “azo”) pois, além da elevada resistência à degradação, possuem caráter carcinogênico e mutagênico¹⁹. Há aproximadamente 10000 tipos de corantes utilizados nas indústrias têxteis, destes, cerca de 60% são do tipo azóicos, fundamentalmente, devido à capacidade dos seus grupos reativos para se ligarem as fibras têxteis por ligação covalente, dentre eles se destacam o Vermelho Congo, Indigo, Alaranjado de Metila, Vermelho Direto 80, Laranja Ácido 8 e Azul Ácido 113^{12,13}.

Os métodos convencionais utilizados para tratamentos de efluentes têxteis são classificados em químicos (baseados na reação do corante com alguma substância que promova sua degradação ou o torne menos tóxico), físicos (promovem a remoção do corante por meio de retenção através da adsorção e/ou

filtração) e biológicos (utilização de bactérias para promover a oxidação do corante)¹¹. No entanto, grande parte dos corantes são resistentes a processos de tratamentos convencionais de água, já que normalmente possuem estrutura complexa e de origem sintética, tornando sua remoção uma tarefa complexa.

A indústria de corantes desenvolve um importante papel na economia mundial, visto que estes são utilizados em várias atividades fabris. Por isso, o desenvolvimento de tecnologias torna-se uma importante estratégia para minimizar o impacto ambiental ocasionado pelo grande volume dos efluentes contendo contaminantes que são lançados diretamente nos recursos hídricos^{59,77}.

3.1.1 Azul de Metileno

O azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) é um corante básico, heterocíclico, aromático e solúvel em água ou álcool⁶³, conforme estrutura representada na figura 3.7

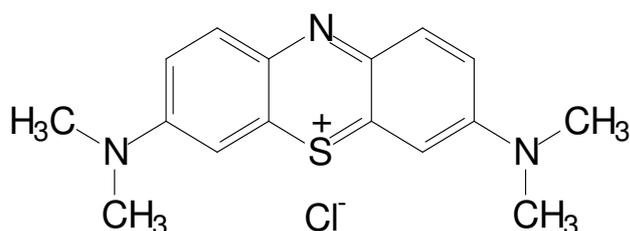
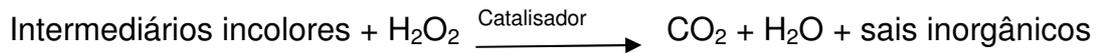


Figura 3. 1 Estrutura da molécula azul de metileno.

O referido corante apresenta baixa toxicidade e é largamente empregado nas indústrias têxteis. É considerada uma molécula modelo, pois há diversos estudos sobre a sua degradação, pelo fato de possuir bandas de absorção conhecida ($\lambda = 250, 296$, com comprimento de onda máximo igual a 664 nm) e por aparecer em regiões distintas do espectro⁵⁴, além de possuir um mecanismo de degradação conhecido na literatura^{43,65,76}. Embora o mecanismo da reação de degradação do corante AM pelo sistema Fenton, por exemplo, seja complexa e envolva várias etapas, o processo pode ser simplificado em apenas duas etapas⁵⁵.





O azul de metileno é também utilizado como um indicador redox em química analítica e apresenta coloração azul intenso quando em solução, mesmo em concentrações relativamente baixas. A avaliação da degradação do corante é baseada na mudança de coloração, de azul intenso para um azul mais claro ou até a sua total descoloração dependendo do processo aplicado e de sua eficiência.

Vários processos tem sido estudados com o intuito de conseguir um tratamento realmente efetivo na remoção de corantes de efluentes têxteis, tais como os POAs ^{7,59,77}, com a utilização de diferentes catalisadores ^{35,44,62}. A catálise heterogênea é uma alternativa promissora no tratamento desse tipo de efluente, sendo objeto de estudo deste trabalho, onde se propõe a utilização do material catódico reciclado das baterias de telefones celulares como catalisador na degradação do AM.

É importante salientar que não é objetivo do trabalho tratar o efluente gerado pela indústria têxtil, e sim avaliar o teor de degradação de soluções previamente preparadas do corante AM. A porcentagem de degradação do corante será avaliada através da variação da absorbância em função do tempo. Esta proposta possui um forte apelo ambiental uma vez que preconiza a diminuição do impacto causado pelo descarte inadequado das baterias de celulares, além do estudo de degradação da molécula orgânica AM que posteriormente poderá ser empregado no tratamento de efluentes potencialmente tóxicos gerados pelas indústrias têxteis.

3.2 Processos Oxidativos Avançados e Catalisadores

Vários métodos tem sido utilizados para o tratamento dos efluentes gerados pelas indústrias têxteis, tais como a precipitação, eletrofloculação, coagulação e a adsorção. No entanto, a maioria dos métodos promove apenas a retenção ou a mudança de fase dos poluentes, não eliminando completamente o problema ambiental. Métodos tradicionais para tratamento de água residuais

(biológicos, físicos e químicos) são capazes de tratar com eficiência a maioria dos efluentes. Contudo, nenhum desses métodos é eficiente para tratar a água contaminada por poluentes tóxicos orgânicos em níveis aceitáveis e práticos ⁷.

Neste sentido, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se destacam por serem métodos alternativos para a remoção eficiente de poluentes orgânicos de água residuais com alta estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade em relação aos métodos convencionais. São processos não seletivos em que a molécula orgânica do contaminante é degradada a partir da atuação de radicais altamente oxidantes, especialmente por radicais hidroxila (OH[·]) ^{7,29,30,77}.

Os POAs podem ser utilizados individualmente ou como uma etapa de pré-tratamento, como exemplo, para decompor poluentes orgânicos de difícil degradação de intermediários/produtos biodegradáveis, que podem ser removidos por tratamentos biológicos posteriores; ou no pós-tratamento da fração orgânica residual de efluentes pré-tratados usando processos microbiológicos ⁷.

O elevado potencial padrão de redução do radical OH[·] (2,8 V), mostrado na Tabela 3.1, possibilita a oxidação de contaminantes orgânicos, gerando moléculas mais simples e mais facilmente biodegradáveis, ou até mesmo a sua total mineralização (CO₂ e H₂O) ^{8,9,25} conforme equação 3.1:



Tabela 3. 1 Potencial padrão de redução de alguns agentes oxidantes.

| Oxidante | E° / V |
|-------------------------------|--------|
| F ₂ | 3,03 |
| OH [·] | 2,80 |
| O ₃ | 2,07 |
| H ₂ O ₂ | 1,78 |
| HOO [·] | 1,70 |
| MnO ₄ ⁻ | 1,68 |
| Cl ₂ | 1,36 |
| O ₂ | 1,23 |
| Br ₂ | 1,09 |
| I ₂ | 0,54 |

Os radicais OH[·] são gerados através de reações envolvendo espécies oxidantes (O₃ e H₂O₂) e catalisadores do tipo semicondutores, com ou sem a utilização de radiação ultravioleta ^{8,9}.

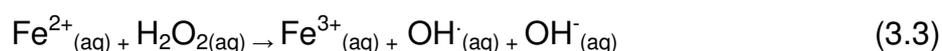
Uma das formas de classificar os POAs é em relação à utilização ou não de radiação UV e de catalisadores sólidos, sendo assim classificados como sistemas fotocatalíticos homogêneos ou heterogêneos, conforme Tabela 3.2.

Tabela 3. 2 Sistemas típicos de POA's. Adaptado de Huang et al,1993.

| | |
|---|---|
| SISTEMAS HOMOGÊNEOS | COM IRRADIAÇÃO |
| | O ₃ / UV |
| | H ₂ O ₂ / UV |
| | Feixe de Elétrons |
| | US |
| | H ₂ O ₂ / US |
| | UV / US |
| | SEM IRRADIAÇÃO |
| | O ₃ / H ₂ O ₂ |
| | O ₃ / HO [•] |
| H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ (Fenton) | |
| SISTEMAS HETEROGÊNEOS | COM IRRADIAÇÃO |
| | TiO ₂ / O ₂ / UV |
| | TiO ₂ / H ₂ O ₂ / UV |
| | SEM IRRADIAÇÃO |
| | Elétron-Fenton |

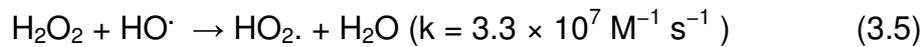
*US: ultrasonificação

Um processo bastante comum é o Fenton homogêneo, onde o radical OH[•] é gerado a partir do peróxido de hidrogênio de acordo com as reações:



A equação 3.2 mostra o processo global tipo Fenton. Já a equação 3.3 trata-se de uma etapa intermediária do referido processo onde se observa a geração do radical OH[•]

O radical OH[•] abstrai um átomo de hidrogênio do substrato orgânico R-H gerando o radical orgânico R[•], que sofre várias transformações químicas formando os produtos de oxidação^{55,56}. Quando não há eliminação competitiva entre OH[•] e R[•] o uso de elevadas concentrações de íons ferro e de peróxido de hidrogênio poderia mineralizar todos os compostos orgânicos. Todavia, a alta reatividade do radical OH[•] resulta em várias etapas competitivas que afetam negativamente o processo de oxidação como:



Em que K são as constantes de velocidade de cada reação.

Os íons Fe^{3+} gerados em (3.2) e (3.3) podem reagir com os íons OH^- formando o precipitado insolúvel $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em pH próximo de 7⁵⁵, conforme equação 3.7, reduzindo a eficiência da oxidação requerendo adição contínua de íons Fe^{2+} . Esta é uma das desvantagens do processo Fenton.

Em relação às vantagens da utilização do Ferro como catalisador no processo Fenton é a sua elevada abundância, baixa toxicidade, alta reatividade e o baixo custo. Contudo, o ferro apresenta reatividade apenas em pH fortemente ácido (uma vez que em pH maior que 4 há a formação do precipitado) o que aumenta o custo de reagentes antes do processo e para o tratamento do resíduo antes do descarte²⁷. Outras limitações associadas à utilização do Ferro como catalisador consistem na impossibilidade de regeneração do mesmo e o alto teor de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em solução²⁶. Como alternativa, utiliza-se catalisadores heterogêneos impregnados de íons Fe^{3+} o que permite trabalhar em diferentes valores de pH, no entanto, a reação entre os íons Fe^{3+} e o H_2O_2 são 3 vezes mais lentas que o Fenton clássico e exigem radiação UV. Para obter uma maior eficiência na oxidação, utiliza-se modificações no processo Fenton que são então denominadas reações tipo Fenton ou Fenton modificadas, ilustradas na Tabela 3.3:

Tabela 3. 3 Processos de Oxidação Avançados Tipo Fenton. (Adaptado de Bokare e Choi, 2014).

| Tipo do processo Fenton | Percurso chave da reação | Vantagens |
|--------------------------------------|--|---|
| Fenton Clássico | $Fe^{2+} + H_2 O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\cdot} + OH^{-}$ | (1) Requer somente sais de Fe^{2+} e H_2O_2 (2) Funciona em condições ambientais (3) Sem limitações de transferência de massa |
| Foto-Fenton (UV ou luz solar) | (a) $Fe^{3+} + H_2O + hv^* \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\cdot} + OH^{-}$ (b) $Fe^{2+} + H_2 O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\cdot} + OH^{-}$ (c) $H_2 O_2 + hv \rightarrow 2HO^{\cdot}$ | (1) Reduz drasticamente resíduos de lodo de ferro (2) Aumenta a decomposição de H_2O_2 |
| Foto-Fenton (Luz visível) | (a) Corante + $uv^* \rightarrow$ Corante (b) $Fe^{3+} +$ Corante $\rightarrow Fe^{2+} +$ Corante $^{+}$ (c) $Fe^{2+} + H_2 O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\cdot} + OH^{-}$ | (1) Fácil recuperação do Fe^{2+} (2) Necessita de luz baixa visível de energia |
| Eletro-Fenton | (a) $O_{2(g)} + 2H^+ + e^{-} \rightarrow H_2 O_2$ (catodo) b) $Fe^{2+} + H_2 O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\cdot} + OH^{-}$ (c) $Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$ (catodo) | (1) Formação in situ de $H_2 O_2$ e Fe^{2+} reduz a dose externa (2) Sais de Fe^{3+} ou eletrodos sacrificiais de ferro podem ser usados como fonte de ferro |
| Sono-Fenton | (a) $H_2 O +)))^* \rightarrow H^{\cdot} + HO^{\cdot}$ (b) $2HO^{\cdot} \rightarrow H_2 O_2$ (c) $Fe^{2+} + H_2 O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\cdot} + OH^{-}$ (d) $Fe^{3+} + H_2 O_2 +))) \rightarrow Fe^{2+} + HOO^{\cdot}$ (e) $O_2 +))) \rightarrow 2O^{\cdot}$ (f) $O^{\cdot} + H_2 O \rightarrow 2HO^{\cdot}$ | (1) Uso de água e oxigênio como precursores adicionais para a geração de HO^{\cdot} 2) Catalisador Fe^{2+} é facilmente recuperado |
| Sono-Foto-Fenton | Combinação de reações Sono-Fenton e Foto-Fenton | (1) Diminui a limitação de transferência de massa no caso de sistema catalítico heterogêneo (2) Reduz a dosagem inicial de Fe^{2+} |
| Sono-Eletro-Fenton | Combinação de reações Sono-Fenton e Eletro-Fenton | (1) Alta taxa de mistura e maior transferência de massa de oxigênio para o eletrodo (2) Limpeza contínua da superfície do eletrodo por dissolução de camadas de inibição |
| Foto-Eletro-Fenton (UV ou luz solar) | Combinação de reações Foto-Fenton e Eletro-Fenton | (1) Maior rendimento de HO^{\cdot} (2) Geração contínua de Fe^{2+} (3) Fotólise completa de complexos residuais de carboxilato férrico |
| Fotoeletroquímico (Eletro-Fenton) | (a) anodo + $hv \rightarrow h^+_{bv} + e^-_{bc}$ (b) $H_2 O + h^+ \rightarrow H^+ + HO^{\cdot}$ (c) $O_2 + 4H^+ + 4e^-_{cb} \rightarrow H_2 O_2$ (catodo) (d) $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2 O_2$ (catodo) (e) $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ (catodo) (f) $Fe^{2+} + H_2 O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\cdot} + OH^{-}$ | (1) Maior rendimento de H_2O_2 gerado in situ (2) Buraco foto induzido no anodo também gera HO^{\cdot} através da oxidação da água |

*))) : radiação ultrassônica; hv: radiação ultravioleta; bv: banda de valência; bc: banda de condução.

Com essas desvantagens dos processos Fenton, pesquisas vem sendo realizadas para encontrar novos catalisadores mais economicamente viáveis. Nesse caso, é desejável que o catalisador apresente vários números de oxidação,

o que facilita sua regeneração, e possa ser utilizado em uma ampla faixa de pH, reduzindo a perda do catalisador por precipitação. Neste sentido, diversos metais não ferrosos podem ser utilizados como catalisadores (alumínio, cério, cromo, cobalto, cobre, manganês rutênio) para a oxidação dos poluentes orgânicos através da geração dos radicais OH^\cdot . Diversos outros catalisadores metálicos modificados, também vem sendo utilizados: o TiO_2 co-dopado com cobre e nitrogênio, o que estende a banda de absorção até 590 nm (já que o TiO_2 apenas absorve em comprimento de onda < 400 nm) ³⁵; Mn_3O_4 dopado com o óxido de grafeno ⁴⁴ e compostos como o $\text{Sn}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1$) ⁶⁵. Catalisadores à base de Co e Mn, objetos de estudos deste trabalho, serão abordados no item a seguir.

3.2.1 Catalisadores à Base de Cobalto e Manganês

O manganês pode existir em vários estados de oxidação (de 0 a +7), mas apenas os estados de oxidação +2 e +4 possuem importância ambiental e catalítica ^{43,76}. As espécies de Mn^{4+} podem ser facilmente reduzidas a Mn^{2+} através de processos redox, o que torna o MnO_2 um oxidante bastante utilizado ⁷. Os aspectos positivos da utilização do manganês é o fato de possuir um bom desempenho em condições próximas da neutralidade, formação seletiva de radicais gerados de acordo com a escolha da composição do óxido (óxidos diferentes geram radicais diferentes), elevada abundância natural, porém possui como desvantagem o fato do mecanismo das reações serem bastante complexos ⁷. A Tabela 3.4 mostra algumas espécies de radicais gerados pelo sistema manganês/peróxido de hidrogênio, bem como sua utilização na degradação de poluentes.

Tabela 3. 4 Espécies reativas de oxigênio (ROS) produzidas em sistema óxido de manganês/H₂O₂, adaptada de Bokare e Choi, 2014.

| Fase Óxido | Estrutura Cristalina | ROS | Poluente Degradado |
|--|---|---|--|
| MnO | Nanocompósito de carbono mesoporoso | HO [•] | Fenol |
| MnO _x | Mesoporosos ordenados | HO [•] | Norfloxacino |
| MnO + Mn ₂ O ₃ + MnO ₂ | Peneira molecular octaédrica | N.E. | Azul de Metileno |
| -MnOOH + -MnOOH + -Mn ₃ O ₄ | Camada octaédrica tipo Birnessita | O ₂ ^{•-} , ¹ O ₂ | Azul de Metileno |
| Mn ₃ O ₄ | SBA-15 nanocompósito | HO [•] | Etanol |
| Mn ₃ O ₄ | Mesoestrutura nanocompósito de silicato | HO [•] | Azul de Metileno |
| Mn ₃ O ₄ | Nanopartícula | HO [•] | Azul de Metileno |
| Mn ₂ O ₃ | Nanocompósito Bentonita | N.E. | Alaranjado de Metila |
| Mn ₂ O ₃ | Peneira molecular octaédrica | N.E. | Ciprofloxacino |
| -Mn ₂ O ₃ , -MnO ₂ , Mn ₃ O ₄ | Nanobastões monocristalinos | N.E. | Azul de Metileno |
| -MnO ₂ , -MnO ₂ | Nanoestruturas 1-D | N.E. | Rodamina B, Vermelho Congo, Azul de Metileno |
| -MnO ₂ | Pirolusita | O ₂ ^{•-} | Tetracloroeto de Carbono |
| -MnO ₂ | Pirolusita | O ₂ ^{•-} | Fenol |
| -MnO ₂ | Pirolusita | O ₂ ^{•-} , HO ₂ [•] | Tetracloroeto de Carbono |
| -MnO ₂ | Nanorods | HO [•] ou HOO [•] | Azul de Metileno |
| -MnO ₂ | Nanocompósitos MWCNT | HO [•] | Azul Reativo 19 |
| -MnO ₂ | Birnessita ácido | O ₂ ^{•-} | Hexacloroetano |

N.E: Não Especificado; SBA: Amorfo Santa Bárbara; MWCNT = Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas

O cobalto é outro catalisador bastante utilizado na oxidação de poluentes orgânicos na forma do íon bivalente (Co²⁺). Estudos realizados utilizando catalisadores contendo íons Co²⁺ e Co³⁺ na degradação do corante AM demonstraram alta eficiência, pois nesse caso, esses íons contribuem para a ativação do persulfato (S₂O₈²⁻) e/ou do peroximonosulfato (HSO₅⁻) para a geração de radicais sulfato (SO₄^{2•-}) que atua como a principal espécie oxidante ⁷. No entanto, há diversos trabalhos utilizando os íons cobalto para catalisar a geração de radicais OH[•] para promover a degradação de contaminantes orgânicos, conforme mostrado na Tabela 3.5.

Tabela 3. 5 Radicais gerados na degradação de poluentes orgânicos por catalisadores de cobalto.

| Catalisador | Radical Gerado | Poluente Degradado | Referências |
|--|---|--|-------------------------|
| CoMn ₂ O ₄ | OH [·] | Azul de Metileno | Yao <i>et al</i> , 2015 |
| Co(PDC) ₂ | OH [·] | Azul de Metileno | Ramos, 2011 |
| [Co(HCO ₃)] | OH [·] , HCO ₄ , ¹ O ₂ | Azul de metileno | Xu <i>et al</i> , 2011 |
| Co _x Mn _{3-x} O ₄ | OH [·] , SO ₄ ^{2-·} | Fucsina Básica, Azul de Metileno, Rodamina, Laranja II, Violeta de Metila, Base Verde | Yao <i>et al</i> , 2015 |
| [Co ₂ (H ₂ O ₆)] | OH [·] | Azul de Metileno | Bokare e Choi, 2014 |
| Co ₃ O ₄ | OH [·] | Azul de Metileno | Pereira, 2009 |

Para os catalisadores que não possuem atividade fotocatalítica usam-se os óxidos da classe LiMO₂ onde M é um metal de transição (geralmente Co, Mn e Ni) ^{17,47}. Desta forma, é proposto nesse trabalho, a utilização de catalisadores a base de cobalto e manganês, tais como: Co₃O₄ e o Co(OH)₂, Mn(OH)₂ e Mn₃O₄ que podem ser obtidos a partir de catodos de baterias exauridas de telefones celulares. A vantagem da utilização desses catalisadores em relação aos processos Fenton ou tipo Fenton, por exemplo, na degradação de poluentes orgânicos, reside no fato da não necessidade de utilização da luz UV, da possibilidade de tratar o poluente em uma faixa mais ampla de pH, além da possibilidade do material catalítico ser obtido a partir da reciclagem das baterias de íon lítio exauridas.

A Tabela 3.6 mostra alguns catalisadores estudados por diversos autores e as condições experimentais utilizadas por cada um.

Tabela 3. 6 Condições experimentais para degradação de corantes orgânicos de acordo com a literatura.

| Referência | Radical | Corante usado | Catalisador | [H ₂ O ₂] | [NaHCO ₃] | pH | Temperatura | Irradiação | Melhor condição de degradação |
|---------------------|---|---|--|----------------------------------|-----------------------------|---------|--|------------------------|--|
| Jaiswal et al, 2015 | O ²⁻ | Azul de Metileno 50 mL (0,01mM) | TiO ₂ 3N-TiO ₂ 2Cu-TiO ₂ 2Cu-3N-TiO ₂ 20mg catalisador | Ausente | Ausente | Neutro | Ambiente | Lâmpada de Xenon 150 W | 2Cu-3N-TiO ₂ |
| Li et al, 2015. | OH [·] | Azul de Metileno 50mL 50mg/L | GO/Mn ₃ O ₄ 10mg catalisador | 10mL 30% | Ausente | Neutro | T= 50° (100% de degradação) T= ambiente (86% de degradação) | Luz visível | GO/Mn ₃ O ₄ a 50°C |
| Ren et al, 2015 | OH [·] | Azul de Metileno 100mL (10mg/L) | Sn(Nb _{1-x} Ta _x) ₂ O ₆ 0,1g catalisador | Ausente | Ausente | Ausente | Ausente | Lampada 300W Xe | Sn(Nb _{0,8} Ta _{0,2}) ₂ O ₆ |
| Yao et al, 2015 | OH [·] e SO ₄ ^{·-} | Fucsina Básica, Azul de Metileno, Rodamina, Laranja II, Violeta de Metila, Base Verde | Co _x Mn _{3-x} O ₄ 0,2g/dm ³ | H ₂ O ₂ | Ausente | Ausente | 15, 25, 35, 45 e 55°C | Ausente | CoMn ₂ O ₄ |
| Xu et al, 2011 | OH [·] | AM 0,134mM | Co ²⁺ 20 µM | 20mM | 25mM | Ausente | 25 | Ausente | [Co(HCO ₃)] |
| Li et al, 2012 | OH [·] | Azul de Metileno 17,17 µM | Co ²⁺ 10 µM | 10mM | 10mM | 8,2 | 25°C | Ausente | [CoII(HCO ₃)(MB)] |
| Xu et al, 2011 | HCO ₄ e O ₂ | AM Alaranjado de metila Rodamina B, Ausente 4-clorofenol Azida sódica Nitro azul de tetrazólio | Ausente | 0,25mL 30% | Quantidade não especificada | 8,2 | 35°C | Ausente | |

*GO: óxido de grafeno

3.3 Baterias de Íon Lítio: Produção, Consumo e Legislação

Tendo em vista o aumento alarmante das baterias de celulares, o fato de que, muitas vezes, elas são descartadas de maneira inadequada e a presença de materiais catódicos com alto valor econômico (como o LiCoO_2), torna-se interessante a sua reciclagem. Sem contar que estes materiais contêm cobalto e lítio, metais que em pequenas concentrações no solo ou na água podem ser potencialmente tóxicos à saúde humana. Assim, nos próximos itens serão abordados aspectos da produção, consumo, da legislação para o descarte e da reciclagem dessas baterias.

Dentre os diversos tipos de baterias disponíveis no mercado, as de íon lítio tem-se destacado por apresentar uma elevada densidade de energia, alta eficiência, leveza, ausência de efeito memória e tempo de vida útil elevado ³⁷. Essas características permitem que as baterias de íon lítio sejam utilizadas como fonte de energia em diversos dispositivos eletrônicos como, computadores portáteis, câmeras fotográficas, dispositivos a base de controle remoto, veículos elétricos, e especialmente celulares.

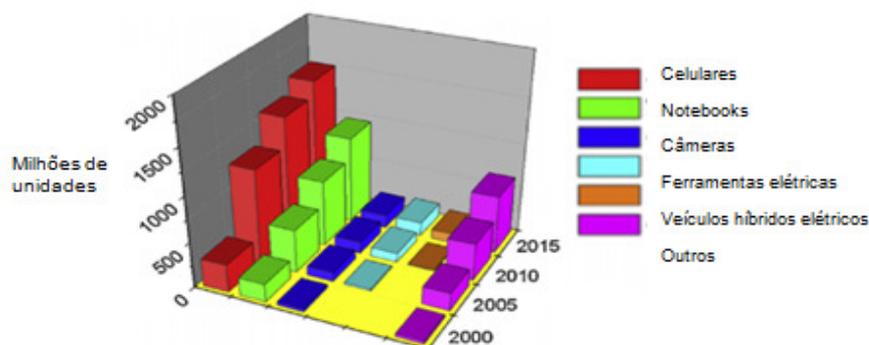


Figura 3. 2 Evolução da venda de baterias de íon lítio no mercado. Adaptada de Scrosati, B. e Garche, J., 2010.

No decorrer dos anos, percebe-se um aumento significativo na produção de telefones celulares que utilizam as baterias de íon lítio. Estima-se que a produção destes dispositivos, em 2030, possa chegar a 4,5 bilhões de unidades

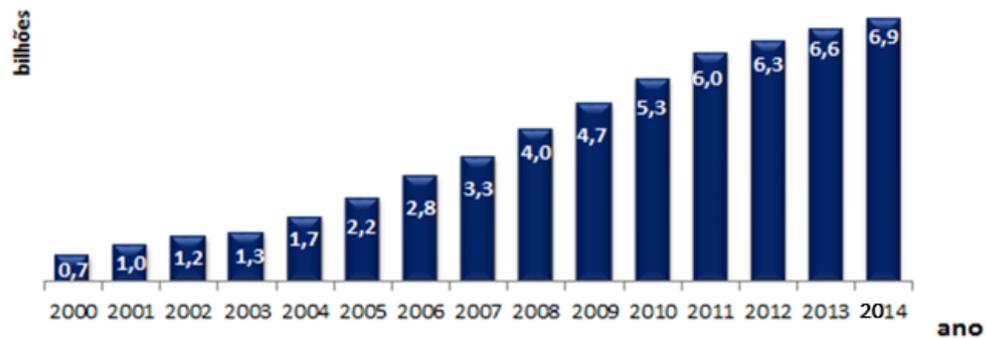


Figura 3. 3 Evolução da quantidade de celulares no mundo. Fonte: <http://www.teleco.com.br>.

O Brasil é um dos maiores consumidores de telefones celulares, e o mais curioso e alarmante é que não existe uma legislação que regularmente o descarte e a reciclagem das baterias de íon lítio. De acordo com o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) ¹⁴, as pilhas e baterias devem ser encaminhadas para destinação ambientalmente adequada de responsabilidade do fabricante ou importador. Em países como EUA e Canadá a reciclagem de baterias de íon lítio é uma prática comum ⁴. No entanto, no Brasil, as baterias são dispostas diretamente em lixo doméstico, já que elas atendem aos limites de metais pesados permitidos pela resolução nº 341 do CONAMA.

3.3.1 Componentes e Funcionamento das Baterias de Íon Lítio

As baterias de íon lítio são constituídas por catodo, anodo, separador e eletrólito conforme Figura 3.4.

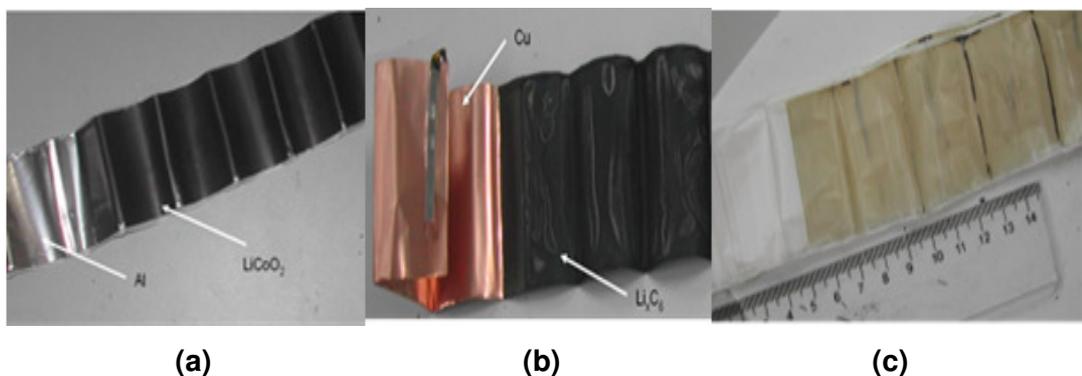


Figura 3. 4 Foto do (a) catodo, (b) anodo e (c) separador exauridos da bateria de celular.

O LiCoO_2 é o material catódico mais comumente encontrado nas baterias de íon lítio ²¹, e é obtido pela reação entre o carbonato de lítio e o óxido de cobalto em altas temperaturas. Ao LiCoO_2 é adicionado polivinilidenodifluoreto (PVDF) formando uma pasta que é depositada sobre uma folha de alumínio. Materiais com substituição parcial do cobalto por outros metais, como Mn, Ni ou mesmo Fe, vem sendo utilizados ⁷³.

Já o material do anodo mais utilizado é o carbono grafite e apresenta uma estrutura lamelar. Sua utilização se deve ao baixo custo, a disponibilidade no mercado e a alta eficiência ^{23,73}. O anodo é composto por carbono e do aglomerante polivinilidenodifluoreto (PDVF) sobre um substrato de cobre.

Entre o anodo e o catodo se encontra o separador que é uma fita constituída de polietileno poroso.

O eletrólito das baterias de íon-Li é uma solução $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ de um sal inorgânico de lítio (normalmente o LiPF_6) dissolvido em uma mistura de cinco solventes orgânicos: policarbonato, etileno carbonato, dimetil carbonato, dietilcarbonato e metoxietano. Essa mistura de solventes é utilizada para estabilizar a temperatura de ebulição do eletrólito em 60°C ^{69,70}.

O catodo (LiCoO_2 e a folha de alumínio) é o componente de maior proporção da bateria de íon lítio, conforme mostrado na Figura 3.5, sendo o LiCoO_2 responsável por aproximadamente 30% da composição total ⁴². O LiCoO_2 é o material que será utilizado como precursor para a obtenção dos catalisadores neste trabalho.

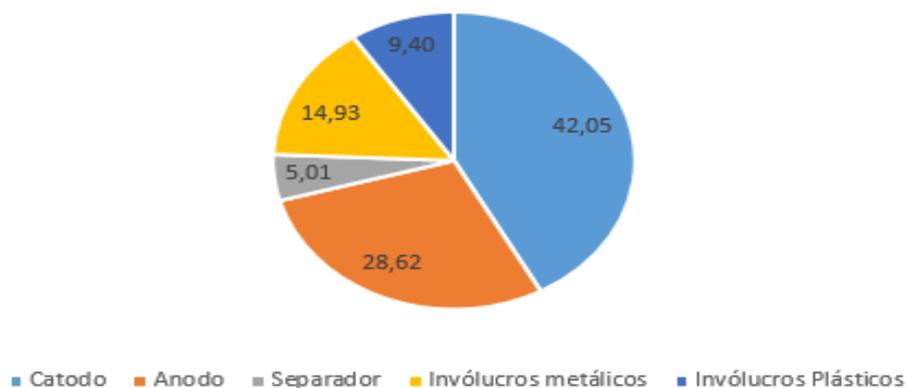


Figura 3. 5 Composição química da bateria de celular da marca Samsung exaurida.

Em se tratando do funcionamento das baterias, durante o processo de descarga, os íons lítio migram do interior do material anódico até o interior do material catódico, com os elétrons movendo-se através do circuito externo, conforme esquematizado na Figura 3.6. O inverso ocorre quando há o carregamento da bateria, ou seja, os íons lítios são transferidos do catodo para o anodo. Percebe-se com isso a importância dos materiais eletrodos (catodo e anodo) apresentarem compostos de estrutura lamelar que permitem a entrada e a saída de íons lítio, tais como o carbono grafite e o LiCoO_2 ⁶.

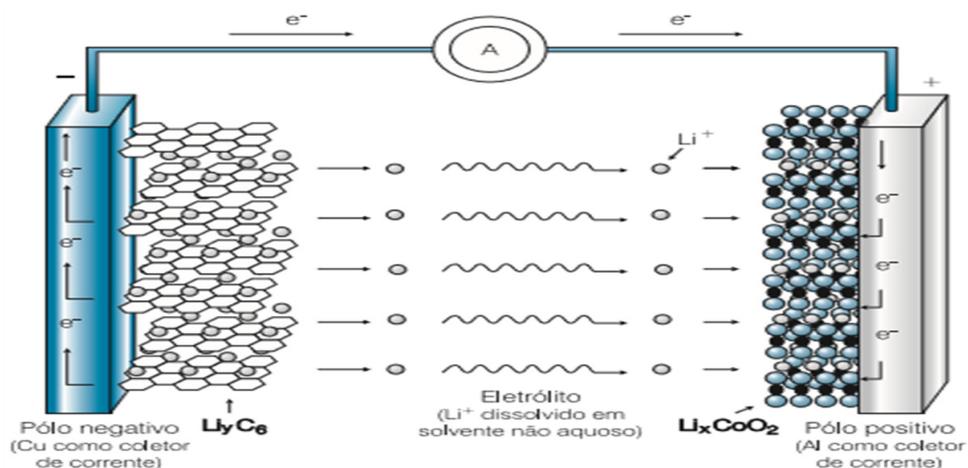


Figura 3. 6 Funcionamento de uma bateria de íon lítio, Bocchi, 2000.

3.4 Processos de reciclagem das Baterias Íon Lítio

As baterias de íon lítio apresentam, em média, 2 anos de duração ²² e a reciclagem é interessante por fatores ambientais e econômicos. Primeiramente por possibilitar a retirada de metais pesados e tóxicos descartados inadequadamente em lixo doméstico. Um outro fato importante a se ressaltar é o fato de que o cobalto, elemento de maior porcentagem na composição das baterias, é o componente de maior valor econômico, chegando a cerca de 30U\$/kg, em agosto de 2015 ²⁸. Considerando que a estimativa de produção para 2030 é de 4,5 bilhões de unidades de baterias ⁴⁰ e que, cada bateria possui, em média, 3g de LiCoO_2 , ao final de 2030 estariam sendo descartados

aproximadamente 13500 toneladas desse óxido, ou seja, aproximadamente 405 mil dólares, jogados no lixo, tornando a reciclagem ainda mais necessária.

Os processos de reciclagem das baterias de íon lítio, de um modo geral, dividem-se em duas etapas: o desmantelamento (preparação da sucata) e o processamento metalúrgico, que consiste no tratamento pirometalúrgico ou hidrometalúrgico.

No tratamento pirometalúrgico, são empregadas técnicas nas quais se utilizam altas temperaturas para o processamento da sucata, visando à recuperação dos metais de interesse. É o método mais antigo e mais utilizado pelas indústrias, por não utilizar solventes e garantir um maior grau de pureza dos metais. Possui como desvantagem a liberação de gases e o alto gasto de energia [3,4]. Já o tratamento hidrometalúrgico consiste basicamente na lixiviação ácida ou básica da sucata para recuperação dos metais. Esta solução, então, passa por uma ou mais etapas de purificação, e posteriormente, os metais podem ser recuperados tanto na forma metálica pura como de compostos. Os processos hidrometalúrgicos se destacam principalmente pelo baixo custo de implantação, no entanto, apresentam como desvantagem a falta de seletividade na lixiviação e a geração de efluentes tóxicos ¹⁶. Em nosso trabalho é adotado o processo pirometalúrgico para com o intuito de não gerar efluentes tóxicos.

Além destes fatores, a reciclagem possibilita a utilização dos materiais reciclados em aplicações diversas, como as desenvolvidas pelo nosso grupo de pesquisa, como o uso de CoO_2 como camada anticorrosiva em interconectores de pilhas a combustíveis ²², desenvolvimento de supercapacitores ²⁴ e como catalisador para degradação de matéria orgânica, principalmente os corantes orgânicos, neste último caso usando o LiCoO_2 ²⁶.

3.5 Técnicas Utilizadas

3.5.1 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) consiste basicamente de uma coluna ótico-eletrônica, do sistema de vácuo e sistema de imagem. O

princípio de funcionamento consiste na emissão de um feixe de elétrons gerado em um filamento de tungstênio. Os elétrons gerados sob vácuo são acelerados por uma diferença de potencial (0,3 a 30 KeV) e tem seu percurso corrigido por um conjunto de lentes eletromagnéticas. As lentes alinham os feixes na direção da abertura da objetiva para ajuste de foco e as bobinas eletromagnéticas varrem a amostra. Da colisão dos elétrons com a amostra são gerados sinais que são então captados por detectores e utilizados para a formação das imagens ⁴⁹.

Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para a obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra, possuem baixa energia (< 50 eV), formam imagens com alta resolução (3-5 nm), contudo somente os elétrons secundários produzidos próximos à superfície podem ser detectados. Já os elétrons retroespalhados possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário (quando resultantes de uma simples colisão elástica). O sinal dos elétrons retroespalhados é resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra e a imagem gerada fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: imagem topográfica (contraste em função do relevo) e imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) ^{18,51}.

O MEV convencional apresenta uma coluna óptica eletrônica adaptada a uma câmara com porta amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo:

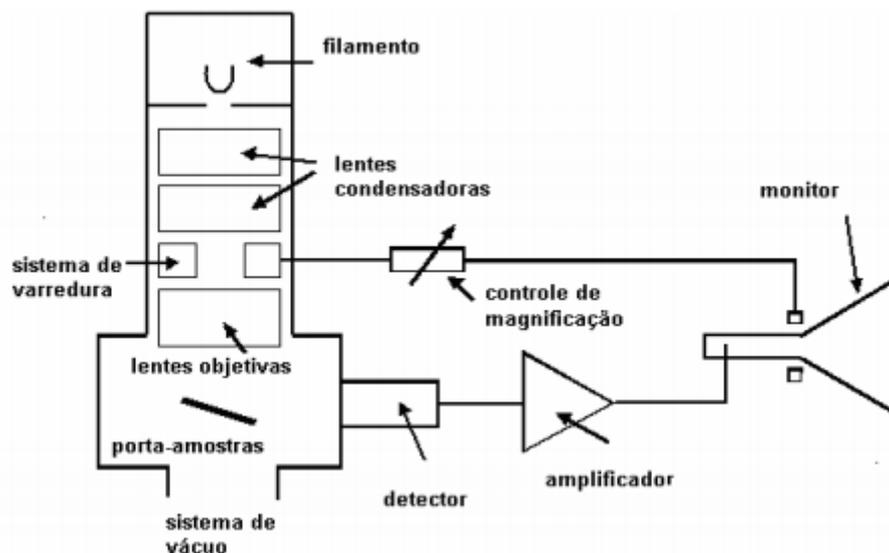


Figura 3. 7 Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV. Adaptado de Kestenbach, 1994³⁹.

O MEV é um instrumento muito versátil e bastante utilizado para observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. Produz imagens com elevada resolução e ampliação, além de alta profundidade de foco (tridimensional), sendo muito útil para a compreensão da estrutura superficial das amostras, tais como, desgaste mecânico, corrosão superficial, forma e tamanho do grão⁶⁶. Para uma análise qualitativa de como os elementos químicos estão distribuídos na superfície da amostra, um detector por EDS pode ser conectado ao MEV.

O EDS (Espectroscopia por Energia Dispersiva) é um detector acoplado ao MEV que mede o valor da energia dos raios X gerados quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra e excita os elétrons que mudam de níveis ou sofrem ionização. Para estabilização desse átomo, um elétron de um nível de maior energia ocupará essa vacância e o excesso de energia é liberado na forma de raios X, que são característicos do número atômico, permitindo identificar o elemento que está emitindo a radiação. O EDS possibilita a identificação e mapeamento dos elementos químicos presentes no material, gerando mapas composicionais⁴⁹.

No presente trabalho, o MEV foi utilizado para identificar as propriedades microestruturais das amostras de catodo das baterias de íon lítio e o EDS foi

importante para identificar os elementos químicos presentes em cada amostra, dentre eles: cobalto, lítio, carbono, oxigênio, manganês e níquel.

3.5.2 Difração de Raios X (DRX)

Raios X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda pequeno, produzidas pela desaceleração de elétrons de alta energia ou pela transição eletrônica. A difração ocorre quando um feixe de radiação paralelo passa por uma fenda ou orifício e corresponde à mudança de direção de uma onda por espalhamento cujos espaçamentos são aproximadamente do mesmo tamanho do comprimento de onda da radiação eletromagnética (Figura 3.7). Os sólidos cristalinos apresentam um reticulado ordenado com espaçamentos entre os planos dos átomos, sendo possível a ocorrência de difração nestes planos cristalinos, tornando possível a sua caracterização ⁵⁰.

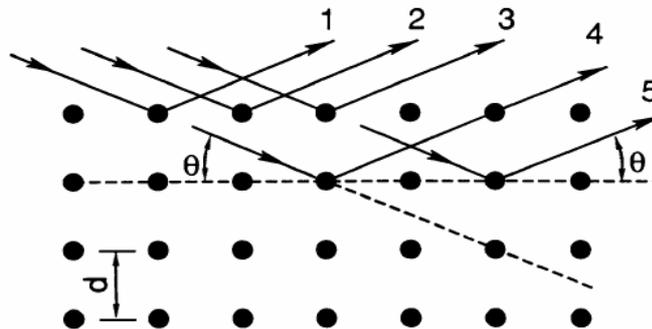


Figura 3. 8 Arranjo Experimental para Feixes de Raios X. Azevedo, 2004 ².

Nesta técnica, a amostra é bombardeada por raios X para produzir um padrão de difração que é coletado com a ajuda de um detector, e os átomos no cristal funcionam como centro de espalhamentos dos raios X. Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva) irão depender da diferença do caminho percorrido pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Essa condição é dada pela lei de Bragg ² (Equação 3.8):

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

onde:

$n = 1, 2, 3\dots;$

λ = comprimento de onda;

d = distância interplanar;

θ = ângulo de Bragg (metade do ângulo entre o feixe difratado e o feixe original).

A difração de raios X (DRX) é uma técnica não destrutiva, utilizada para determinar estrutura cristalográfica, identificação qualitativa e quantitativa de fases, além de determinar o tamanho das nanopartículas.

Neste trabalho a DRX foi utilizada para identificar as fases cristalográficas dos materiais catalíticos obtidos dos catodos reciclados.

3.5.3 Espectroscopia de Infravermelho

A uma temperatura superior ao zero absoluto, todos os átomos e moléculas encontram-se sob vibração constante em relação uns aos outros. A absorção de radiação infravermelha permite obter informações sobre estas vibrações, as quais são intrínsecas de cada átomo e molécula.

A espectroscopia de Infravermelho (IR) baseia-se na investigação das frequências relacionadas às vibrações dos átomos e moléculas, e sua principal função é identificar grupos funcionais em amostras orgânicas ou inorgânicas através dos valores peculiares de absorção de cada elemento^{3,67}.

Os espectrofotômetros consistem em uma fonte de luz, monocromador ou interferômetro e detector, permitindo a obtenção de espectros na região compreendida entre 750 a 2500 nm (13300 a 400 cm^{-1}). Atualmente, os espectrofotômetros utilizam o interferômetro ao invés do monocromador e a radiação policromática incide sob a amostra.

Os espectros de transmissão de amostras sólidas são preparados misturando-se uma certa quantidade da amostra com o KBr. Essa mistura é então triturada e prensada a altas pressões a fim de formar uma pastilha translúcida. A utilização do KBr é justificada pelo fato de não absorver radiação infravermelha, dessa forma as linhas espectrais obtidas pertencerão apenas ao analito.

Para a geração de um interferograma, utiliza-se de um interferômetro tipo Michelson ou configuração derivada¹⁰. Os espectros são obtidos pelo cálculo da

transformada de Fourier do referido interferograma. Na Figura 3 é apresentado o esquema de um interferômetro típico, tipo Michelson. A radiação proveniente da fonte F, atinge o detector D, após percorrer o caminho óptico indicado.

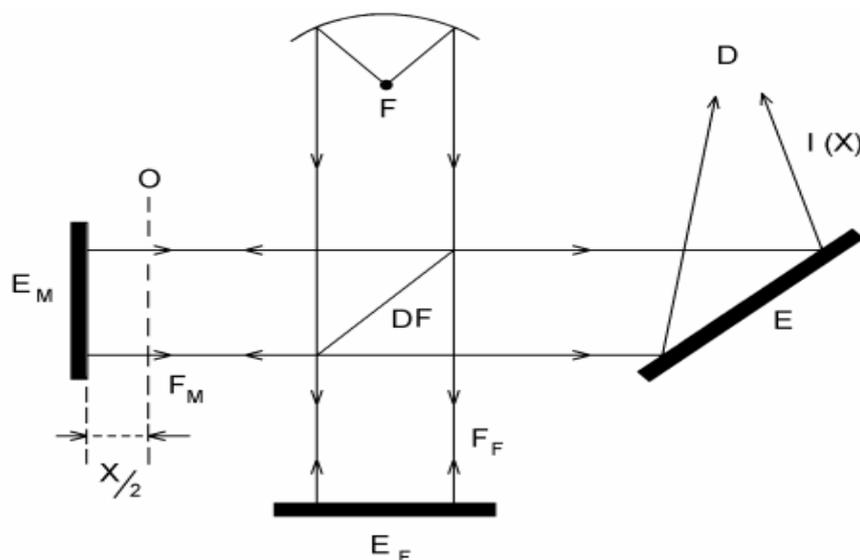


Figura 3. 9 Esquema de um interferômetro de Michelson. Adaptado de Catelli, 2004 ¹⁰.

É uma técnica bastante utilizada para identificação e quantificação de compostos orgânicos, sendo capaz de determinar a pureza de uma substância e observar os produtos reacionais de separação.

No trabalho o IR foi utilizado para identificação dos grupos funcionais (Co-O e Mn-O) presentes nos materiais catalíticos obtidos das baterias de íon lítio.

3.5.4 Análise Térmica

A Análise Térmica é constituída por um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos é medida em função do tempo ou da temperatura enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura.

As técnicas térmicas mais difundidas e utilizadas são: Análise termogravimétrica (TGA), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), entre outras ²⁰ (Tabela 3.7). Essas técnicas permitem obter informações a respeito da variação da massa, pureza, ponto de fusão e de ebulição, estabilidade térmica, calores

específicos e de transição, diagramas de fase, transições vítreas, cinética da reação, estudo de catalisadores, entre outros³⁴.

Tabela 3. 7 Técnicas da Análise térmica, propriedades físicas e utilização.

| Técnica | Abreviatura | Propriedade | Usos |
|---------------------------------------|--------------------|------------------------|---|
| Análise Termogravimétrica | TGA | Massa | Decomposição |
| Termogravimétrica Derivada | DTG | Massa | Desidratação Oxidação |
| Análise Térmica Diferencial | DTA | Temperatura | Mudança de fase Reações |
| Calorimetria Exploratória Diferencial | DSC | Entalpia | Capacidade de calor Mudança de fase Reações Calorimetria |
| Análise Termomecânica | TMA | Deformação | Mudanças Mecânicas Expansão |
| Análise Dinâmico Mecânica | DMA | Propriedades Mecânicas | Mudança de fase Cura de polímero |
| Análise de gás envolvido | EGA | Gases | Decomposição Catálise e reação de superfície |
| Termoptometria | - | Ótica | Mudança de fase Reações de superfície Mudanças de coloração |

A TGA é uma técnica termo analítica que acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou da temperatura, e a DTG se trata de um arranjo matemático, na qual a derivada da variação de massa em relação ao tempo é registrada em função da temperatura ou tempo, ou seja, a DTG é a derivada primeira da TGA. Para a realização da análise termogravimétrica é necessário a utilização da termobalança, composto por: balança resgistradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno, conforme Figura 3. A termobalança é um instrumento que permite a pesagem contínua de uma amostra em função do aquecimento ou resfriamento²⁰.

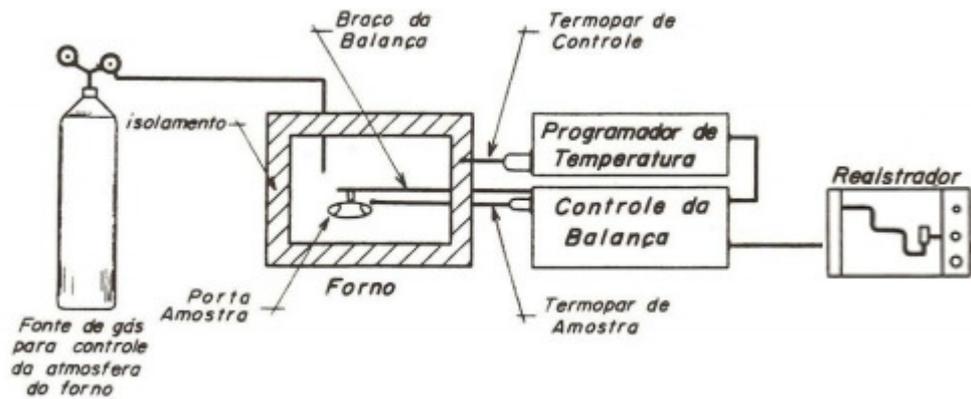


Figura 3. 10 Diagrama de um equipamento para análise termogravimétrica. Denari, 2012,²⁰.

A diferença entre DSC e DTA consiste basicamente no fato de que a primeira é um método calorimétrico no qual são medidas diferenças de energia, enquanto que na DTA são registradas diferenças em temperatura. Para se obter os dados da DSC são empregados duas modalidades: Calorimetria Exploratória diferencial por Compensação de Potência (a referência e a amostra são mantidas na mesma temperatura e a potência dissipada pelos aquecedores é relacionada com a energia envolvida: endotérmico ou exotérmico) e Calorimetria Exploratória diferencial por Fluxo de calor (a amostra e a referência são colocadas sobre um disco de metal e a troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco). Apesar dos dois sistemas fornecerem informações diferentes é possível obter resultados semelhantes por meio de calibrações adequadas²⁰.

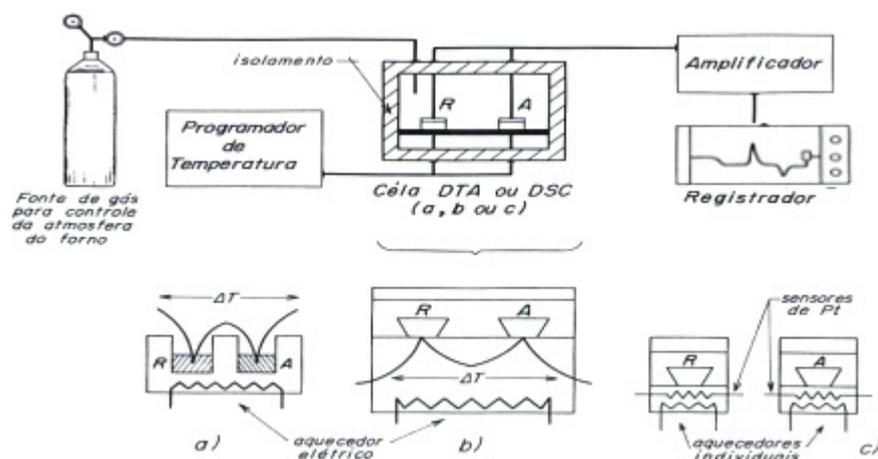


Figura 3. 11 Esquema genérico para DTA e DSC. a) DTA; b) DSC com fluxo de calor; c) DSC com compensação de potência. Denari, 2012,²⁰.

Neste trabalho, foi utilizado a Análise Térmica para relacionar os processos como absorção ou liberação de calor à perda e/ou ganho de massa das amostras catalíticas em função do tempo ou da temperatura.

3.5.5 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

A Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) é uma técnica largamente empregada para determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de elementos traços (que estão presentes em baixas concentrações) em diversos tipos de amostras, sejam elas sólidas, líquidas, gasosas ou em suspensões.

O princípio da técnica baseia-se na medida da radiação eletromagnética por átomos gasosos no estado fundamental. O processo de formação de átomos (atomização) pode ser obtido via chama, via eletrotérmica ou por reação química específica ⁴⁶.

A concentração do elemento em análise está relacionada com a capacidade de absorção da radiação de frequência específica, que é emitida por uma fonte espectral, a quantificação obedece a lei de Lambert-Beer:

$$A = 2,303 \kappa N_v l$$

Onde:

A é a absorvância;

κ é o coeficiente de absorção atômica espectral;

N_v é o número total de átomos livres presentes;

l é o comprimento do caminho óptico.

Os componentes básicos de um espectrômetro de absorção atômica incluem: fonte de radiação, que emite o espectro do elemento de interesse; célula de atomização, na qual os átomos da amostra são produzidos; monocromador para a dispersão da luz e seleção do comprimento de onda; detector que mede a intensidade da luz transformando o sinal luminoso em sinal elétrico amplificando-o; e o registrador que mostra a leitura depois do sinal ser processado.

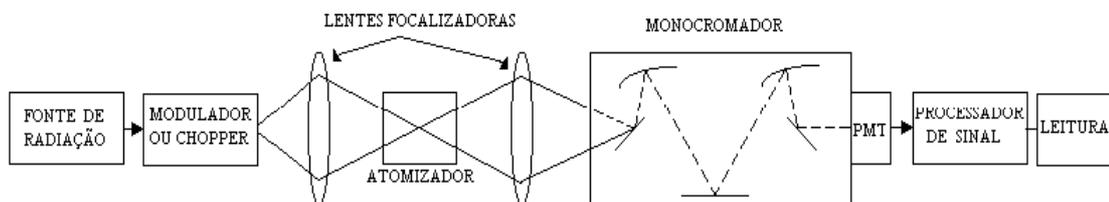


Figura 3. 12 Diagrama de um Espectrômetro de Absorção Atômica. Adaptado de Skoog, 2010, ⁷¹.

No presente trabalho, a AAS foi importante para caracterizar e quantificar os elementos presentes nas soluções após a realização dos testes de degradação.

3.5.5 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

A espectrofotometria visível e ultravioleta (UV-Vis) é um dos métodos analíticos mais utilizadas nas determinações analíticas em diversas áreas. É utilizada para determinações de espécies inorgânicas e orgânicas, para a identificação dos grupos funcionais na molécula e determinação quantitativa de compostos contendo grupos absorventes.

A região ultravioleta do espectro corresponde a faixa entre 200 a 400 nm, e a região do visível entre 400 a 800 nm. As energias correspondentes a essas regiões são ao redor de 150 a 72 k.cal.mol⁻¹ na região ultravioleta, e 72 a 36 k.cal.mol⁻¹ para a região visível. Energias dessa magnitude correspondem, muitas vezes, à diferença entre estados eletrônicos de muitas moléculas ⁷¹.

A incidência de uma radiação contínua (feixe de luz) sobre uma amostra resulta em absorção da radiação, onde átomos e moléculas passam de um estado de energia mais baixa (estado fundamental) para um estado de energia maior (estado excitado). A radiação é quantizada, ou seja, possui um valor igual à diferença de energia entre os estados excitado e fundamental ⁷¹.

A absorção da região visível e ultravioleta depende do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada ⁷¹.

A quantidade de luz absorvida corresponde a diferença entre a intensidade da radiação incidente (I_0) e a radiação transmitida (I), que é descrito pela *lei de Lambert-Beer*.

$$\text{Log}(I_0/I) = A = \epsilon c l$$

A = absorvância

ϵ = absorvidade molecular ou coeficiente de extinção

c = concentração do material absorvedor

l = espessura da amostra da amostra através da qual a luz passa.

A absorção pelos compostos orgânicos e inorgânicos é relacionada com uma deficiência de elétrons na molécula. Nos inorgânicos, o comprimento de onda de absorção das transições “ $d-d$ ” depende do metal envolvido, do número de grupos coordenados, da basicidade, dos átomos doadores e da geometria dos grupos coordenados.

Nos compostos orgânicos, os que possuem dupla ligação absorvem fortemente no ultravioleta remoto. Os compostos que possuem ligações simples e duplas alternadamente, chamadas de ligações conjugadas, produzem absorção em comprimentos de ondas maiores. Quanto mais extenso for o sistema conjugado, mais longos serão os comprimentos de onda absorvidos, podendo chegar à região do visível ⁷¹.

3.6 Ensaio de Ecotoxicidade

Os efluentes gerados pelas indústrias têxteis apresentam uma grande complexidade e variabilidade de compostos orgânicos potencialmente tóxicos, causando um grande impacto ambiental nos recursos hídricos. Normalmente, as tecnologias utilizadas para o tratamento de efluentes não garantem que o mesmo esteja isento de toxicidade, sendo necessário o seu monitoramento antes do descarte no ambiente aquático.

Ensaio de ecotoxicidade são análises indispensáveis para monitorar se os efluentes tratados são inertes ou se possuem contaminantes que podem afetar a vida de organismos aquáticos e a qualidade da água, já que somente a realização

de análises físico-químicas não são capazes de avaliar o potencial risco ambiental dos efluentes ¹⁵.

Normalmente, em um ensaio de ecotoxicidade é realizado um teste preliminar e um teste definitivo. O teste preliminar é feito para estabelecer o intervalo de concentrações: a concentração mais elevada na qual não é observado efeito algum, e a menor concentração que cause a mortalidade total dos organismos. Já o teste definitivo é realizado com o intervalo de concentrações estabelecido no teste preliminar, tendo-se uma série de diluições que permitem identificar em qual concentração o material a ser testado apresenta efeitos ou não sobre um determinado número de organismos ³⁸.

A *Artemia salina* é um microcrustáceo de água salgada utilizada nos ensaios de ecotoxicidade, pois seus ovos são facilmente encontrados no mercado, são resistentes à secagem e estocagem por longos períodos de tempo, além de um curto período de eclosão, de um a dois dias ¹⁵.



Figura 3. 13 Foto *Artemia salina*

As *Artemias* possuem de 8 a 10 mm de comprimento e colorações variadas, dependendo do tipo de alimentação consumida. Não possuem carapaça rígida e são ricos em proteínas, vitaminas e sais minerais, constituindo-se um dos melhores alimentos para os peixes. Seus ovos podem ser conservados por aproximadamente 10 anos e eclodem facilmente quando colocados em água salgada. A utilização das *Artemias* nos experimentos de ecotoxicidade constitui-se em um método rápido, de fácil manuseio e de baixo custo.

As *Artemias* reproduzem-se por partenogênese ou sexualmente e seu crescimento envolve uma série de mudas, passando por estágios do ovo até a maturidade sexual que é atingida em duas semanas e podem produzir cerca de

200 náuplios a cada cinco dias. O ciclo de vida da Artemia se fecha em 21 dias. O jovem náupilo tem um tamanho de 0,45 mm de comprimento e 0,1mm de largura com peso de 0,01 mg. Passa de metanáupilo fase I e II graças às reservas vitelinas. Do sétimo ao décimo dia de nascido passa para os estágios metanáupilo III e IV, que diferem um do outro no grau de segmentação do corpo, na transformação da 2ª antena e na aparência das pernas torácicas. Durante esse período o corpo aumenta de 0,5 para 2,5 a 4 mm. Com 5 a 6 mm até chegar a adulto com 15 a 16 mm, os jovens náuplios estarão quase sempre se acasalando

15.

4 Materiais e Métodos

4.1 Desmantelamento das baterias e obtenção dos materiais reciclados (hidróxidos e óxidos de cobalto)

Foram desmanteladas 3 baterias de celulares do tipo íon lítio da marca Samsung de três diferentes fabricantes (China, Vietnam e Brasil) de forma aleatória. Seus constituintes foram separados (catodo, anodo, separador, invólucros metálicos e invólucros plásticos), conforme Figura 4.1, e tiveram suas massas determinadas.

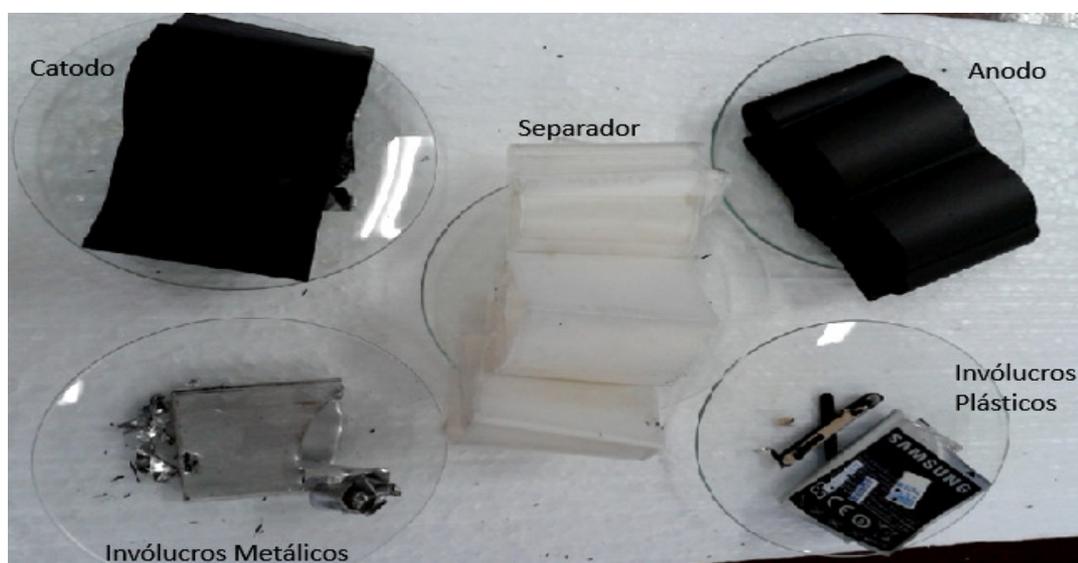


Figura 4. 1 Foto dos constituintes de uma bateria após o desmantelamento.

Os constituintes catódicos de cada bateria foram retirados das fitas de alumínio com o auxílio de uma espátula e tiveram suas massas determinadas. Em seguida, foram secos em estufa por 24 h a 100 °C para a volatilização dos solventes orgânicos e suas massas também foram determinadas após a secagem.

Aos pós retirados de cada catodo, objeto de estudo deste trabalho, foram adicionados 100 mL de H₂O, 10 mL de H₂SO₄ 6 mol/L e 8 mL de H₂O₂ 36% v/v. As soluções foram aquecidas de 70 a 80 °C, sob agitação, por 2 horas e deixadas em repouso por 24 horas. As soluções resultantes foram filtradas, os materiais retidos nos papéis de filtro foram levados à estufa por 24 h e em seguida

pesados. Aos filtrados foram adicionados quantidade suficiente de KOH sólido para ajuste do pH até 2, e em seguida deixados em repouso por 24 horas. Posteriormente foi adicionado mais KOH sólido para elevação brusca do pH e solução de NaOH 1N para o ajuste suave do pH até 10 para a precipitação dos respectivos hidróxidos, que foram colocados em estufa a 100°C por 24 horas.

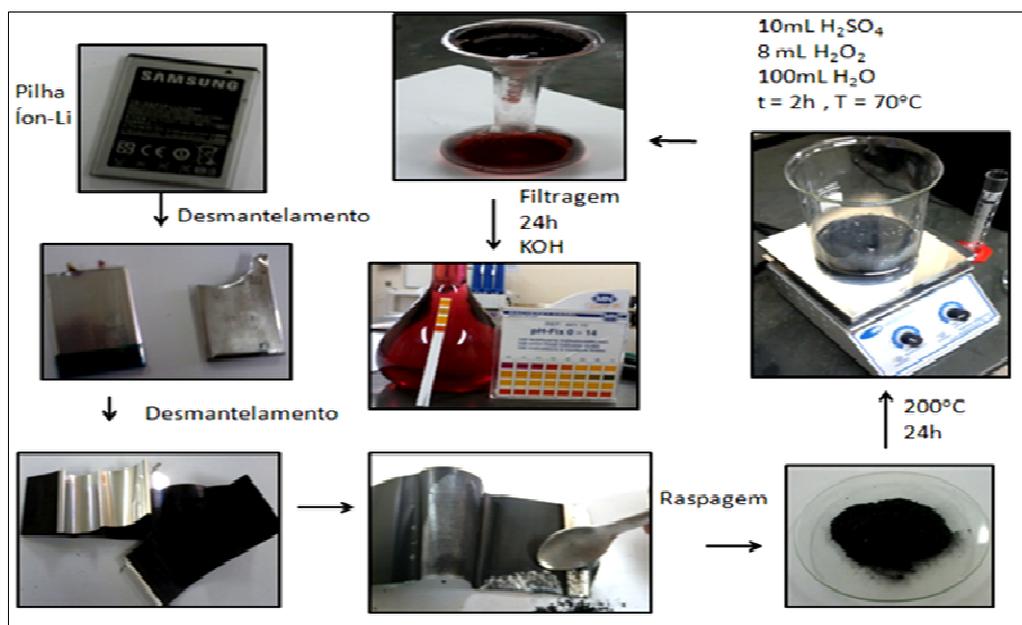


Figura 4. 2 Fluxograma de obtenção das soluções dos hidróxidos a partir das pilhas íon-Li.

Os pós dos hidróxidos obtidos foram tratados termicamente para a obtenção dos respectivos óxidos. Para isso, colocou-se amostras no Forno Mufla da marca SP Labor modelo SP1200, com a seguinte programação: de 25 a 300 °C por 3 h, de 300 a 300 °C por 3 h, e de 300 a 25 °C por 3 h.

Para facilitar a compreensão do texto, foram criados códigos para os pós dos hidróxidos e para os pós dos óxidos obtidos, conforme figura 4.3.

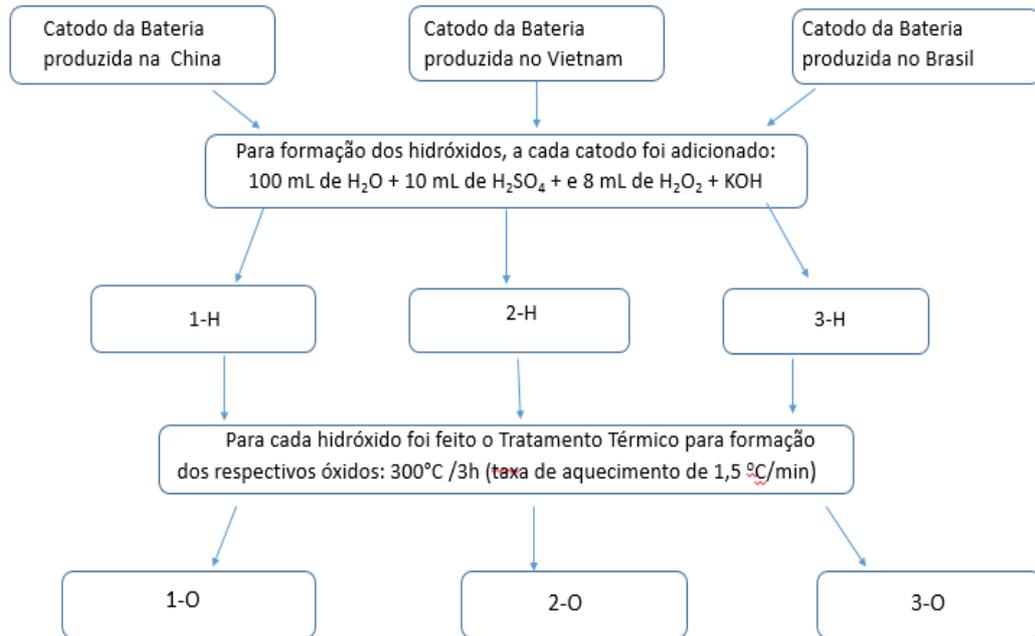


Figura 4. 3 Fluxograma dos pós de hidróxidos e óxidos obtidos a partir das baterias exauridas

4.2 Técnicas Utilizadas

Os hidróxidos de cada bateria de celular foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Térmica e Espectrometria de Absorção Atômica.

4.2.1 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Os pós dos catodos reciclados foram analisados em um microscópio de varredura da marca Hitachi acoplado à Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) onde foram obtidas imagens com diferentes aumentos. A análise por EDS permitiu a identificação e quantificação dos elementos químicos presentes nos materiais. As amostras foram depositadas em uma fita dupla face e inseridas no microscópio sem a necessidade de preparo prévio.

4.2.2 Difração de Raios X (DRX)

Os pós também foram analisados por DRX em um equipamento LabX, modelo XRD6000 da marca Shimadzu e velocidade de varredura de 2 graus/min. Os difratogramas foram posteriormente tratados usando o software Fullprof (www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html)³² para identificação das fases cristalográficas.

4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

As análises foram realizadas em um espectrômetro Spectrum XG da marca Perkin Elmer. As amostras foram misturadas com KBr, trituradas e pastilhadas e analisadas na faixa de comprimento de onda de 400 a 600 nm, para identificação dos grupos funcionais.

4.2.4 Análise Térmica

A análise térmica dos pós obtidos foram realizadas, no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química da UFMG, em um equipamento Mettler. Para isso, as amostras foram colocadas em um cadinho de alumínio, em atmosfera de ar sintético ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), submetidos ao tratamento térmico de 25 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sendo utilizadas de 3 a 8 mg de massa das amostras.

4.2.5 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

A atividade catalítica de cada material foi avaliada através da descoloração do corante AM no aparelho UV-Vis da marca Fenton por meio da variação da absorbância da solução com o tempo, no comprimento de onda de 659 nm.

4.2.6 Espectrometria de Absorção Atômica

Após a realização dos testes de degradação do AM, as soluções supostamente degradadas foram centrifugadas a 2000 rpm por 5 minutos, e posteriormente reservadas para a caracterização por espectrometria de absorção atômica para determinação dos elementos presentes, utilizando um espectrofotômetro modelo AA-1275A da Intralab.

4.3 Testes de degradação das Soluções de Corante com os Catalisadores

A atividade catalítica dos catodos reciclados foi avaliada através da degradação do corante AM sob diferentes condições. Para isso, foram preparados 50 mL de solução do corante AM na concentração de 9 ppm. A esta solução foi adicionada diferentes massas dos hidróxidos e óxidos e diferentes volumes de H₂O₂ 36% v/v. Em intervalos de 20 minutos retirou-se alíquotas de 5 mL da solução e que foram então centrifugadas (centrífuga QUIMIS, modelo Q318M) por 5 minutos. O sobrenadante foi transferido para uma cubeta de quartzo e submetidas à espectroscopia de UV-vis para a variação da absorbância da solução de AM com o tempo no comprimento de onda de 659 nm. Para essas análises foi utilizado Espectrofotômetro Femtom 800 XI.

É importante salientar que não foi objetivo do trabalho tratar o efluente gerado pela indústria têxtil, e sim avaliar o teor de degradação de soluções previamente preparadas do corante AM. A porcentagem de degradação do corante, associada à descoloração, será avaliada através da variação da absorbância em função do tempo.

4.4 Ensaio de Ecotoxicidade

Os produtos gerados nos testes de degradação do AM foram testados quanto à sua toxicidade, utilizando *Artemias salinas*⁵³. Para eclosão dos ovos foi preparado uma solução com 30 g de NaCl (sal marinho), 1L de água destilada e uma pequena quantidade de ovos de *Artemias*. O recipiente contendo a solução salina foi deixado em repouso e em uma caixa fechada, sob uma lâmpada por 48 h em temperatura ambiente.

Os experimentos foram realizados em tubos de ensaio de 10 mL e em triplicata para cada uma das concentrações, obtidas através da diluição seriada, proveniente das soluções catalíticas após a realização dos testes de degradação.

A diluição seriada consistia basicamente na retirada de uma alíquota de 1 mL de cada solução catalítica e 8 mL da solução salina para a diluição 10^{-1} . Da solução obtida anteriormente, retirou-se 1 mL e foi adicionado 8 mL da solução salina para a diluição 10^{-2} . Esse procedimento foi repetido até obter soluções cada vez mais diluídas (10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} ...). Para cada solução obtida através da diluição seriada, foram adicionadas 10 larvas *Artemias* com o auxílio de uma micropipeta de Pasteur nos tubos de ensaio. O volume de cada tubo de ensaio foi então completado para 10 mL com a solução salina e foram armazenados em ambiente iluminado e fechado.

Decorrido o período de 12, 24 e 48 h, o número de larvas de *Artemias* vivas e mortas em cada tubo de ensaio era quantificado para determinar a concentração da amostra que causou mortalidade de 50%, ou seja a Dose Letal Média (DL_{50}) que consistia no teste preliminar. O mesmo procedimento foi realizado para o teste definitivo.

A metodologia descrita anteriormente foi refeita com as soluções catalíticas utilizando como base o mesmo período de tempo dos testes de degradação do AM, ou seja, 240 minutos. Assim, foram retirados alíquotas no início ($t = 0$), no meio (120 min) e no final (240 min) de cada solução originadas a partir dos testes de degradação do AM utilizando cada material catalítico na fase hidróxido.

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização dos Materiais de Partida

Os resultados da caracterização dos materiais reciclados serão descritos a seguir.

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS

A Figura 5.1 mostra a caracterização microestrutural obtidos por MEV e EDS onde evidencia a porcentagem em massa dos principais componentes hidróxidos (1-H, 2-H, 3-H) reciclados.

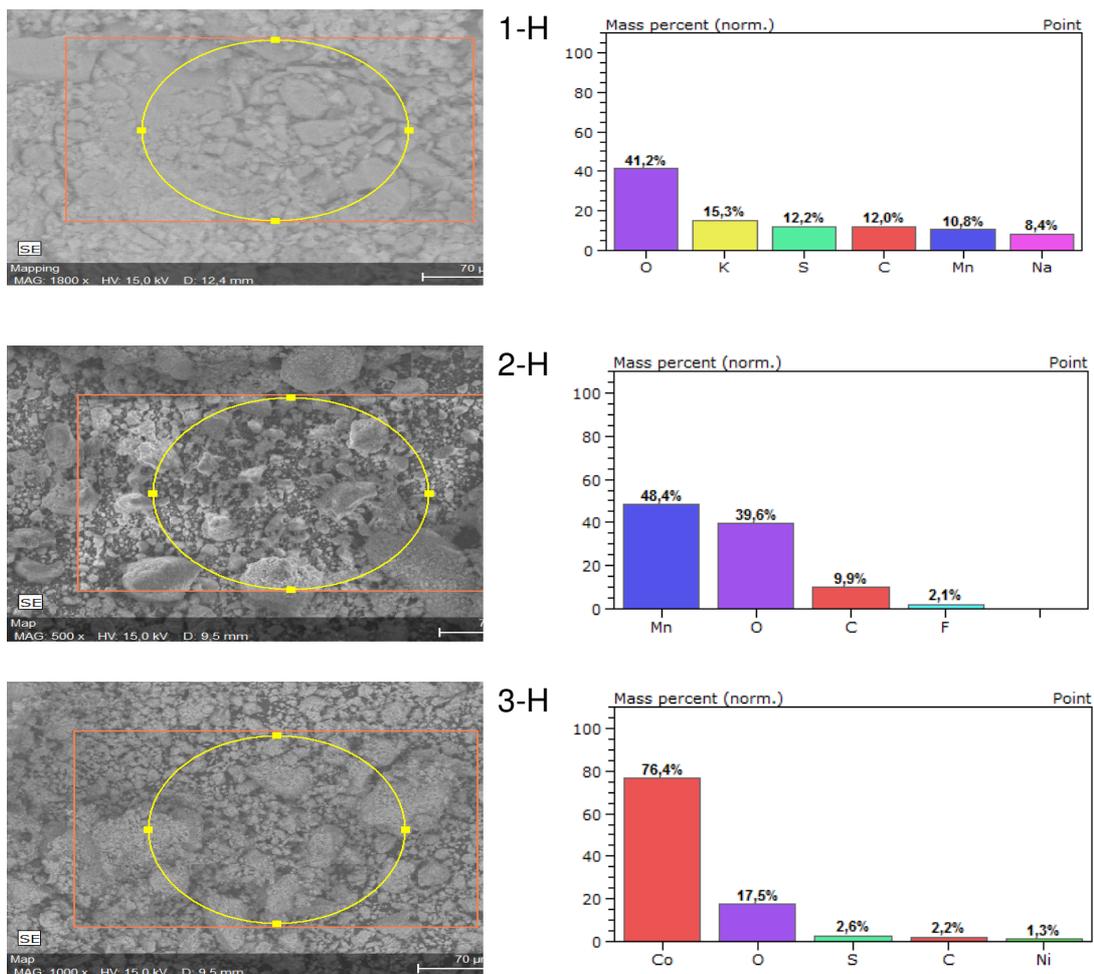


Figura 5. 1 Micrografias eletrônicas de varredura e composição via EDS das amostras dos hidróxidos Reciclados (a) 1-H, (b) 2-H (c) 3-H

A composição química e as concentrações de cada componente em uma bateria podem variar de acordo com a marca e o modelo ²⁶. A variação também pode ser observada para baterias de uma mesma marca de acordo com o local de produção.

As micrografias eletrônicas de varredura mostram a formação de grãos de menor granulometria (maior área superficial) e mais compactos para o pó 1-H. Quanto à composição mássica dessa bateria, pode-se observar que o Mn é o único metal de transição presente. A presença dos elementos K, Na, O e S se deve, possivelmente, aos compostos Na_2SO_4 e do K_2SO_4 , originadas dos hidróxidos (NaOH e KOH) que foram utilizados na precipitação dos referidos hidróxidos reciclados e que também serão evidenciados por difração de raios X.

Analisando a micrografia do pó 3-H, percebe-se que esta possui uma granulometria um pouco maior e menos compacta que a bateria 1-H. O Co é o elemento de transição em maior proporção e o Ni possivelmente aparece como resíduo proveniente do eletrólito, devido à sua pequena porcentagem, não exercendo efeito sobre a degradação do corante.

Para o pó 2-H a micrografia mostra uma maior granulometria (menor superfície de contato) e menor compactação das partículas em relação às outras duas baterias. E em relação à sua composição, o Mn é o elemento de transição que se destaca.

Para um catalisador, quanto maior for a superfície disponível para os reagentes, maior será a conversão dos produtos, caso fenômenos difusivos não estejam envolvidos. No entanto, na prática, o catalisador não possui sua superfície energeticamente homogênea com todos os seus sítios de adsorção equivalentes e com a mesma quantidade de energia para interagir com as moléculas do reagente, por isso não há uma relação direta entre área superficial e atividade catalítica⁷⁰.

5.1.2 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 5.2 mostra o difratograma para o pó 1-H. Pode-se observar a fase cristalográfica $\text{Mn}(\text{OH})_2$, conforme esperado (já que no MEV o Mn foi verificado como metal de transição), mas também observa-se a presença das fases cristalográficas Na_2SO_4 e do K_2SO_4 , que são produtos originados do excesso das bases (NaOH e KOH) utilizadas como reagentes na obtenção do hidróxido. O excesso desse material adsorvido foi proposital, pois pretendia-se trabalhar condições diferentes dos pós obtidos, já que em duas baterias foram encontradas o Mn como metal de transição constituinte do catodo. A fase cristalográfica de cada substância foi observada em planos cristalográficos diferentes, representadas entre parênteses. Para a fase cristalográfica do $\text{Mn}(\text{OH})_2$ foi observados os planos cristalográficos (100) (002) (012) (102) (111) e (200).

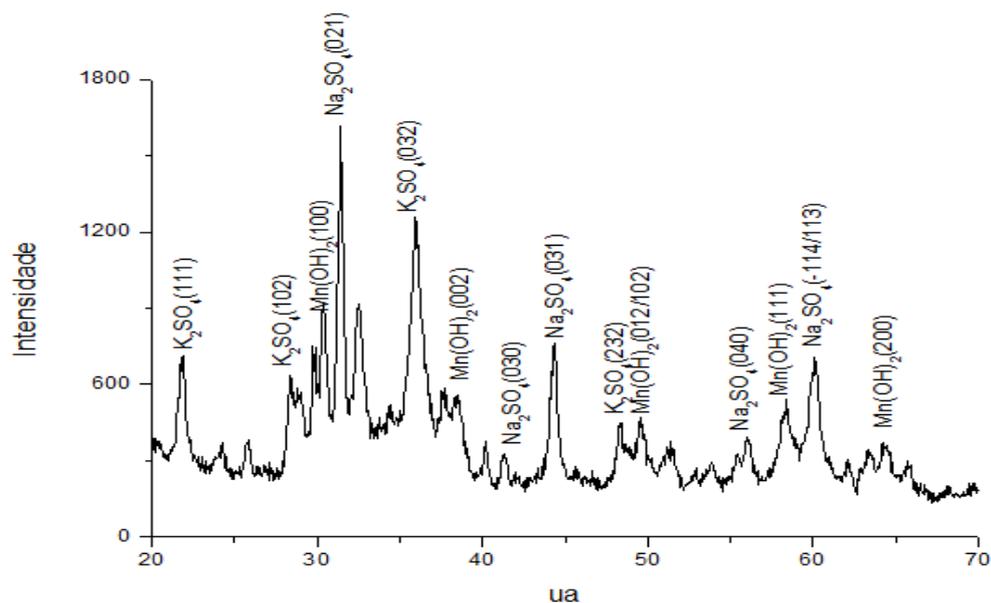


Figura 5. 2 Difratoograma de raios X do pó 1-H.

Na Figura 5.3 é mostrado o difratograma do pó do 2-H. Nota-se as fases cristalográficas $Mn(OH)_2$ com planos cristalográficos (100) (002) (111) e (200).

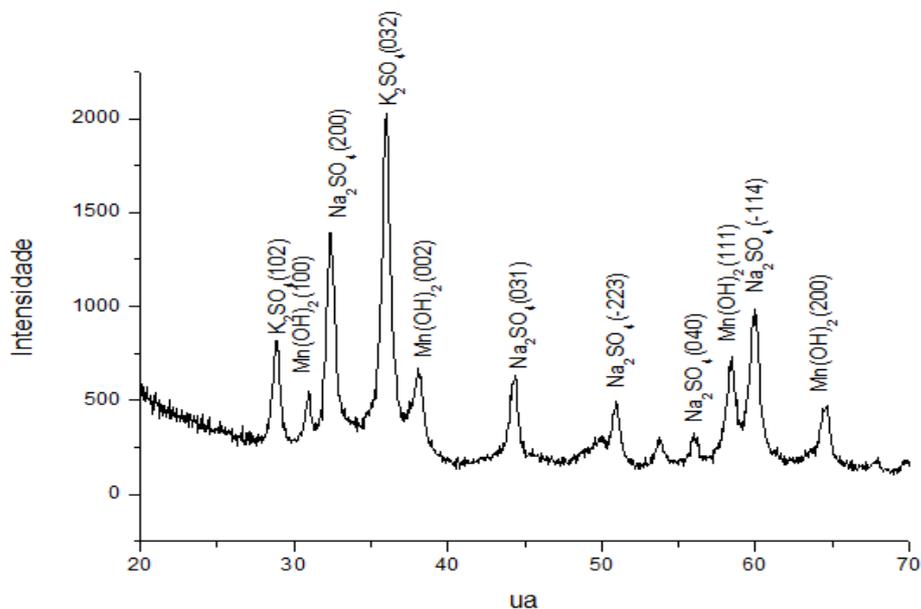


Figura 5. 3 Difratoograma de raios X do pó 2-H.

O difratograma do pó do 3-H está representado na Figura 5.4. Pode-se observar as fases cristalográficas do K_2SO_4 e Na_2SO_4 e do $Co(OH)_2$ sendo para este último evidenciados os planos cristalográficos: (100), (011), (101), (110) e (111)

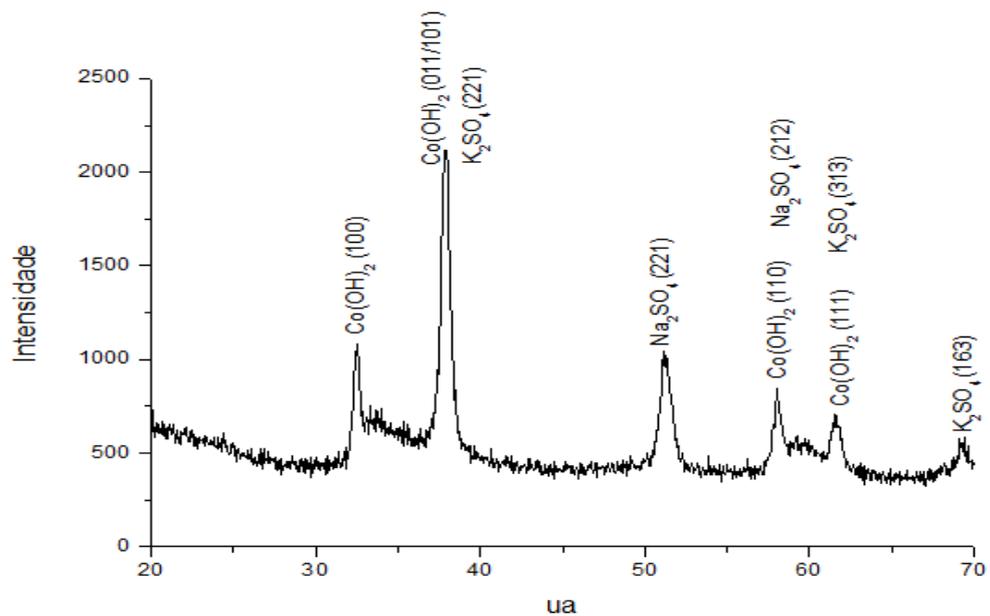


Figura 5. 4 Difratoograma de raios X do pó 3-H.

5.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de infravermelho das amostras dos hidróxidos reciclados está representado na Figura 5.5. A região do espectro entre 300 a 600 cm^{-1} compreende os estiramentos da ligação metal/oxigênio para os hidróxidos. Desta forma, esta região possui um interesse especial devido à sua especificidade. O estiramento da ligação Co-O aparece em um número de onda maior se comparado com o estiramento Mn-O, isto se deve as massas sutilmente diferentes dos dois metais.

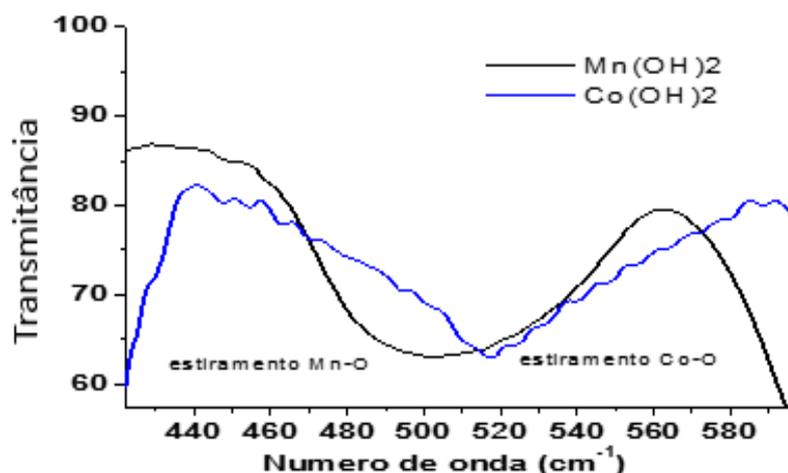


Figura 5. 5 Espectros de Infravermelho para o $Mn(OH)_2$ e $Co(OH)_2$.

5.1.4 Análise Térmica

A análise térmica dos hidróxidos reciclados, são mostrados nas figuras 5.6, 5.7 e 5.8, onde as curvas pretas superiores correspondem à DTG, a preta inferior à TG e a vermelha é a curva de DSC.

A análise térmica para o pó 1-H, cuja constituição predominante é possivelmente o $Mn(OH)_2$, é mostrada na Figura 5.6. Os picos endotérmicos, mostrados na curva vermelha, referem-se às perdas de massas e podem ser associados com as respectivas temperaturas. Para esta amostra, observa-se 3 perdas de massa: a primeira correspondendo a 3,07%, a segunda a 3,22% e a terceira de 0,78%, estando associadas a picos endotérmicos nas temperaturas de 50 °C, 210 °C e 310 °C, respectivamente. Esses picos estão associados a reações específicas: o primeiro à saída de H_2O , o segundo à formação do óxido Mn_3O_4 e o terceiro pico (menos intenso, a aproximadamente 340 °C, pode estar associado à formação de sais (como Na_2SO_4 ou K_2SO_4) provenientes da síntese deste hidróxido.

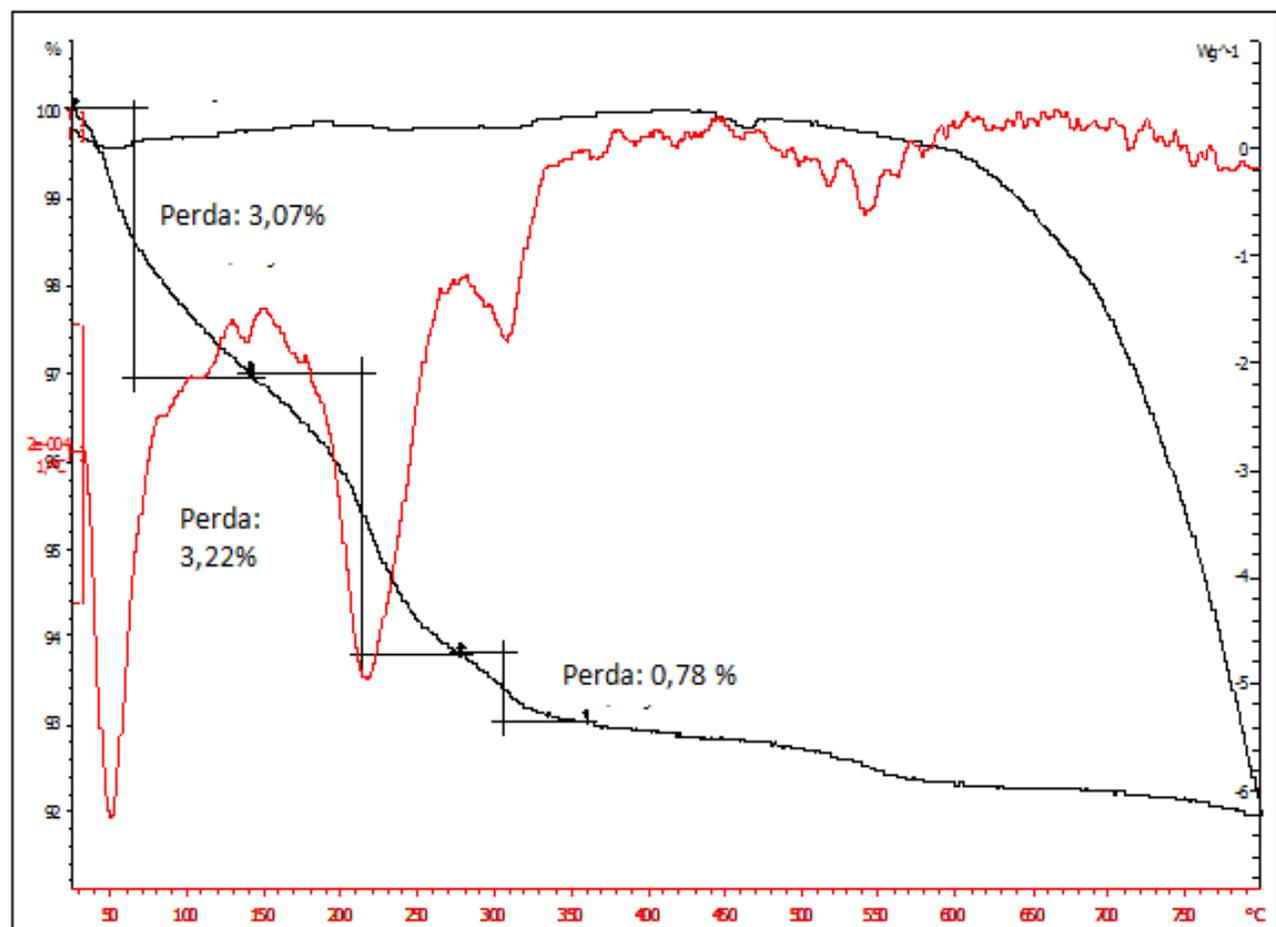


Figura 5. 6 Análise termogravimétrica do pó 1-H.

A Figura 5.7, mostra a análise térmica do pó 2-H, constituído por $\text{Mn}(\text{OH})_2$. É possível verificar duas perdas de massas significativas na curva de TG/DTG: uma de 2,96% associada a um pico endotérmico, a aproximadamente 50 °C, proveniente da saída de água. Neste caso, este pico é menos intenso que no caso do $\text{Mn}(\text{OH})_2$ da primeira bateria, devido ao fato deste material ter sido mais lavado durante a síntese e por isso apresentou uma concentração menor de sais provenientes da neutralização, fato evidenciado por DRX. A segunda perda de massa (4,28%), a aproximadamente 230 °C, deve-se, possivelmente, à formação de Mn_3O_4 .

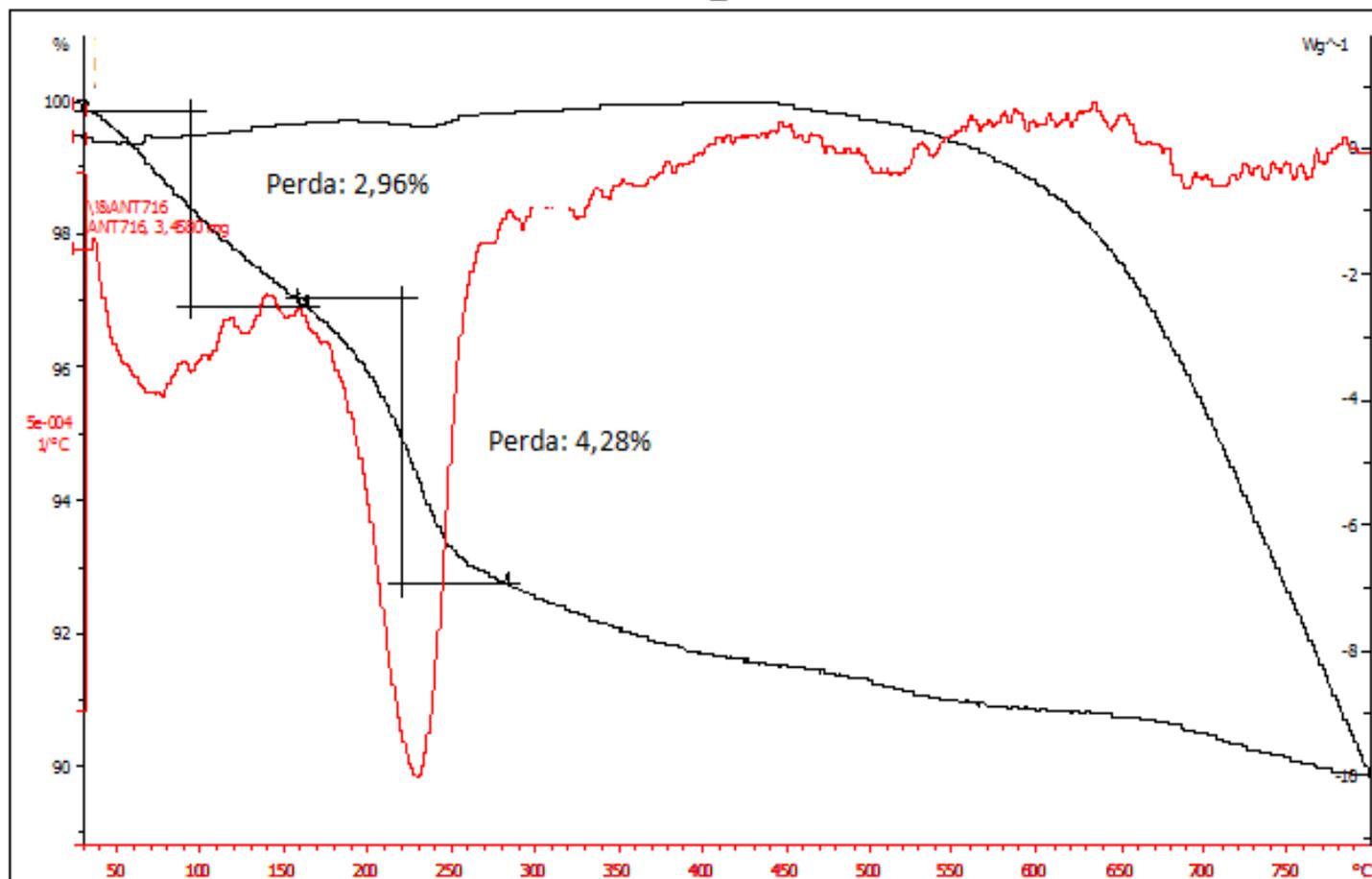


Figura 5. 7 Análise termogravimétrica do pó 2-H.

Na Figura 5.8 a análise foi feita para o hidróxido 3-H constituído por $\text{Co}(\text{OH})_2$. Observa-se, para este caso, 4 perdas de massa significativas: a primeira correspondendo a 8,94%, associada a um pico endotérmico a 83,13 °C, possivelmente devido à saída de água. A segunda perda de 8,35% associada também a um pico endotérmico de 235,77 °C e a terceira de 6,81% a 316,49 °C devem possivelmente à formação do óxido de cobalto (Co_3O_4). Por último, a perda de 4,77%, a aproximadamente 750 °C, correspondendo à formação de CoO_2 .

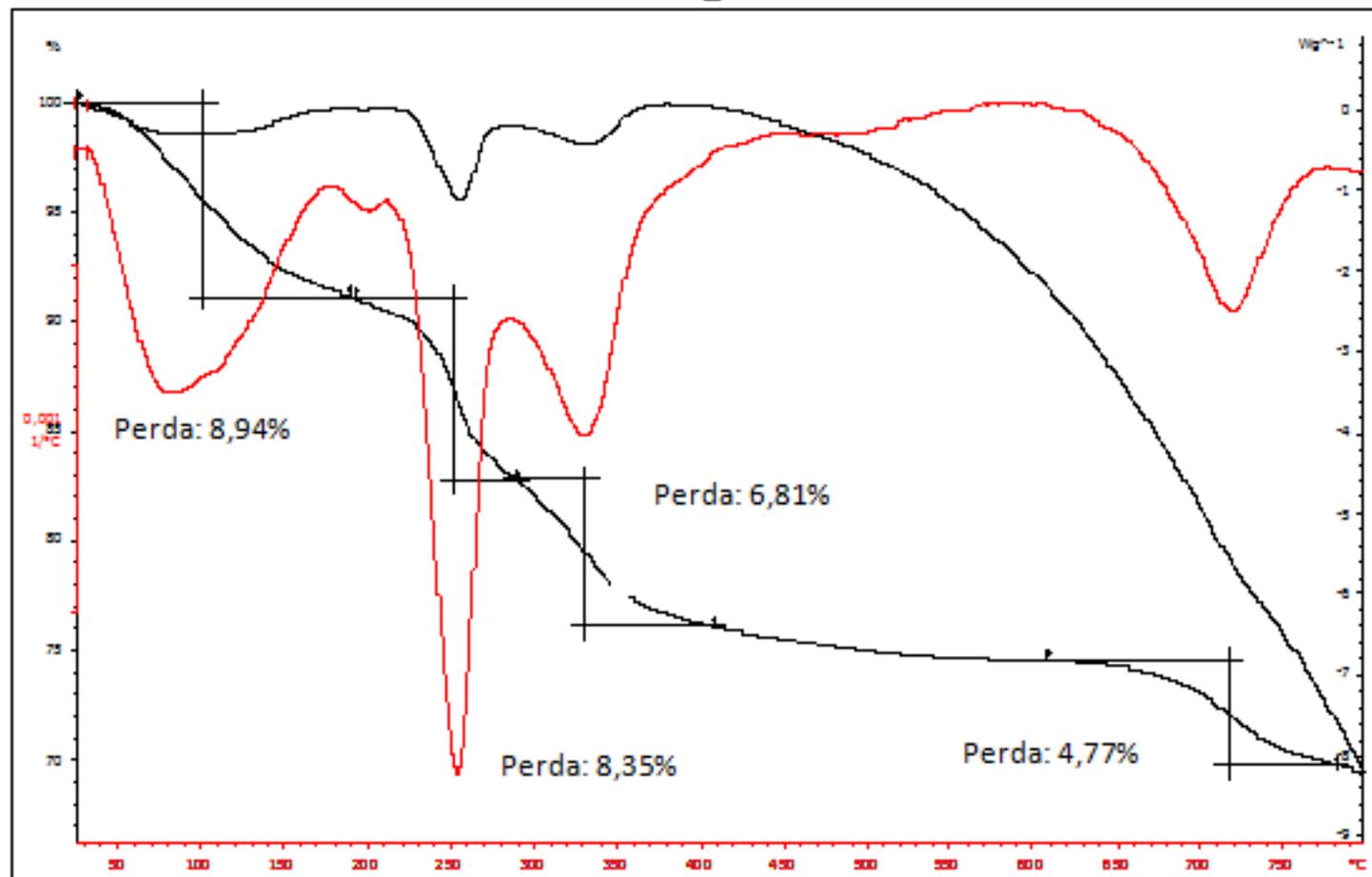


Figura 5. 8 Análise termogravimétrica do pó 3-H.

5.2 Testes de Degradação com os Hidróxidos 1-H, 2-H e 3-H

Neste item serão mostrados os resultados obtidos para a degradação do AM utilizando os pós 1-H, 2-H e 3-H, sendo que para o catalisador mais eficiente, na forma de hidróxido e de óxido, foram feitas variações de parâmetros experimentais como: concentração do catalisador (pó), concentração de H_2O_2 , pH e adição ou não de $NaHCO_3$. Nos testes realizados, a variação (diminuição) da absorbância com o tempo foi proporcional ao teor de descoloração do corante. A porcentagem de degradação foi calculada através da diferença entre a absorbância inicial e a absorbância final.

Para cada um desses testes, mostrados a seguir, foi utilizado como padrão 50 mL da solução azul de metileno (9 ppm), 50 mg do pó do hidróxido obtido e 3 mL de H_2O_2 . Em todas as etapas dos experimentos realizados, fez-se o branco, que continha apenas o AM e o H_2O_2 . As curvas de degradação para os três catalisadores são mostradas na Figura 5.9.

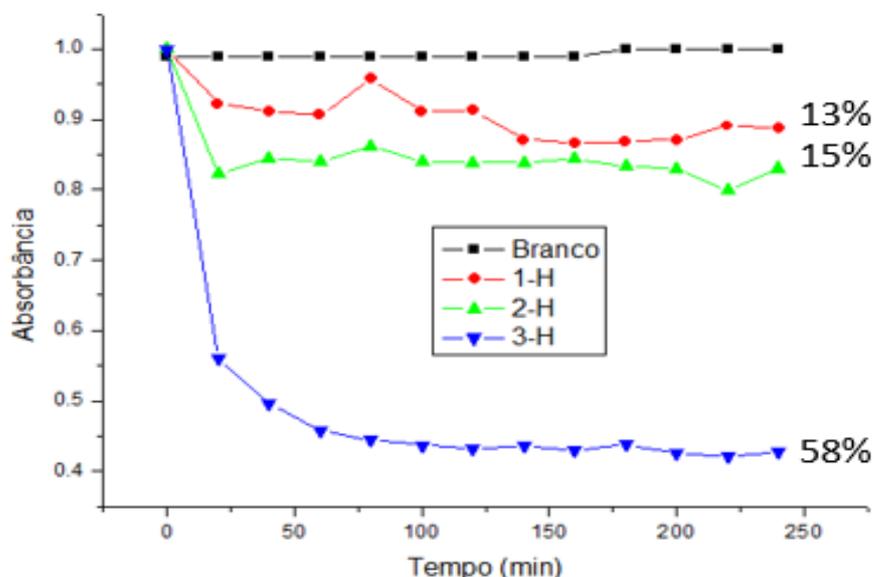


Figura 5. 9 Descoloração do AM para 50 mg de cada catalisador, 50 mL AM 9 ppm, 3 mL de H_2O_2 , pH 7.

No intervalo de tempo estudado, o teste foi bastante promissor, pois quando não é adicionado nenhum catalisador (branco) praticamente não houve degradação do corante, enquanto que na presença dos catalisadores sintetizados, cada pó propiciou um teor de degradação diferente. O AM é um

corante que apresenta boa estabilidade e, de acordo com estudos realizados, o grau de descoloração do corante é cerca de 8% na ausência de um catalisador, sendo baixa a taxa de decomposição oxidativa do corante pelos radicais gerados a partir do H_2O_2 ^{43,44}.

O teste que apresentou maior eficiência foi aquele realizado com o material do catódico 3-H, cerca de 58% de descoloração do corante em 240 minutos, enquanto que aqueles realizados com o material do catódico 1-H e 2-H propiciaram uma degradação de apenas 13 e 15% respectivamente no mesmo intervalo de tempo. Esses dados comprovam que o $Co(OH)_2$ (presente no hidróxido 3-H) possui melhor atividade catalítica que o $Mn(OH)_2$ (presentes nos hidróxidos 1-H e 2-H) na degradação do AM, constituindo-se um catalisador heterogêneo bastante promissor na descoloração e possível degradação da molécula de AM.

É importante salientar que, há grandes variações na composição química e na massa de cada bateria, mesmo quando se trata do mesmo fabricante. Neste trabalho foi constatado que o catalisador 3-H possui basicamente como composição o $Co(OH)_2$, e ambos os catalisadores 1-H e 2-H possuíam o $Mn(OH)_2$ como constituinte. Entretanto, o $Co(OH)_2$ se mostrou mais eficiente no processo de degradação, conforme já evidenciado. A pequena diferença apresentada na porcentagem de degradação do AM entre os dois catalisadores de manganês (1-H e 2-H) deve-se ao fato do material 2-H ter passado por um maior número de lavagem após a precipitação do respectivo hidróxido, sendo, portanto, obtido em um maior grau de pureza.

Estudos foram feitos utilizando os íons Mn e Co como catalisador e também evidenciaram boa atividade catalítica destes materiais na degradação de moléculas orgânicas ⁷. Cada material apresenta atividade catalítica diferenciada, uma vez que materiais diferentes, ou até mesmo fases diferentes de um mesmo material podem gerar radicais diferentes no processo de degradação.

5.2.1 Hidróxido Reciclado 3-H

A seguir será mostrada a influência de alguns parâmetros (variação da massa do pó, da quantidade de H_2O_2 , do pH, e da adição de $NaHCO_3$) na

degradação do AM para o pó 3-H, uma vez que este material apresentou maior atividade catalítica na possível degradação do corante nas concentrações padrões (50 mL da solução azul de metileno, 50 mg do pó do hidróxido obtido e 3 mL de H₂O₂) de cada reagente, conforme figura 5.9.

5.2.1.1 Hidróxido 3-H: Efeito da Concentração do Catalisador

Com a maior descoloração do catalisador 3-H foi investigada, primeiramente, a relação da degradação do corante com a concentração do catalisador na solução. Foram utilizados 50 mg, 100 mg e 200 mg do catalisador 3-H, constituído em maior proporção por Co(OH)₂ conforme caracterizações do EDS e DRX.

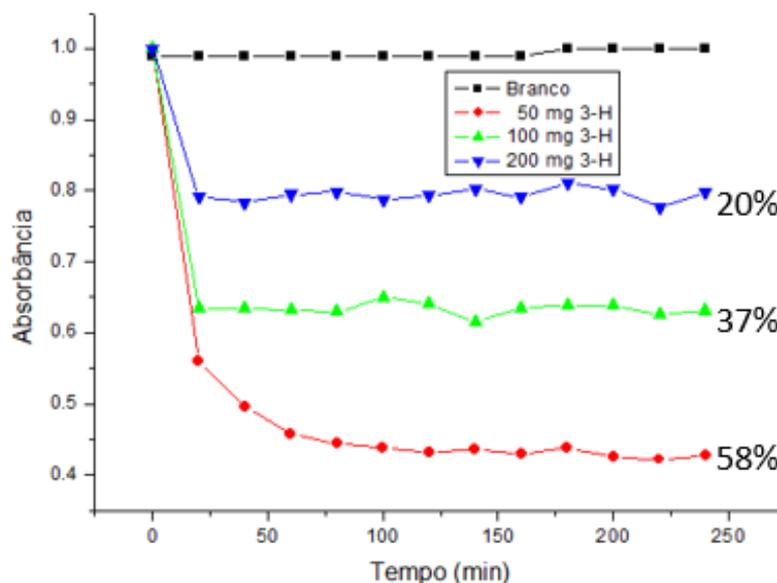


Figura 5. 10 Descoloração do AM para diferentes concentrações do catalisador 3-H, 50 mL AM 9 ppm, 3 mL H₂O₂, pH 7.

É possível verificar que em quantidades maiores a degradação do corante tende a diminuir. Isso se deve ao fato da possível absorção do radical pelo catalisador, sendo esta possivelmente, a etapa lenta do processo. Isso demonstra que a concentração do catalisador é um parâmetro que interfere drasticamente no processo de degradação do AM. É importante salientar que a necessidade da utilização de pequenas quantidades do catalisador à base de cobalto, torna o processo bastante atrativo em termos ambientais e econômicos.

5.2.1.2 Hidróxido 3-H: Efeito da Concentração de H₂O₂

Com o intuito de estudar o efeito da variação de concentração de H₂O₂ na degradação do AM, executou-se os testes utilizando 3 mL, 6 mL e 9 mL de H₂O₂ para 50 mg de 3-H em pH 7, conforme figura 5.11.

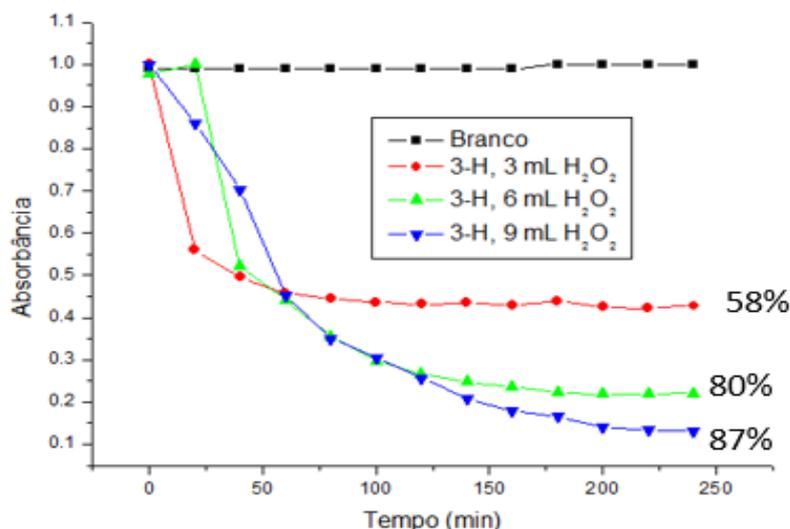


Figura 5. 11 Descoloração do AM para diferentes concentrações de H₂O₂, 50mL AM 9 ppm, 50mg do catalisador 3-H em pH 7.

Conforme Figura 5.11, a variação do volume de H₂O₂ é um fator que contribui para a degradação do AM. Foi possível observar que ao se utilizar 3 mL do peróxido, o teor de degradação alcançado foi de apenas 58%. No entanto, quando utilizado em maiores quantidades, percebe-se um aumento na degradação, chegando a 80% quando utilizado 6 mL e a 87% quando utilizado 9 mL do peróxido em 240 minutos. Esses resultados se justificam pelo fato de que a degradação de poluentes orgânicos como AM ocorre através da ação de radicais OH[•] que são agentes oxidantes fortes produzidos pela decomposição catalisada do H₂O₂ ^{26,35}.

5.2.1.3 Hidróxido 3-H: Efeito do pH

Para verificar a dependência da degradação do AM com o pH, foi realizado os testes com o 50 mL de AM, 50 mg do pó 3-H, 3 mL de H₂O₂ em pH 3 e 10, conforme Figura 5.12.

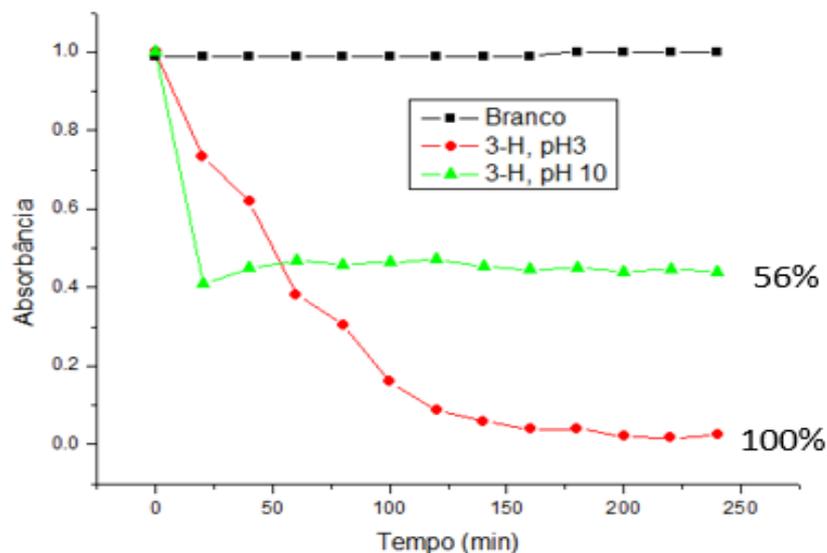


Figura 5. 12 Descoloração do AM em pH 3 e 10 para 50 mg de 3-H, 50 mL AM 9 ppm, 3 mL H₂O₂.

A diminuição do pH influencia positivamente a decomposição da molécula do corante, pois em pH ácido houve completa degradação do AM (100%), enquanto que em pH básico a taxa de degradação foi em torno de 56% em 240 minutos, conforme Figura 5.12.

Em estudos de degradação, os catalisadores heterogêneos de Co²⁺ apresentaram capacidade de oxidação semelhante em pH ácido e neutro, mas exibiram reatividade comparável ou mesmo melhorada em condições alcalinas. Contudo, em meio alcalino há uma alta exigência estequiométrica de H₂O₂ se comparado ao sistema Fenton utilizando o ferro, devido à excessiva lixiviação do metal, além da toxicidade ambiental do cobalto ⁷. No entanto, deve-se levar em consideração se o catalisador é um óxido misto ou não, um hidróxido ou outro composto. Ressaltando que o desempenho como catalisador na degradação de matéria orgânica de cada material catódico das baterias exauridas possui comportamento diferenciado, uma vez que há grandes variações qualitativas e quantitativas quanto à composição do catodo.

Diante dos resultados obtidos neste item, decidiu-se investigar o efeito da adição de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) nos valores de pH estudados, pois verificou-se na literatura trabalhos evidenciando o efeito positivo da utilização do íon bicarbonato na degradação de moléculas orgânicas ^{43,75,76}.

5.2.1.4 Hidróxido 3-H: Efeito da adição do Bicarbonato de Sódio

Para investigar a dependência da degradação do AM com a adição do bicarbonato de sódio, realizou-se os testes utilizando 50 mL de AM, 50 mg do pó 3-H, 3 mL de H_2O_2 e adições de 5, 15 e 30mg $NaHCO_3$ nas soluções anteriormente preparadas em pH 3 e 10, conforme Figura 5.13.

Verifica-se que a utilização do bicarbonato de sódio foi um fator que contribuiu possivelmente para a degradação do AM, proporcionando a total descoloração do corante em um intervalo de tempo muito pequeno, cerca de 80 minutos, utilizando diferentes concentrações de bicarbonato em pH 3 e 10.

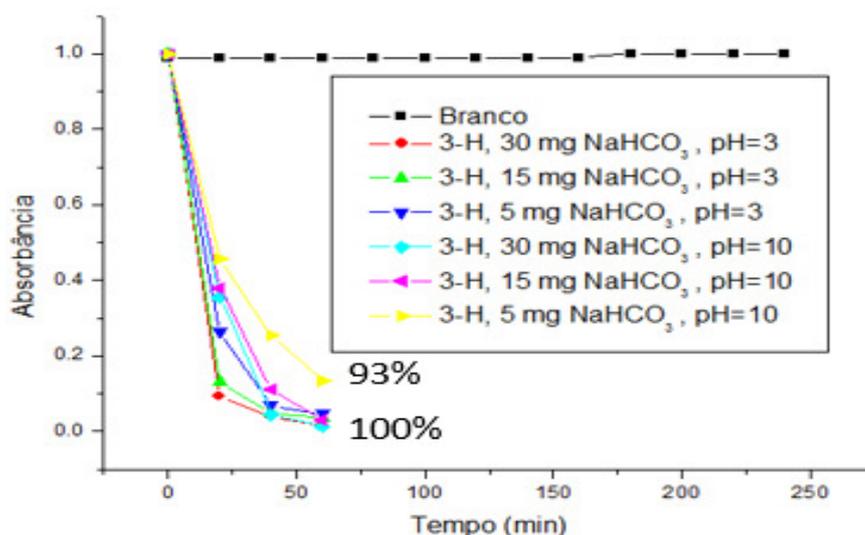


Figura 5. 13 Descoloração do AM em diferentes concentrações de $NaHCO_3$ em pH 3 e 10, 50 mL AM 9 ppm, 3 mL H_2O_2 , 50 mg do catalisador 3-H.

O ânion bicarbonato é um eficiente ativador para o peróxido de hidrogênio para a geração de muitas espécies de oxigênio ativo, incluindo o peroximonocarbonato (HCO_4^-) o superóxido (O_2^-) e o oxigênio singlete (O_2) - e um ligante complexante importante para alguns íons metálicos, pois provoca mudanças significativas em seus potenciais redox. No entanto, estudos detalhados dos mecanismos ainda são necessários para fornecer informações mais nítidas para a atuação dessas espécies na degradação dos poluentes orgânicos em águas residuais^{42,43,76}.

A adição de bicarbonato de sódio à uma solução contendo íons Co^{2+} e AM propicia a formação do complexo $[\text{Co}(\text{HCO}_3)]$, que reage com o H_2O_2 gerando OH^\cdot , contribuindo significativamente para degradação do corante ^{43,75,76}, conforme evidenciado na figura 5.13.

A alta eficiência do material utilizado ao longo do tempo e ampla faixa de pH é um importante fator para a escolha do catalisador. Estudos realizados utilizando Co e o NaHCO_3 , demonstram que a melhor taxa de degradação do AM é observada em pH 3. Contudo, diminuindo ou aumentando o pH da solução, a degradação do AM diminuía, mas entre pH 4 e 9, rápida degradação ainda podia ser observada. Foi observado ainda que, depois de quatro ciclos, o sistema parecia ter apenas uma pequena perda de atividade, confirmando a alta capacidade de regeneração do sistema catalítico ^{42,43,75,76}. Os bons resultados obtidos durante a realização dos testes de degradação do AM com a utilização do bicarbonato para o catalisador 3-H, vem de encontro com o relatado na literatura, demonstrando ter esse trabalho uma fundamentação teórica e expressiva.

Após explorar os catalisadores na forma de hidróxidos (1-H, 2-H e 3-H), foi avaliada também a atividade catalítica dos óxidos (1-O, 2-O e 3-O) reciclados.

5.3 Testes de Degradação com os Óxidos a Partir dos Catodos Reciclados

Neste item serão mostrados os resultados obtidos para a degradação do AM utilizando os pós 1-O, 2-O e 3-O, sendo que para o melhor catalisador também foram feitas variações de parâmetros experimentais como: concentração do catalisador, concentração de H_2O_2 , pH e adição ou não de NaHCO_3 .

A Figura 5.14 mostra as curvas de degradação para cada óxido. Nesta etapa, foi utilizado 50 mL da solução de AM, 50 mg do pó do óxido obtido e 3 mL de H_2O_2 .

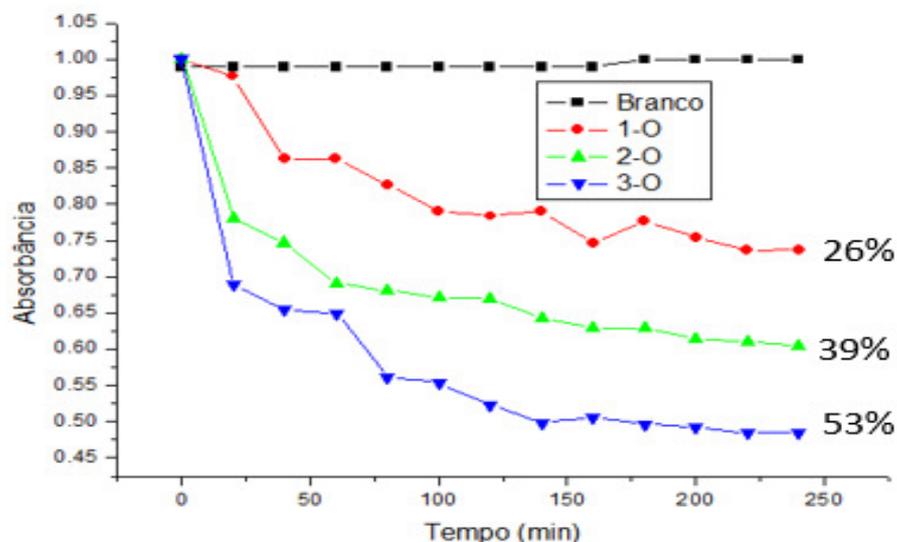


Figura 5. 14 Descoloração do AM para 50 mg dos catalisadores 1-O, 2-O e 3-O, 50 mL AM 9 ppm, 3 mL H₂O₂, pH 7.

O teste com o catalisador 3-O apresentou maior eficiência na degradação do AM atingindo cerca de 53% em 240 minutos. Considerando o mesmo intervalo de tempo para os demais testes, o 1-O propiciou uma descoloração de 26% e o 2-O de 39%. Comparando os testes realizados com os respectivos hidróxidos (Figura 5.9), o 3-H, alcançou melhor desempenho catalítico na degradação do corante que o 3-O, essa diferença é devido ao fato de que a fase hidróxido possui maior quantidade de íons Co^{2+} se comparada com a fase óxido que apresenta estrutura espinélio possuindo íons Co^{2+} e Co^{3+} . Entretanto, comparando os catalisadores constituídos de manganês nas duas fases, hidróxido (1-H e 2-H) e óxido (1-O e 2-O), a taxa de degradação do corante utilizando a fase óxido alcançou um maior percentual que a fase hidróxido nas duas baterias. Vale ressaltar que, composições diferentes, ainda que de um mesmo catalisador, podem gerar diferentes concentrações do radical, ou até mesmo radicais diferentes.

Como o Co_3O_4 apresentou maior grau de descoloração que o Mn_3O_4 , os mesmos parâmetros experimentais testados para o hidróxido 3-H também foram utilizados para o óxido 3-O.

5.3.1 Óxido 3-O: Efeito da Concentração do Catalisador

Com o intuito de verificar a dependência da descoloração do AM com a concentração do catalisador também para o óxido, foi realizado testes com 50 mg, 100 mg e 200 mg do catalisador 3-O, conforme Figura 5.15.

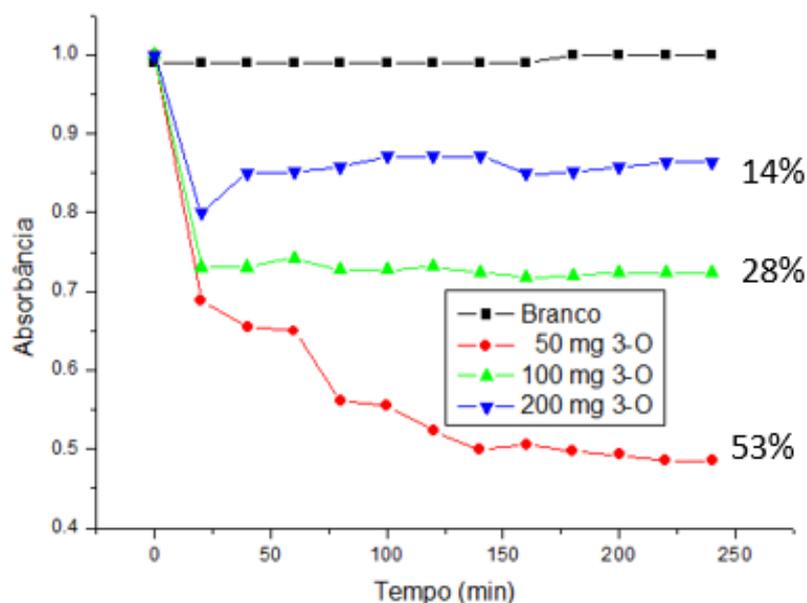


Figura 5. 15 Descoloração do AM para diferentes concentrações do catalisador 3-O, 50 mL AM 9 ppm, 3 mL H₂O₂, pH neutro.

Assim como observado para o hidróxido (Figura 5.10), o aumento da massa do catalisador óxido não contribuiu de forma positiva para a descoloração do AM. Esse fato também se deve pela possível absorção dos radicais gerados pelo próprio catalisador.

5.3.2 Óxido 3-O: Efeito da Concentração de H₂O₂

Na solução para o óxido que apresentou melhores resultados, executou-se os mesmos testes utilizando os seguintes volumes de H₂O₂: 3 mL, 6 mL e 9 mL para 50 mL de AM, 50 mg de 3-O em pH neutro.

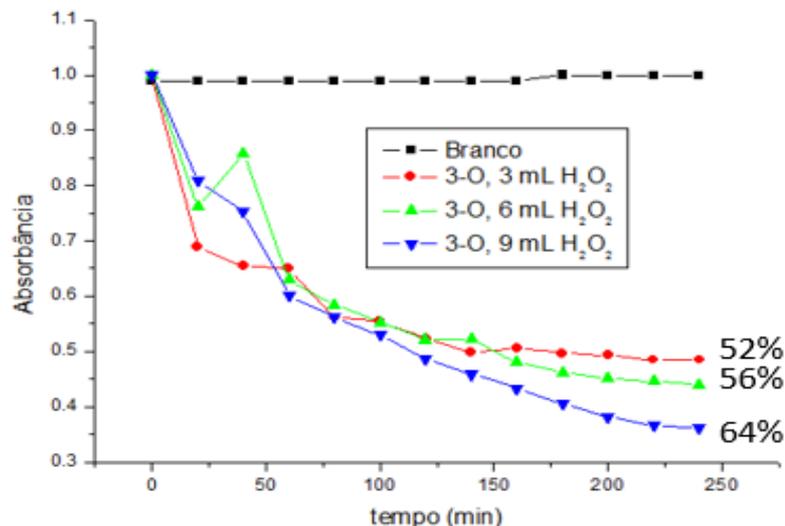


Figura 5. 16 Descoloração do AM para diferentes concentrações de H₂O₂ para 50 mg do catalisador 3-O, 50 mL AM 9 ppm, pH 7.

De acordo com a Figura 5.16, percebe-se que o aumento da concentração do H₂O₂ não foi tão pronunciado para a degradação do AM considerando a fase óxido, quanto nos testes para a fase hidróxido (Figura 5.11). Considerando o intervalo de tempo de 240 minutos, o teste realizado com o 3-O adicionando 9 mL de H₂O₂ apresentou uma porcentagem de degradação (64%) próxima às outras duas condições de adição de 3 mL (52%) e 6 mL (56%), indicando que esse parâmetro não tem influência tão relevante para o catalisador tipo óxido quanto para o tipo hidróxido nas mesmas condições experimentais.

5.3.3 Óxido 3-O: Efeito do pH

Para avaliar a influência do pH na degradação do corante AM, foram realizados testes com soluções que continham 50 mL de AM, 50 mg do catalisador e 3 mL de H₂O₂ em pH 3 e 10, conforme Figura 5.17.

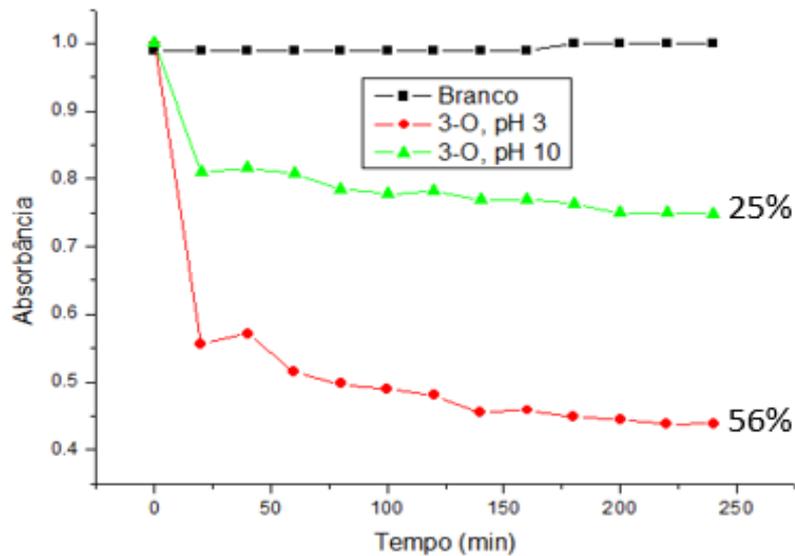


Figura 5. 17 Descoloração do AM em diferentes valores de pH para 50 mg de Oca, 50mL AM 9ppm, 3mL H₂O₂.

Assim, como no caso do hidróxido (Figura 5.12), o catalisador na forma de óxido também apresentou uma maior atividade catalítica em meio ácido, sendo que em pH ácido o índice de degradação para o óxido foi de 56%, enquanto que em pH básico foi de apenas 25%. No entanto, percebe-se claramente que o teor de degradação para o óxido (3-O) é menor que para o hidróxido (3-H), já que para a fase hidróxido houve a completa descoloração do AM em pH 3, conforme evidenciado na Figura 5.12.

5.3.4 Óxido 3-O: Efeito da adição do Bicarbonato de Sódio

Com o intuito de investigar a dependência da degradação do AM com a adição do bicarbonato de sódio para o catalisador 3-O, realizou-se os testes utilizando 50 mL de AM, 50 mg de 3-O, 3 mL de H₂O₂ e adições de 5, 15 e 30mg de NaHCO₃ nas soluções anteriormente preparadas em pH 3 e 10, conforme Figura 5.18.

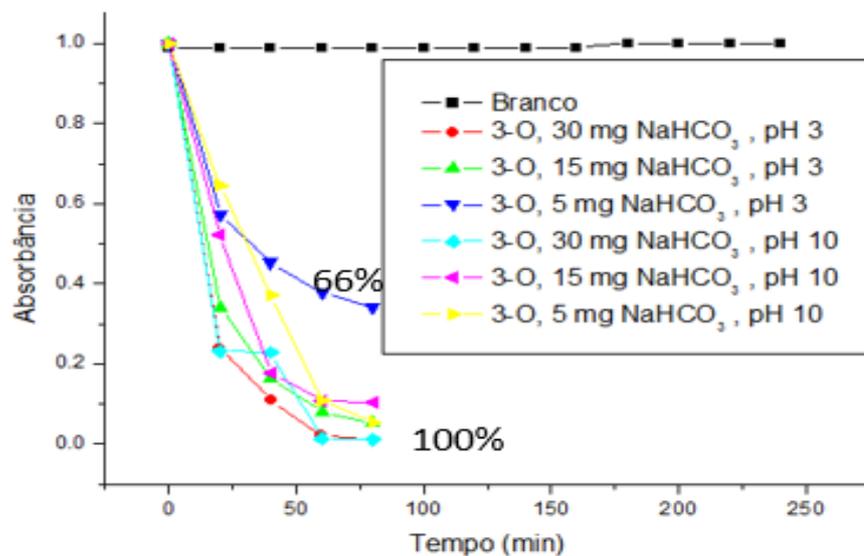


Figura 5. 18 Descoloração do AM em diferentes concentrações de NaHCO₃ em pH 3 e 10, 50 mL AM 9 ppm, 3mL H₂O₂, 50 mg catalisador.

Em um intervalo de tempo reduzido, aproximadamente 80 minutos, quase todas as variações de massa de NaHCO₃, nos diferentes valores de pH, levaram a uma descoloração total do AM. A condição menos favorecida foi observada quando se utilizou 5mg de NaHCO₃ em pH 3, cerca de 66% de degradação do AM. Comparando o mesmo parâmetro quando foi utilizado o hidróxido 3-H (Figura 5.13), a condição menos favorecida também foi observada quando se utilizou 5 mg de NaHCO₃ só que agora em pH 10. Li e colaboradores 2011 obteve melhores resultados de degradação em pH básico, no entanto relatou que rápida degradação também é percebida em uma faixa extensa de pH (entre 4 e 9) ^[42,43, 76].

Através das curvas de degradação, tanto para o hidróxido (3-H) como para o óxido (3-O), é possível perceber que, o aumento da concentração do NaHCO₃ contribui para uma degradação mais rápida. Assim, a taxa de degradação do corante estudado é tanto mais eficiente quanto maior a quantidade de bicarbonato utilizado.

A adição de íons HCO₃⁻ propicia a formação do complexo [Co(HCO₃)], que contribui para ativar a geração de radicais oxidantes através do H₂O₂ (OH⁻, HCO₃⁻, [•]O₂⁻ e O₂), sendo capaz de promover a descoloração do corante em poucos minutos.

5.4 Espectrometria de Absorção Atômica da Solução após a Degradação

Após os testes de degradação do corante AM utilizando o catalisador (3-O) cujo componente principal é o Co_3O_4 caracterizou-se as soluções remanescentes por espectroscopia de absorção atômica. As concentrações de Mn, Co e Li obtidas são mostradas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Concentração de alguns metais presentes nas soluções, após degradação do AM, utilizando 3-O, obtidas por Espectroscopia de Absorção Atômica.

| | Amostra | Mn ($\mu\text{g/mL}$) | Co ($\mu\text{g/mL}$) | Li ($\mu\text{g/mL}$) |
|---|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1 | 50 mg 3-O, 50 mL AM, 3 mL H_2O_2 , pH 10 | <0,04 | 6,6 | 0,48 |
| 2 | 50 mg 3-O, 50 mL AM, 3 mL H_2O_2 , pH 3 | <0,04 | 184,6 | 0,51 |
| 3 | 50 mg 3-O, 50 mL AM, 6 mL H_2O_2 , pH 7 | <0,04 | 47,9 | 0,47 |
| 4 | 200 mg 3-O, 200 mL AM, 3 mL H_2O_2 , pH 7 | <0,04 | 111,09 | 1,64 |
| 5 | 50 mg 3-O, 50 mL AM, 9 mL H_2O_2 , pH 7 | <0,04 | 42,37 | 0,45 |

Em todas as amostras analisadas, a concentração de Mn foi menor que a capacidade de detecção do equipamento. A maior concentração de Co é um resultado esperado, já que este é o principal elemento constituinte catódico do catalisador 3-O, conforme já evidenciado pelo EDS e DRX. Apesar da amostra 4 ter sido preparada com uma maior massa de catalisador que as demais, a amostra 2 possui uma maior concentração de Co. Esse fato pode ser explicado pelo fato da solução 4 ter sido preparada em pH 7 enquanto que a solução 2 foi preparada com o pH 3 o que pode ter favorecido a lixiviação do Co, mais precisamente do Co^{2+} , para a solução.

5.5 Melhores Condições de Degradação do Corante AM

Diante dos testes realizados, foi constatado que dentre os materiais obtidos através da reciclagem das três baterias de celulares, todos apresentaram atividade catalítica na degradação do corante AM. No entanto, cada material apresentou uma composição diferente e uma condição experimental mais eficiente na descoloração do corante, conforme descrito na Tabela 5.2.

Tabela 5. 2 Catalisadores reciclados e melhores condições experimentais para degradação do AM.

| Bateria /Fabricante | Código utilizado | Composição principal | Melhor condição experimental |
|---------------------|------------------|--------------------------------|---|
| Samsung /China | Hidróxido: 1-H | Mn(OH) ₂ | 50 mg 1-H, 3mL H ₂ O ₂ , pH 7 |
| | Óxido: 1-O | Mn ₃ O ₄ | 50 mg 1-H, 3mL H ₂ O ₂ , pH 7 |
| Samsung /Vietnan | Hidróxido:2-H | Mn(OH) ₂ | 50 mg 2-H, 3mL H ₂ O ₂ , pH 7 |
| | Óxido: 2-O | Mn ₃ O ₄ | 50 mg 2-H, 3mL H ₂ O ₂ , pH 7 |
| Samsung/Brasil | Hidróxido: 3-H | Co(OH) ₂ | 50 mg 3-O, 3mL H ₂ O ₂ , 30mg NaHCO ₃ , pH 3 |
| | Óxido: 3-O | Co ₃ O ₄ | 50 mg 3-O, 3mL H ₂ O ₂ , 30mg NaHCO ₃ , pH 3 |

Diversos estudos são realizados, comprovando a eficiência da utilização do cobalto como catalisador para degradação de diversos poluentes orgânicos, em especial do corante AM ^{7,43,48,76}. De fato, neste trabalho, os melhores resultados catalíticos foram alcançados quando utilizado o hidróxido e o óxido de cobalto (obtido da bateria 3) se comparados ao hidróxido e o óxido de manganês (obtido das baterias 1 e 2). Diante desta constatação, quis-se averiguar o quanto as variações de alguns parâmetros interferiam na porcentagem de degradação do corante, sendo que, um resumo dos melhores resultados é mostrado na Tabela 5.3.

Tabela 5. 3 Porcentagem de degradação do AM em função dos parâmetros para os catalisadores 3-H (Co(OH)₂) e 3-O (Co₃O₄).

| Parâmetro | Condição | Tempo (min) | Hidróxido: 3-H | Óxido: 3-O |
|----------------------------------|------------|-------------|----------------|------------|
| [Catalisador] | 50 mg | 240 | 58% | 53% |
| [H ₂ O ₂] | 9 mL | 240 | 87% | 64% |
| pH | 3 | 240 | 100% | 56% |
| [HCO ₃] | 15 / 30 mg | 80 | 100% | 100% |

É possível verificar que os catalisadores à base de cobalto se mostraram mais eficientes no processo de degradação do AM que aqueles à base de Manganês. Dentre os de cobalto (3-H e 3-O), o catalisador 3-H se mostrou mais efetivo. No processo de degradação do corante AM ocorre a oxidação dos íons Co²⁺ a Co³⁺ e os elétrons gerados podem ser utilizados na redução do H₂O₂ para a geração dos radicais OH[•]. Devido ao fato de o óxido ser misto (com espécies Co²⁺ e Co³⁺) ele apresenta uma menor concentração de Co²⁺ se comparado do

Co(OH)₂, contribuindo desta forma de maneira mais efetiva na degradação do AM.

5.6 Ensaios de Ecotoxicidade

Foi realizado o teste de ecotoxicidade das amostras das soluções remanescentes contendo os materiais catalíticos na fase hidróxido (1-H, 2-H, 3-H). Foram escolhidas apenas os hidróxidos pois foram os materiais que apresentaram melhores condições de degradação conforme mostrado no item anterior.

Para o teste preliminar, que consistia na verificação da Dose Letal (onde cerca de 50% das *Artemias* sobrevivem - DL₅₀), foi feita a contagem do número de *Artemias salinas* mortas nas soluções catalíticas de cada hidróxido (1-H, 2-H e 3-H). Estas soluções foram recolhidas nos diferentes tempos de degradação do AM e em diferentes concentrações, no intuito de verificar qual a diluição seria ideal para cada material catalítico, conforme tabela 5.4.

Tabela 5. 4 Quantidade de *Artemias* mortas nas respectivas diluições seriadas de cada solução remanescente.

| Soluções Remanescentes | Início (t=0) | Meio (t=120min) | Final (t=240 min) |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| 1-H | 10 ⁻¹ = 10 | 10 ⁻¹ = 9 | 10 ⁻¹ = 7 |
| | 10 ⁻² = 5 | 10 ⁻² = 3 | 10 ⁻² = 0 |
| | 10 ⁻³ = 0 | 10 ⁻³ = 0 | 10 ⁻³ = 0 |
| 2-H | 10 ⁻¹ = 7 | 10 ⁻¹ = 10 | 10 ⁻¹ = 0 |
| | 10 ⁻² = 1 | 10 ⁻² = 2 | 10 ⁻² = 0 |
| | 10 ⁻³ = 0 | 10 ⁻³ = 0 | 10 ⁻³ = 0 |
| 3-H | 10 ⁻¹ = 10 | 10 ⁻¹ = 1 | 10 ⁻¹ = 0 |
| | 10 ⁻² = 3 | 10 ⁻² = 0 | 10 ⁻² = 0 |
| | 10 ⁻³ = 0 | 10 ⁻³ = 0 | 10 ⁻³ = 0 |

Através da identificação da quantidade de *Artemias* mortas nos testes realizados utilizando soluções remanescentes dos três materiais catalíticos foi evidenciado que a diluição 10⁻² foi ideal para todas as análises, sendo a mais próxima da taxa onde 50% das *Artemias* sobreviveram (DL₅₀). É possível perceber

ainda que dentre todas as soluções catalíticas na diluição 10^{-1} , o catalisador 1-H apresentou maior toxicidade para as *Artemias* em todos os tempos de degradação, 100% de mortalidade no início dos testes (tempo inicial), 90% no tempo 120 min e 70% no tempo 240 min. Já a solução remanescente que apresentou menor toxicidade foi o 3-H, apresentando 100% de mortalidade no tempo inicial, 10% no tempo 120 min e 0% no tempo final do teste de degradação do AM.

Após a constatação da DL_{50} (diluição 10^{-2}) foi realizado o teste definitivo em triplicata (1.1, 1.2 e 1.3) dos hidróxidos 1-H, 2-H e 3-H após 24 e 48 h.

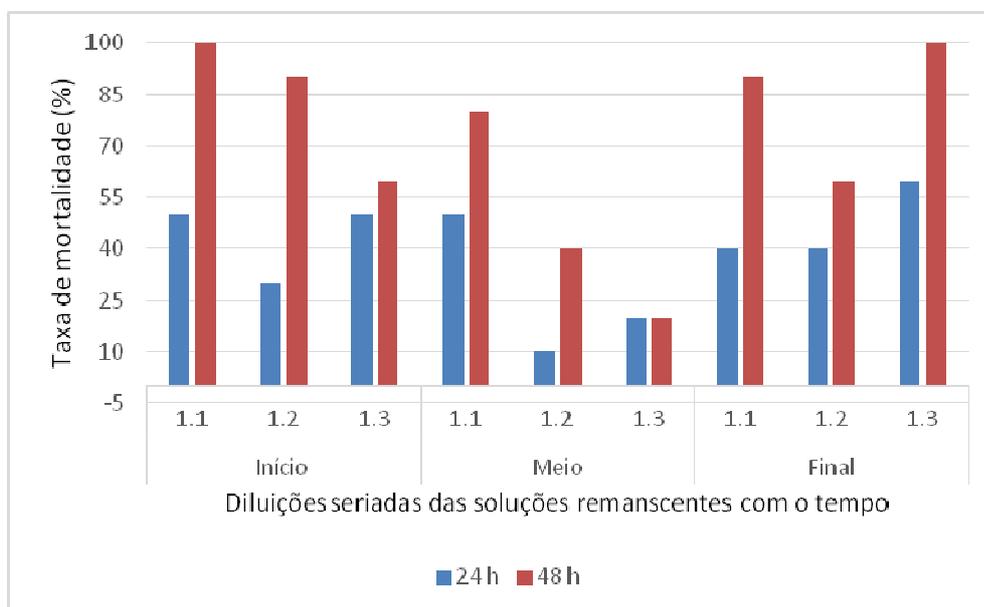


Figura 5. 19 Taxa de mortalidade das *Artemias* após 24 e 48 h de ensaio em diferentes diluições para o para o 1-H.

Através da figura 5.19, pode-se perceber que considerando a média das triplicatas no início do teste ($t = 0$) após o período de 24 h, a solução catalítica proporcionou cerca de 43 % mortalidade para as *Artemias*. Já na metade dos testes ($t = 120$ min) houve aproximadamente 26% de mortalidade enquanto que no final dos testes ($t = 240$ min) a taxa de mortalidade voltou para os 43%. Assim, essa solução manteve o mesmo teor de toxicidade para as *Artemias* no início e no final da degradação do AM após 24 h. Considerando o tempo de 48 h após a realização dos testes de degradação, a mortalidade aumentou em todas as frações de tempos, demonstrando que uma maior exposição das *Artemias* nessa

solução acarreta um aumento na mortalidade (83% no início, 46% no meio e 83% no final).

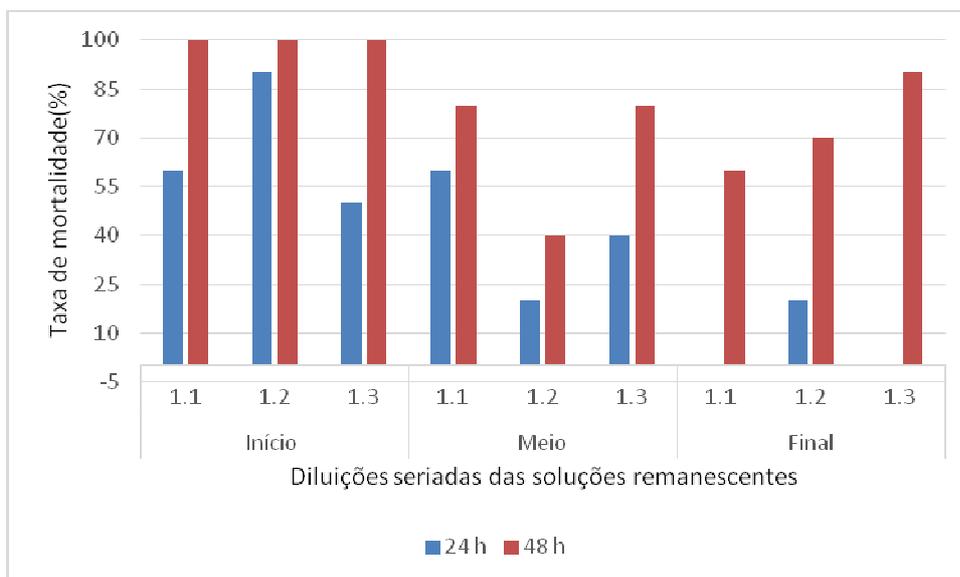


Figura 5. 20 Taxa de mortalidade das *Artemias* após 24 e 48 h de ensaio em diferentes diluições para o para o 2-H

Considerando o ensaio realizado com o material 2-H representado pela Figura 5.20, percebe-se uma taxa de mortalidade de aproximadamente 67% do início, 40% do meio e de 6% no final, decorrido 24 h da realização dos testes de degradação. Assim, percebe-se que durante os testes de degradação com o AM, a solução catalítica tem o seu potencial tóxico reduzido no decorrer do tempo. Entretanto, após 48 h, o número de *Artemias* mortas aumenta expressivamente, alcançando 100% no início, 67% no meio e 74% no final, indicando que a exposição prolongada das *Artemias* nesse material também acarreta um aumento da taxa de mortalidade.

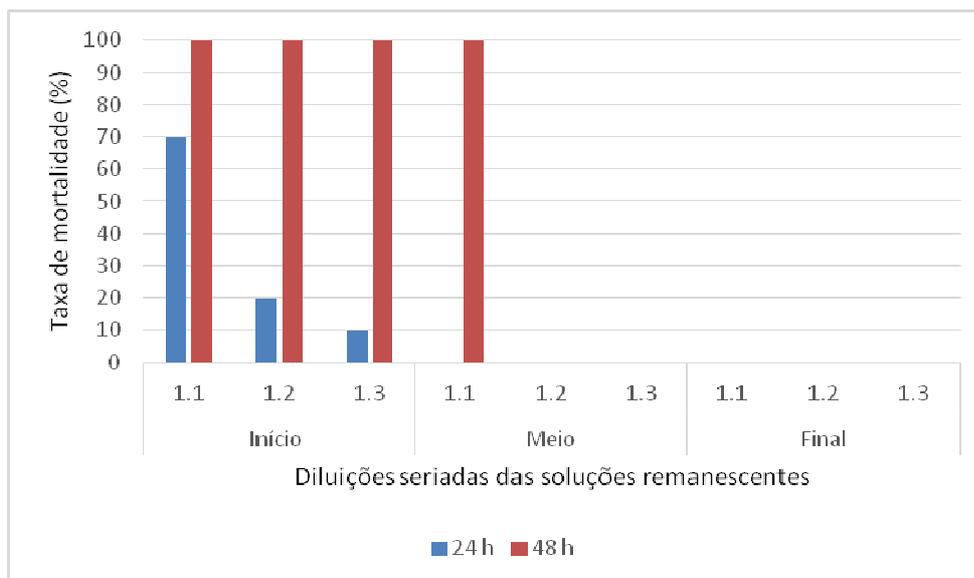


Figura 5. 21 Taxa de mortalidade das *Artemias* após 24 e 48 h de ensaio em diferentes diluições para o para o 3-H

Nitidamente, a solução contendo o material catalítico 3-H é o que apresentou menor toxicidade para as *Artemias salinas*, apresentando toxicidade apenas na fase inicial dos testes de degradação do AM, alcançando cerca de 33% de mortes das *Artemias* após o período de 24 h. Através desses resultados, percebe-se que no decorrer do tempo de degradação do AM a solução catalítica não apresenta substâncias capazes de provocar a morte das *Artemias*. Pode-se perceber ainda que a solução catalítica perdeu o seu potencial tóxico em um intervalo muito pequeno de tempo, após 120 min da realização do ensaio, e que a exposição prolongada das *Artemias* na solução não foi um fator tóxico como nos materiais catalíticos 1-H e 2-H.

Através dos dados obtidos nos ensaios de ecotoxicidade, utilizando como bioindicador as *Artemias salinas* e os três materiais catalíticos na forma de hidróxidos, é possível verificar que a toxicidade está relacionada principalmente ao H_2O_2 . Isto porque o $Co(OH)_2$, material catalítico presente na amostra 3-H, consegue eliminar mais rapidamente o H_2O_2 presente na solução, diminuindo assim a sua concentração, causando uma menor taxa de mortalidade dos microcrustáceos. Pode-se verificar ainda que possíveis fragmentos moleculares provenientes do AM pouco interferem na toxicidade.

6 Conclusões

Através da realização das etapas propostas neste trabalho, constatou-se que o processo de desmantelamento e reciclagem foi eficiente para a obtenção dos catalisadores propostos: $(\text{Co}(\text{OH})_2$ e Co_3O_4 , Mn_2O_3 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$). Fato este evidenciado por DRX e MEV/EDS.

O catalisador que apresentou maior atividade catalítica é o 3-O e 3-H, sendo constituídos predominantemente de Co_3O_4 e $\text{Co}(\text{OH})_2$, respectivamente. Em relação à variação dos parâmetros, esses materiais se mostraram mais eficientes para a degradação do corante AM quando utilizado em menor massa de catalisador (50 mg), o que torna o processo mais atrativo para aplicação industrial. Por outro lado, um aumento da quantidade de H_2O_2 (9 mL) foi um fator que contribuiu para o teor de degradação, já que os radicais oxidantes se originam dele. Quanto ao pH, em meio ácido (pH 3) houve uma maior descoloração do corante. Já quando utilizado o NaHCO_3 , o tempo de degradação do corante foi diminuído (80 min), chegando a degradação total quando utilizado quantidades maiores (15 e 30 mg de NaHCO_3). Ressalta-se que dentre os dois materiais, o 3-H ainda foi mais promissor na degradação do AM nas condições especificadas quando comparado ao 3-O. Isso porque a fase hidróxido é constituída apenas por íons Co^{2+} , enquanto a fase óxido é constituída de íons cobalto Co^{2+} e também Co^{3+} , evidenciando que o processo catalítico está relacionado com a concentração de íons cobalto com o número de oxidação 2+.

O bioensaio utilizando *Artemia salina* permitiu verificar a toxicidade das soluções catalíticas após os testes de degradação. O catalisador 3-H, além de possuir a melhor taxa de degradação do AM, é também o material que apresentou menor potencial tóxico para as *Artemias*. Assim, o material catalítico contendo cobalto foi eficiente porque houve uma possível mineralização do corante e/ou os fragmentos gerados não apresenta uma toxicidade apreciável.

Os resultados deste trabalho foram muito promissores para o processo de degradação do AM, que vão de encontro com outros autores, principalmente por utilizar como catalisador um resíduo proveniente das baterias exauridas de íon lítio, contribuindo para a diminuição da poluição ambiental, além de possuir uma expressiva originalidade.

Como sugestão de trabalhos futuros, sugere-se avaliar a degradação de outros corantes utilizando os mesmos catalisadores obtidos nesse trabalho, pode-se também utilizar outras técnicas de análise para complementar a caracterização dos materiais catalíticos e das soluções remanescentes provenientes da degradação do corante. Sugere-se ainda testar a degradação do AM utilizando o catalisador em uma outra fase como por exemplo, uma mistura dos óxidos de cobalto e manganês.

7 Referências Bibliográficas

1. Anandan, S.; Sivasankar, T.; Villarreal, T.L.; *Ultrason. Sonochem.* **2014**, 21, 1964.
2. Azevedo, W. F. Departamento de Física. UNESP. 2004, São José do Rio Preto, São Paulo.
3. Ball, D. W.; *Físico-Química, Vol. 2*; Thomson: São Paulo, SP, 2006.
4. Bernardes, A. M.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S. *Journal of Power Sources*, **2014**, 130, 291.
5. Bertuol, D. A. Tese de doutorado. 2007, UFRG
6. Bocchi, N.; Ferracin, L.C.; Biaggio, R. B. *Química Nova.* **2000**, 11,3.
7. Bokare, A .D.; Choi, W. J. *Journal of Hazardous Materials.* **2014**, 275, 121.
8. Brito, J. M., Rangel, M.C. *Química. Nova.* **2008**, 31(1), 114.
9. Brito, N. N.; Silva, V. B. M. *Revista Eletrônica de Engenharia Civil.* **2012**, 1(3), 36.
10. Catelli, F.; Vicenzi, S. *Cad. Bras. Ens. Fís.* **2004**, 21, n.especial, 350.
11. Cerqueira, A. A. Dissertação de Mestrado. UERJ, 2006.
12. Cisneros, R. L.; Espinoza, A.G.; Litter, M.I. *Chemosphere.* **2002**, 48, 393.
13. Colpini L.M.S., *Dyes and Pigments.* **2008**, 76, 525.
14. CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 257 de 30 de junho de 1999.
15. Costa, C. R.; Olivi, P.; Botta, C. M. R.; Espíndola, E. L. G. *Química Nova.* **2008**, 31, 7.
16. Costa, R. C. Dissertação de mestrado. 2010, UFRGS.
17. Costa, R. C. C.; Lelis, M. F. F.; Oliveira, L. C. A.; Fabris, et.al, *Journal of Hazardous Materials B*, **2006**, 129, 171.
18. Dedavid, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, Giovanna. Porto Alegre, 2007, ed. EDIPUCRS.

19. Del Monego, M.L.C. 2007. 105 f. Dissertação de Mestrado. 2007, UTFPR, Curitiba,.
20. Denari, G. B.; Cavalheiro, E. T. G. Material de Apoio. USP. Instituto de Química de São Carlos. 2012. Disponível em <https://www.lme.com/>. Acesso em fevereiro de 2016.
21. Doh, C.H.; Jin, B.S.; Lim, J.H.; Moon, S. *Journal of Chemical Engineering*. **2002**, 19 (5): 749.
22. Garcia, E. M. *Surface & Coatings Technology*. **2013**, 235, 10.
23. Garcia, E. M.; Freitas, M. B. J. G. *Journal of Power Sources*. **2008**, 171, 953.
24. Garcia, E. M. ; Freitas, M. B. J. G. ; Matencio, T. ; Domingues, R. Z; Taroco, H.A. Taroco; Santo, J. A. F. *Journal of Applied Electrochemistry*. **2011**, 1, p.1.
25. Garcia, E. M. et al. *J Appl Eletrochem*. **2012**, 42,361.
26. Gonçalves, M. C. A.; Garcia, E. M.; Taroco, H. A.; Gorgulho, H. F.; Melo, J. O. F.; Silva, R. R. A.; Souza, A. G. *Waste Mangement*. **2015**, 40, 144.
27. Garrido-Ramírez, E.G.; Theng, B.K.G.; Mora, M.L. *Appl. Clay Sci*. **2010**, 47, 182.
28. Gratz, E.; Sa, Q.; Apelian, D.; Wang, Y. *Journal of Power Sources*. **2014**, 262, 255.
29. Habibi, M.H., Karimi B., Zendehtdel M., Habibi M. *Spectrochim. Acta A*. **2013**, 116, 374.
30. Habibi, M.H.; Rahmati, M. H. *Spectrochim. Acta A* **2015**,137,160.
31. Huang,C.P.et AL. *Waste Management. Oxford*. **1993**, 13, 361.
32. <http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>. Acesso em julho de 2016.
33. <http://www.teleco.com.br/ncel.asp>. Acesso em fevereiro de 2016.
34. Ionashiro, M. G. Araraquara: Giz editorial. 2004, 96.
35. Jaiswal, R. et al. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, 168, 333.
36. Jurado, A., Vazquez-Sune, E., Carrera, J., Lopez de Alda, M., Pujades, E., Barcelo, D.,. *Sci. Total Environ*. **2012**, 440, 82.

37. Kameoka, F.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S. *Tecnol. Metal. Mater*, São Paulo. **2009**, 5, 219.
38. Kawahigashi. F. Dissertação de Mestrado. UEL Paraná. 2012.
39. Kestenbach, H.; Botta, W. J. 1994, São Paulo: Associação Brasileira de Metais.
40. Kirti, R.; Calle, W.B; Gabriele, G; Xue, W. 2014. *Resour. Conserv. Recycl.* **2014**, 83, 63.
41. Kosova, N. V.; Devyatkina, E.T.; Kaichev, V. V. *Journal of Power Sources.* **2007**, 174, 735.
42. Li, L., Jennifer, B.; Dunn, X.; Zhang, X. *Journal of Power Sources.* **2013**, 233, 180.
43. Li, X.; Xiong, Z.; Ruan, X.; Xia, D.; Zeng, Q.; Xu, A. *Applied Catalysis A: General.* **2012**, 24, 411.
44. Li, Y.; Qu, J.; Gao, F.; Lv, S.; Shi, L.; He, C. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2015**, 162, 268-274.
45. Liang, X.; Zhong, Y.; Zhu, S.; Ma, L.; Yuan, P.; Zhu, J.; He, H.; Jiang, Z. *J. Hazard Mater.* **2012**, 199, 247.
46. Lobo, F. A. et al. *Eclética Química*, São Paulo. **2005**, 30(2), 61.
47. Lu, Z. W. et al. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 7
48. Magalhães, D. P.; Ferrão, A. S. *Oecol. Bras.* **2008**, 12(3), 355.
49. Mannheimer, W. A. *Microscopia dos Materiais Uma Introdução*. E-papers serviços editoriais. 221p, Rio de Janeiro, 2002.
50. Mansur H. S., Sadahira C.M. *Materials Science & Engineering, C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems.* **2008**, v.28, 539.
51. Martins, P. R. *Electroanalysis.* **2011**, 23, 2541.
52. Método APHA/AWWA/WPCF. Washington. 199.
53. McLaughlin, J.; Colman-Saizarbitoria, T.; Anderson, J. E. *Revista Sociedade Venezuelana de Química.* **1995**, 18, 14.
54. Neumann, M. G; Gessner, F; Cione A. P. P; Sartori A. R; Cavalheiro, S. C. *C. Química Nova.* **2000**, 23, 818.

55. Neyens, E.; Baeyens, J. *J. Hazard. Mater.* **2003**, 98, 33.
56. Nidheesh, P. V.; Gandhimati, R.; Ramesh, S.T. *Sci. Pollut. Res.* **2013**, 20, 2099.
57. Nilsson, I.; Moller, A.; Matiasson, B.; Rubindamayugi, M.S.T.; Welander, U. *Enzyme and Microbial Technology.* **2006**, 38, 94.
58. Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F.. *Química Nova.* **1988**, 21(1), 69.
59. Oliveira, L.C.A., Portilho, M.F., Silva, A.C., Taroco, H.A., Souza, P.P. *Appl. Catal. B.* **2012**, 117.
60. Peixoto, F.; Marinho, G.; Rodrigues, K.. *Holos.* **2013**, 5, 98.
61. Pereira, M. C. Tese de doutorado. UFMG, 2009.
62. Pleger, G. F.. Dissertação de mestrado. 2012.
63. Poggere, P. A. et al. Anais do III ENDICT – Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica. UFPR. 2011.
64. Ramos, P. H. Tese de doutorado. UFLA. 2011.
65. Ren, J. et al. *Applied Catalysis B: Environmental.* **2015**, 168, 243.
66. Rocha, M. A. *Nanotechnol.* **2011**, 11, 3985.
67. Sala, O. Ed UNESP. São Paulo. Brasil. 2008.
68. Shijian, Y.; Hongping, H.; Daqing, W.; Dong, C.; Xiaoliang, L.; Zonghua, Q.; Mingde, F.; Jianxi, Z; Peng, Y. *Appl. Catal. B.* **2009**, 89, 527.
69. Shim, E.G.; Nan, T.H.; Kim J.G.; Kim, H.S.; Moon, S.I. *Journal of Power Sources.* **2008**, 175, 533.
70. Silva, J. B.; Rodrigues, J. A.; Nono, M. C. INPE. 2008.
71. Skogg, D.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. 2010. 8° ed. São Paulo: Cengage Learning.
72. Teixeira, C. P. A. B.; Jardim, W. F. Disponível em: <<http://iqa.iqm.unicamp.br/>>. Acesso em: 05 de março, 2016.
73. Varela, H.; Huguenin, F.; Malta, M.; Torresi, R. M. *Química Nova.* **2002**, 25, 287.

74. X. Wang, Gaustad, G.;Babbitt,C. W.;Richa,K. *Resources, Conservation and Recycling*. **2014**, 83, 53.
75. Xu, A.; Li, X.; Xiong, H.; Yin, G.. *Chemosphere*. **2011**, 82, 1190.
76. Xu, A.; Li, X.; Ye, S.; Yin, G.; Zeng, Q. *Applied Catalysis: Environmental*. **2011**, 102, 37.
77. Wang, C.W., Liang C., *Chem. Eng. J.* **2014**, 25, 472.
78. Wood, P.M.. *Biochem. J.* **1988**, 253, 287.
79. Yao, Y; Cai, Y; Wu, G; Wei, F; Li, X; Chen, H. *Journal of Hazardous Materials*. **2015**, 128.