



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) 3379-5143
E-mail: ppgmq@ufs.edu.br



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

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

RODRIGO GERALDO TEIXEIRA

UTILIZAÇÃO DE CATODO RECICLADO DE PILHAS DE ÍON LÍTIO NA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

Sete Lagoas - MG

Fevereiro/2023



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) 3379-5143
E-mail: ppgmq@ufs.edu.br



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

RODRIGO GERALDO TEIXEIRA

**UTILIZAÇÃO DE CATODO RECICLADO DE PILHAS DE ÍON LÍTIO
NA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

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 a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Hosane Aparecida Taroco

Coorientador: Eric Marsalha Garcia

Sete Lagoas – MG

Fevereiro/2023



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) 3379-5143
E-mail: ppgmq@ufsj.edu.br



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



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA

HOMOLOGAÇÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 3 / 2023 - PPGMQ (13.31)

Nº do Protocolo: 23122.005348/2023-15

São João del-Rei-MG, 13 de fevereiro de 2023.

A dissertação "**Utilização de Catodo Reciclado de Pilhas de Íon Lítio na Adsorção do Corante Azul De Metileno**", elaborada por **Rodrigo Geraldo Teixeira** 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

(Assinado digitalmente em 14/02/2023 09:40)

HOSANE APARECIDA TAROCO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DECEB (12.11)
Matricula: 2434901

(Assinado digitalmente em 13/02/2023 16:45)

JULIO ONESIO FERREIRA MELO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DECEB (12.11)
Matricula: 1534989

(Assinado digitalmente em 13/02/2023 18:26)

TULIO MATENCIO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 188.218.898-58

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **3**, ano: **2023**, tipo: **HOMOLOGAÇÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**, data de emissão: **13/02/2023** e o código de verificação: **71d38e15b5**



Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

T266u Teixeira, Rodrigo.
Utilização de Catodo Reciclado de Pilhas de Íon
Lítio na Adsorção do Corante Azul de Metileno /
Rodrigo Teixeira ; orientadora Hosane Aparecida
Taroco; coorientador Eric Marsalha Garcia. -- Sete
Lagoas, 2023.
78 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação
Multicêntrico em Química de Minas Gerais) --
Universidade Federal de São João del-Rei, 2023.

1. Adsorção. 2. Azul de Metileno. 3. Pilha de íon
Li. 4. Reciclagem. I. Aparecida Taroco, Hosane,
orient. II. Marsalha Garcia, Eric, co-orient. III.
Título.



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) 3379-5143
E-mail: ppgmq@ufs.edu.br



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

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a Deus, criador do Universo, que me concedeu serenidade, incentivo e coragem para enfrentar um grande desafio na minha vida.



AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer minha orientadora e meu coorientador, professora Dra. Hosane Aparecida Taroco e professor Dr. Eric Marsalha Garcia, pelos ensinamentos, pelas lições diárias e pela compreensão.

À professora Dra. Ana Paula Coelho Madeira Silva, que me auxiliou na germinação de ideias e durante todo o processo colaborou imensamente com seus conhecimentos matemáticos e estatísticos.

Aos meus pais e mestres, Messias Teixeira e Geralda Maria Teixeira, os responsáveis pela minha existência, que me ensinaram lições denominadas de caráter, dignidade, honestidade e simplicidade.

As minhas irmãs, Patrícia, Flávia e Adriana, pelo apoio, carinho e amor, e, ao meu cunhado, Enir Martins Alves, um verdadeiro irmão que adquiri e que me foi arrancado pelo vírus da COVID 19, pelo qual terei eternas saudades.

A minha querida esposa Ana Lúcia, que sempre me apoiou e incentivou para que essa jornada se tornasse mais leve e amena.

Aos meus companheiros de trabalho da Polícia Militar de Minas Gerais, que sempre estão ao meu lado nas situações mais extravagantes, principalmente aos que me substituíram em diversas ocasiões para que eu pudesse cumprir com todas as atividades acadêmicas.

Por fim, agradeço todos os membros da Rede Mineira de Química, RQ-MG, aos professores, aos técnicos das instituições de ensino e aos colaboradores, que contribuíram de forma direta e indireta no meu processo de formação e na conclusão desse trabalho.



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) 3379-5143
E-mail: ppgmq@ufs.edu.br



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

O sucesso é a soma de pequenos esforços repetidos
dia após dia.

Robert Collier



RESUMO

Neste trabalho dois grandes problemas ambientais foram abordados: o reaproveitamento do catodo de pilhas de íon lítio como material adsorvente e o tratamento de efluentes contaminados por corantes. Para isso foi avaliada a capacidade de adsorção do corante catiônico azul de metileno presente em solução aquosa. O adsorvente utilizado foi o catodo reciclado das pilhas de íon Lítio. As fitas de catodo *in natura* e submetidas ao tratamento térmico de 100 °C e 200 °C foram testadas em soluções de Azul de Metileno, AM, em diferentes condições. A fita de catodo foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e difração de raios-X. O estudo cinético através da espectroscopia no UV-VIS identificou que a taxa de adsorção de monômeros e dímeros que dependem de parâmetros como temperatura, concentração da solução de corante e pH. A adsorção do monômero sobre o catodo seguiu a isoterma de Langmuir com capacidade máxima de adsorção de 75,42 mg/g a 25 °C. O estudo estatístico com planejamento fatorial 2³ mostrou que a adsorção do monômero é influenciada pelos parâmetros concentração inicial de AM, temperatura e pH, enquanto que o fator predominante de adsorção do dímero foi a concentração inicial de AM, todos ao nível de 95 % de significância. Os parâmetros termodinâmicos evidenciaram que o processo de adsorção estudado é do tipo endotérmico, apresentando uma entropia positiva. A adsorção não foi espontânea para 25 °C, tornando-se espontânea com o aumento da temperatura para 30 °C e 35 °C para a concentração inicial de AM de 200 ppm. Portanto, os resultados do trabalho demonstram que o catodo reciclado possui alto potencial para ser utilizado como material adsorvente do AM, inclusive para adsorções seletivas dos grupos monômeros e dímeros.

Palavras chaves: Adsorção, Azul de metileno, Pilha de íon-Li, Reciclagem.



ABSTRACT

In this work, two major environmental problems were addressed: the reuse of the cathode of lithium-ion batteries as adsorbent material and the treatment of effluents contaminated by dyes. For this, the adsorption capacity of the methylene blue in aqueous solution was evaluated. The adsorbent used was the recycled cathode from Li-ion batteries. The *in natura* cathode and the cathode subjected to heat treatment at 100 °C and 200 °C were tested in methylene blue solutions, AM, under different conditions. The cathode was characterized by scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and X-ray diffraction. The UV-vis spectroscopy identified that the rate of monomers and dimers adsorption depends on parameters such as temperature, dye solution concentration and pH. The monomer adsorption followed the Langmuir isotherm with a maximum adsorption capacity of 75.42 mg/g at 25 °C. The statistical study with factorial design 2³ showed that the monomer adsorption is influenced by methylene blue initial concentration, temperature and pH, while the predominant factor of adsorption of the dimer was the methylene blue initial concentration, (all parameters at the 95% level of significance). The thermodynamic parameters showed that the adsorption process studied is endothermic, with positive entropy. Adsorption was not spontaneous at 25 °C, becoming spontaneous with increasing temperature to 30 °C and 35 °C for the methylene blue initial concentration of 200 ppm. Therefore, the results of the work demonstrate that the recycled cathode has a high potential to be used as an adsorbent material for methylene blue, including for selective adsorption of monomer and dimer groups.

Keywords: Adsorption, Methylene blue, Li-ion battery, Recycling.



ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Número de smartphones em uso no mundo.....	2
Figura 2 - Esquema de funcionamento da pilha de íon-Li ⁵⁵	5
Figura 3 - Pilha de íon-Li e seus componentes.....	6
Figura 4 - - Esquema do processo de adsorção ⁴⁴	8
Figura 5 - a) Monômeros - b) Dímeros - c) H-Agregados ⁵²	9
Figura 6 - Espectro cinético de UV-Vis do AM.....	10
Figura 7 - Curva de calibração do azul de metileno a 25 °C.....	20
Figura 8 - Micrografia eletrônica de varredura da fita de catodo exaurida com aumento de 1000X.....	21
Figura 9 - Análise Térmica da fita de catodo da bateria de íon-Li.....	22
Figura 10 - Difratoograma de raios-X da fita de catodo.....	23
Figura 11 - Descoloração do AM com o tempo para as fitas de catodo em diferentes condições de tratamento térmico para soluções a 25 °C.....	24
Figura 12 - Descoloração do AM com o tempo para as fitas de catodo em diferentes condições de tratamento térmico para soluções a 30 °C.....	25
Figura 13 - Descoloração do AM com o tempo para as fitas de catodo em diferentes condições de tratamento térmico para soluções a 35 °C.....	25
Figura 14 - a) Espectro de UV-Vis da solução de AM do experimento 7 (AM 30 ppm, pH = 8 e 25 °C): a) na presença do catodo b) Branco.....	27



Figura 15 - a) Espectro de UV-Vis da solução de AM do experimento 6 (AM 30 ppm, pH = 2 e 35 °C): a) na presença do catodo b) branco	28
Figura 16 - Razão de adsorção entre monômeros e dímeros para cada experimento no decorrer de 96 horas.....	29
Figura 17 - Espectro no IV-TF dos oitos experimentos de adsorção da fita de catodo exaurida no intervalo de número de onda de 500 a 4500 cm ⁻¹	30
Figura 18 - Espectro no IV-TF dos oitos experimentos de adsorção da fita de catodo exaurida no intervalo de número de onda de 750 a 1500 cm ⁻¹	31
Figura 19 - Isoterma de Langmuir 25 °C – a) 1000 ppm b) 800 ppm.....	33
Figura 20 - Isoterma de Langmuir a 30 °C - a) 1000 ppm b) 800 ppm.....	34
Figura 21 - Isoterma de Langmuir a 35 °C - a) 1000 ppm b) 600 ppm.....	34
Figura 22 - ln K em função do recíproco da temperatura absoluta para o AM na concentração de 200 ppm	36
Figura 23 - Gráfico de Pareto de adsorção do monômero de AM (para 659 nm).....	38
Figura 24 - Gráfico de Pareto de adsorção do dímero de AM (608nm).....	39
Figura 25 - Superfície de resposta para a adsorção do monômero (659 nm) de AM em função do pH e da concentração.....	40
Figura 26 - Adsorção em função da interação da concentração do monômero AM versus pH	41
Figura 27 - Adsorção do dímero em função da concentração de AM.....	41
Figura 28 - a) Fita íntegra de catodo da pilha de íon-Li – b) Fita de 2 x 2 cm do catodo da pilha de íon-Li	44



LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados da Isoterma de Langmuir nas temperaturas de 25 °C, 30° C e 35 °C.	33
Tabela 2 - Comparação da máxima adsorção do AM a 25 °C para vários adsorventes.	35
Tabela 3 - Parâmetros termodinâmicos na concentração de 200 ppm.	37
Tabela 4 - Planejamento estudado com as variáveis e seus níveis	46
Tabela 5 - Condições experimentais dos oitos ensaios utilizando varredura cinética.	46



LISTA DE EQUAÇÕES E FÓRMULAS

Equação 1 - Semi-reação de redução da pilha de íon-Li	4
Equação 2 - Semi-reação de oxidação da pilha de íon-Li	4
Equação 3 - Equação de Arrhenius.....	11
Equação 4 - Lei de velocidade de reação	12
Equação 5 - Reação de adsorção	12
Equação 6 - Constante de adsorção	14
Equação 7 - Energia livre de Gibbs	14
Equação 8 - Energia livre de Gibbs	14
Equação 9 – Isoterma de Langmuir.....	16
Equação 10 - Fator de separação	16
Equação 11 - Isoterma de Freundlinch	17
Equação 12 - Isoterma de Temkin.....	18
Equação 13 - Oxidação do LiCoO_2	22
Equação 14 - Q_{max} de Adsorção	35



LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

AM – Azul de metileno

CE – Carbonato de etileno

DTA – Análise térmica gravimétrica

DME – Carbonato de dimetila

FTIR – Infravermelho por transformada de Fourier

pH - Potencial hidrogeniônico

PPM – Partes por milhão

PZC – Ponto de carga zero

R² – Coeficiente de determinação

T – Temperatura

t – Tempo

TGA – Análise térmica gravimétrica

UV-*vis* - Espectroscopia no ultravioleta visível

ΔG – Variação na energia livre de Gibbs

ΔH – Variação da entalpia

ΔS – Variação da entropia



SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1	PILHAS DE ÍON-LÍTIO	4
2.1.1	<i>CATODO DA PILHA DE ÍON-LI (ADSORVENTE)</i>	6
2.2	ADSORÇÃO	7
2.2.1	<i>AZUL DE METILENO (ADSORVATO)</i>	8
2.2.2	<i>FATORES QUE AFETAM A ADSORÇÃO</i>	10
2.3	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	13
2.4	MODELOS DE ADSORÇÃO	15
2.4.1	<i>ISOTERMA DE LANGMUIR</i>	15
2.4.2	<i>ISOTERMA DE FREUNDLINCH</i>	17
2.4.3	<i>ISOTERMA DE TEMKIN</i>	17
3	OBJETIVO.....	19
3.1	OBJETIVO ESPECÍFICO.....	19
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1	CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	20
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA FITA DE CATODO RECICLADO	20
4.2.1	<i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</i>	20
4.2.2	<i>ANÁLISE TÉRMICA</i>	21
4.2.3	<i>DIFRAÇÃO DE RAIOS-X</i>	23
4.3	ESTUDO DO TRATAMENTO TÉRMICO DAS FITAS.....	24



4.3.1	<i>AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE ADSORÇÃO DA FITA DE CATODO IN NATURA E SUBMETIDA A DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS.....</i>	24
4.4	ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS: MODO CINÉTICO	26
4.5	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	29
4.6	ESTUDOS DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.....	32
4.6.1	<i>ISOTERMAS DE ADSORÇÃO</i>	32
4.6.2	<i>PARÂMETROS TERMODINÂMICOS</i>	36
4.7	PLANEJAMENTO E ANÁLISE DE EXPERIMENTO	37
4.7.1	<i>ESTUDO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS NA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO</i>	37
4.7.2	<i>ANÁLISE DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTAS EMPREGANDO PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL</i>	39
5	MATERIAIS E MÉTODOS	43
5.1	PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE AZUL DE METILENO	43
5.2	OBTENÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO	43
5.3	OBTENÇÃO DO ADSORVENTE A PARTIR DO CATODO RECICLADO DA PILHA	43
5.4	CARACTERIZAÇÃO DA FITA DO CATODO EXAURIDA DA PILHA DE ÍON-LI 44	
5.4.1	<i>ANÁLISE TÉRMICA.....</i>	44
5.4.2	<i>DIFRAÇÃO DE RAIOS-X</i>	45
5.5	PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS	45
5.6	ESTUDO DA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO	46
6	CONCLUSÃO	48
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50



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) 3379-5143
E-mail: ppgmq@ufs.edu.br



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

8 ANEXO 1 – ESPECTROS NO <i>UV-VIS</i> DE ADSORÇÃO DO AM SOB O CATODO RECICLADO EM DIFERENTES CONDIÇÕES	58
9 ANEXO 2 – ESPECTROS NO <i>UV-VIS</i> DO AM SEM A FITA (BRANCO) EM DIFERENTE CONDIÇÕES	60



1 INTRODUÇÃO

Atualmente a utilização de corantes pelas indústrias tem aumentado significativamente, tornando um dos mais sérios problemas ambientais. Os corantes são moléculas utilizadas para conferir cores aos produtos e aumentar a atratividade dos consumidores na sua comercialização. A produção anual desta classe de moléculas, no mundo, foi de aproximadamente 700.000 toneladas em 2020 ¹. As moléculas de corantes possuem alta capacidade de contaminar o meio ambiente pela sua alta carga orgânica, pela sua facilidade em colorir os corpos hídricos, restringindo a capacidade de penetração de luz visível, pelas suas propriedades recalcitrantes e pelo efeito carcinogênico e mutagênico de algumas moléculas ^{2,3,4}.

Em decorrência das dificuldades de tratamento das águas residuárias industriais, grande parcela dos corantes são despejados *in natura* ou com tratamento inadequado nos corpos hídricos. Com o aumento da carga de nutrientes, algumas espécies como algas, cianobactérias e bactérias aeróbicas crescem rapidamente e bloqueiam a passagem de luz solar na superfície da água, que incapacita os organismos fotossintetizantes de produzirem seu alimento, provocando sua mortandade ⁵. Além disso, o número excessivo de bactérias aeróbicas provoca o consumo do oxigênio dissolvido na água, que, conseqüentemente, leva a morte de peixes e animais aeróbicos ⁶.

No intuito de remover e degradar as moléculas orgânicas tem se desenvolvido diversos estudos para o tratamento da água. Os métodos mais utilizados são a adsorção, precipitação, filtração por membrana, coagulação, método eletroquímico, troca iônica e oxidação ⁷. Contudo, a adsorção tem sido amplamente estudada por se tratar de um método simples, de baixo custo e com alta eficiência na remoção de poluentes, uma vez que algumas substâncias oferecem resistência a tratamentos biológicos ou não são efetivamente removidas por métodos físico-químicos convencionais ⁸.

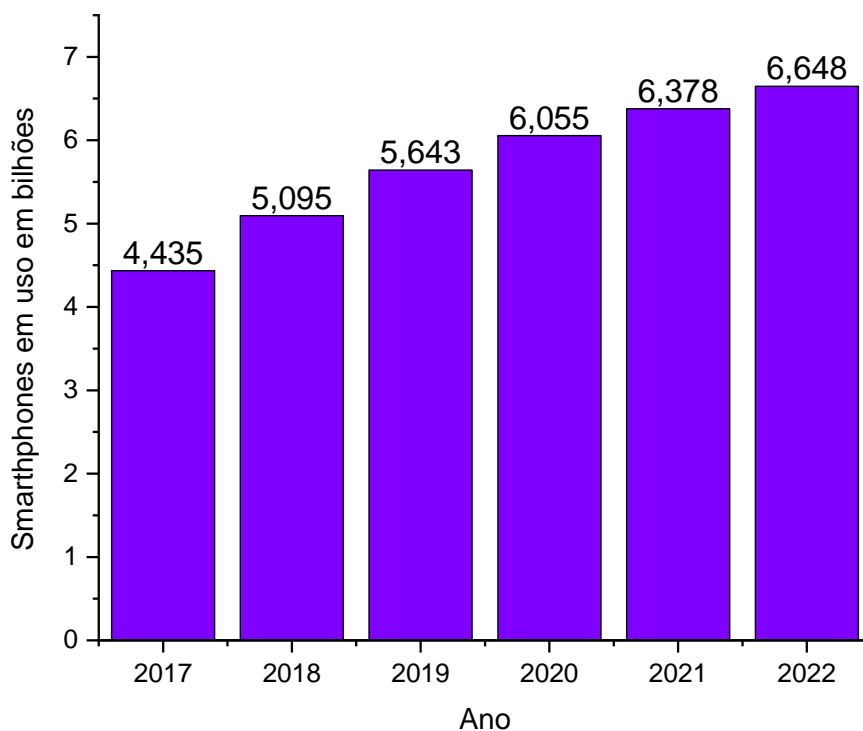
A técnica de adsorção consiste em expor o poluente, denominado de adsorvato, perante uma superfície sólida, adsorvente, para que ocorra a interação da molécula na superfície, possibilitando a separação dos componentes presentes na mistura ⁹.

No processo de escolha do adsorvente deve se levar em consideração algumas propriedades físico-químicas, dentre elas, a área superficial da interface do material adsorvente, tamanho do

poro e sua granulometria, densidade, além dos grupos funcionais, que podem favorecer as interações intramoleculares entre adsorvente/adsorvato ⁸.

O catodo de pilhas de íon-Li exauridas de aparelhos de celulares possui as características de interesse para serem usados como material adsorventes de corantes e, sua abundância, o torna um fator predominante na escolha, uma vez que existe um número crescente de telefones celulares no mundo. No ano de 2017 existiam, aproximadamente, 4,435 bilhões de dispositivos móveis, enquanto que no ano de 2022 o número chegou a 6,648 bilhões, crescimento superior a 49%, conforme mostra a figura 1 ¹⁰. No Brasil ¹¹, a média nacional ficou em 1,15 equipamento eletrônico para cada habitante, marca atingida no segundo trimestre de 2021.

Figura 1 - Número de smartphones em uso no mundo



Além dos aparelhos de celulares existem uma gama de equipamentos eletrônicos que utilizam pilhas de íon-Li e, a perspectiva futura é bastante alarmante, visto que existe uma substituição gradual do petróleo por fontes de energias menos poluentes onde se destaca a utilização de carros elétricos cujo número tem aumentado significativamente a cada ano, sendo que as pilhas destes dispositivos são grandes estruturas com peso médio de 300 kg ¹².



Os descartes pós-consumo de pilhas de íon-Li no meio ambiente podem gerar danos ambientais e de saúde pública gravíssimos em decorrência da lixiviação de pilhas e liberação exacerbada de íons lítio e cobalto nos solos e na água ¹³. No intuito de diminuir os danos ambientais, o decreto nº 10.240 de 2020 prevê a logística reversa, ou seja, obrigam as empresas a viabilizarem a coleta e a destinação correta dos equipamentos. Contudo, as obrigações se destinam apenas as empresas e aos comerciantes, isentando os consumidores de qualquer tipo de penalidade caso deixem de recolher seus equipamentos nos pontos de coletas específicos ¹⁴.

Além disso, existe outro fator de suma importância que torna a reciclagem de pilhas de íon-Li ainda mais importante: o material presente no catodo das pilhas possui alto valor econômico. No ano de 2020 o valor do cobalto por tonelada chegou a US\$31.985 ¹⁵. Ademais, o cobalto possui alto poder catalítico, podendo também ser usado como catalisador de muitas moléculas orgânicas ¹⁶.

Portanto, o objetivo desse trabalho é diminuir os impactos causados pelos corantes, concomitantemente pelas pilhas de íon-Li, quando descartados de forma inadequada no meio ambiente, além de produzir parâmetros de adsorção seletiva para monômeros e dímeros. Diante disso, utilizou-se a fita de catodo das pilhas de íon-Li para promover a adsorção do corante azul de metileno em águas residuárias, conseqüentemente, objetivou-se avaliar a eficiência da adsorção do AM sobre o catodo reciclado bem como estudar os fatores que mais influenciam neste processo.



2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PILHAS DE ÍON-LÍTIO

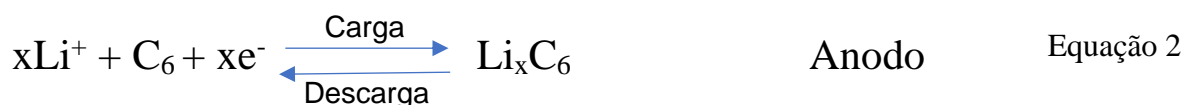
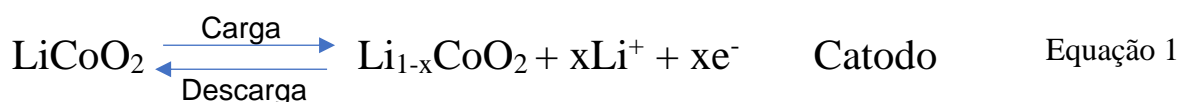
As pilhas em geral são dispositivos que armazenam energia e possui a capacidade de transferi-la para dispositivos eletrônicos e elétricos de forma intermitente. A geração de energia ocorre pela transformação da energia química em energia elétrica através de reações eletroquímicas ¹⁷.

No processo de descarga de um dispositivo elétrico ocorre transferência de elétrons, do pólo negativo, que sofre oxidação e doa seus elétrons para o polo positivo, através de um circuito externo que alimenta eletricamente um equipamento ¹⁸.

As pilhas podem ser classificadas quanto a sua reutilização em dois tipos: primárias e secundárias. As pilhas primárias são aquelas que não podem ser recarregadas e se tornam inutilizáveis após sua descarga, visto que as reações eletroquímicas que produzem energia são irreversíveis pelo consumo dos reagentes presentes em pelo menos um dos eletrodos ¹⁹.

As pilhas secundárias possuem limites no número de recarregamentos, que é o número que expressa quantos ciclos de carga/descarga que a célula suporta sem diminuir sua capacidade nominal de carga, denominado de ciclos de vida ^{20,21}.

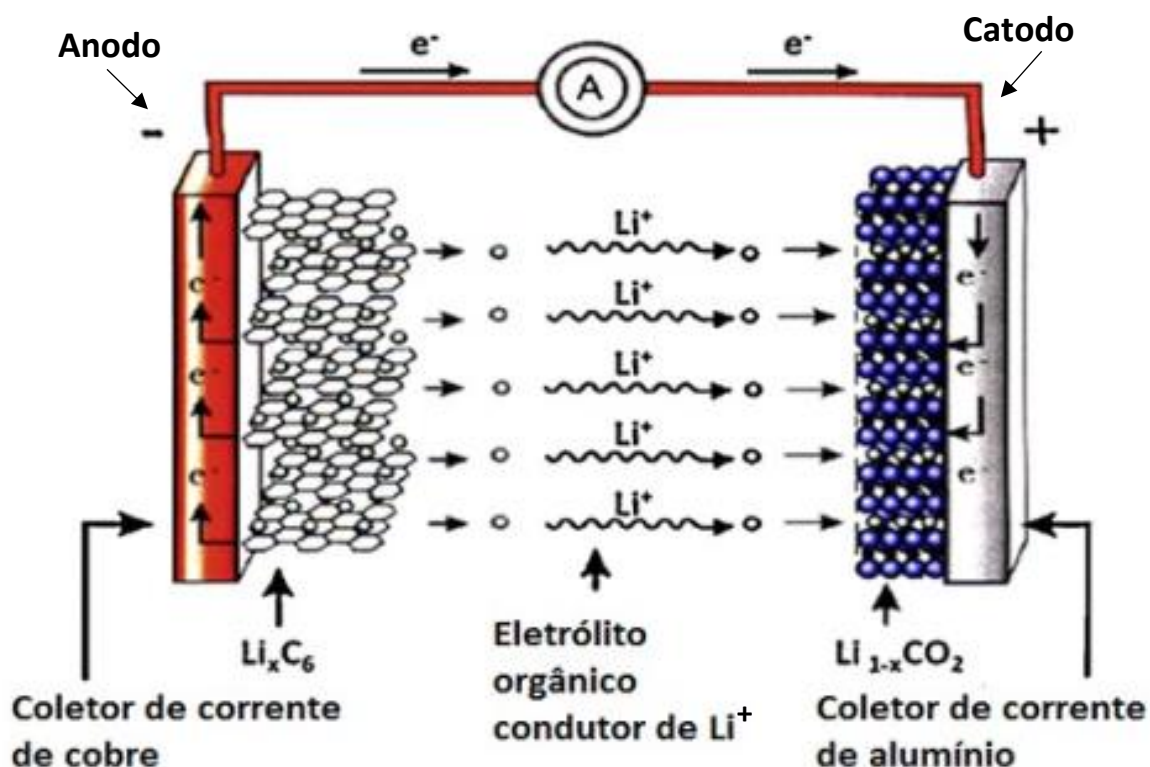
As pilhas de íon-Li são pilhas secundárias com alto ciclo de vida pela propriedade de intercalação dos íon-Li nos eletrodos. O processo de carga e descarga da pilha de íon-Li ocorre pela reversibilidade da reação eletroquímica que ocorrem em cada polo, conforme as equações 1 e 2 ²².



Os íons Li^+ são transportados pelo eletrólito, composto de substâncias orgânicas misturadas com sais de lítio, geralmente LiClO_4 e LiPF_6 , que atravessam o isolante elétrico denominado

de separador, material polimérico e seletivamente poroso aos cátions de lítio, permitindo a intercalação dos íons (Li^+) nas estruturas laminares do catodo e anodo, figura 2²³.

Figura 2 - Esquema de funcionamento da pilha de íon- Li^+ ²⁴

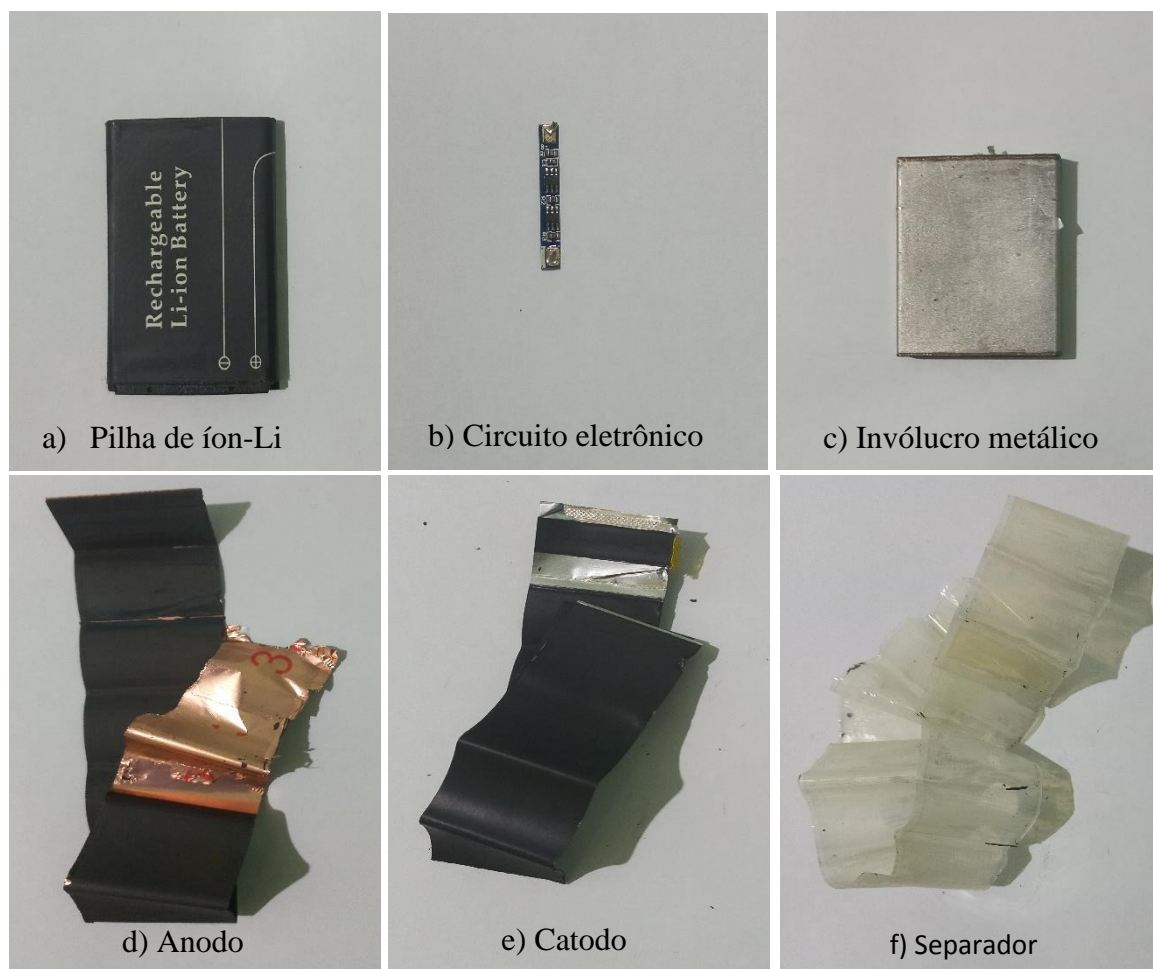


No processo de carregamento das pilhas, os íons de Li^+ saem do material do catodo, que se oxida e libera um elétron. O elétron e o cátion liberados são conduzidos para o anodo, sendo o cátion pelo eletrólito e o elétron pelo circuito elétrico. Quando o elétron chega ao polo negativo o cátion de lítio é intercalado na estrutura anódica, promovendo a redução do composto. No final do carregamento os polos do catodo estarão com deficiência de lítio intercalado e o anodo estará com excesso do íon na sua composição, processo inverso na descarga da bateria, que irá restaurar os compostos ativos²⁴.

2.1.1 CATODO DA PILHA DE ÍON-LI (ADSORVENTE)

A pilha de íon-Li, figura 6a, possui diversos componentes, catodo, anodo, separador, circuito eletrônico e invólucro, conforme figura 6. A estrutura utilizada nesse trabalho, catodo, é composta por uma fita de alumínio, que possui aderido na sua interface o material cristalino poroso de LiCoO_2 ¹⁶. Dentre os diversos materiais utilizados em catodos de pilhas de íon-Li, o composto de LiCoO_2 é o mais utilizado e a melhor opção devido sua alta densidade de energia por unidade de massa, capacidade específica teórica de 274 m.A.h.g^{-1} , que ocorre principalmente ao lítio, elemento pequeno, leve e com alto potencial redox^{24,25}.

Figura 3 - Pilha de íon-Li e seus componentes





Atualmente, as pilhas recarregáveis de íon-Li são a tecnologia mais aplicada como fonte de energia elétrica de equipamentos eletrônicos, que incluem telefones celulares, laptops, lanternas e, mais recentemente, veículos elétricos ^{26,12}.

A importância das pilhas de íon-Li na humanidade foi tão grande que conferiu aos pesquisadores Stanley Whittingham, Akira Yoshino e John Goodenough o prêmio Nobel de química de 2019, que segundo o comitê, apresenta papel destaque no afastamento da sociedade dos combustíveis fósseis ²⁷. Contudo, o aumento exponencial no número de pilhas de íon-Li no mundo e a despreocupação quanto aos descartes em locais inapropriados, principalmente em aterros sanitários, tem causados danos ambientais graves.

A lixiviação dos componentes do catodo, podem contaminar o solo e lençóis freáticos e provocar problemas de saúde irreversíveis, quando a concentração dos elementos estiver em níveis superiores ao estabelecido pela legislação ²⁸.

Apesar de ter um papel fundamental na saúde humana na composição da vitamina B12, doses extremamente altas de cobalto no organismo humano podem causar apoptose e necrose do tecido com resposta inflamatória ^{28,29}. Por sua vez, um estudo experimental realizado com camundongos para verificar a toxicidade de partículas de LiCoO_2 em mamíferos concluiu que, o composto possui potencial mutagênico e inflamatório, que segundo os autores é decorrente do elemento Co presente na estrutura, que é capaz de produzir radicais hidroxila e atacar as células pulmonares ³⁰.

Por tanto, faz-se necessário efetuar a reutilização do material catodo presente na pilha de íon-Li, que caso exposta em longos períodos de tempo em aterros sanitários podem oxidar, comprometendo o meio ambiente e comprometer a saúde humana.

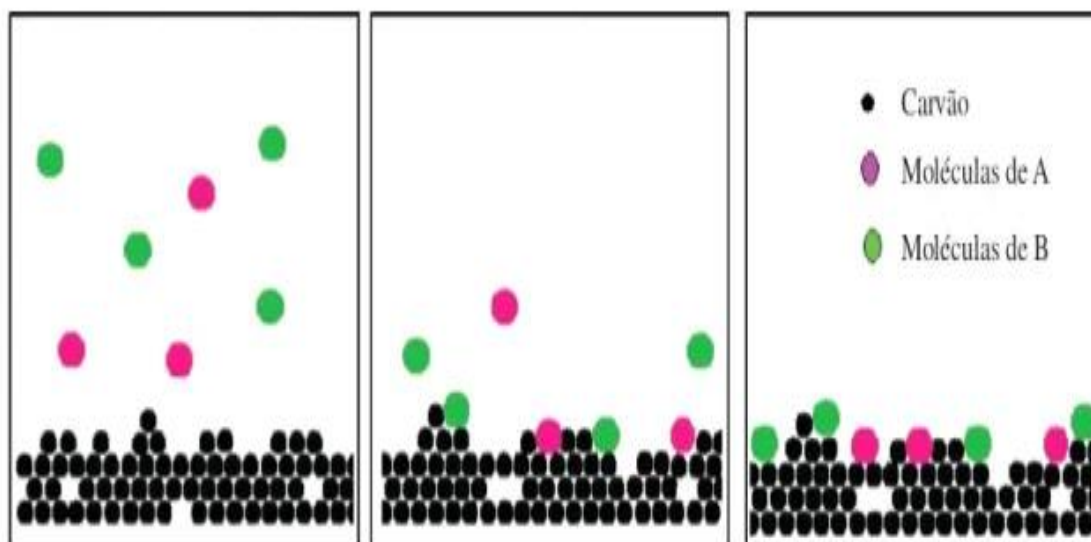
2.2 ADSORÇÃO

A contaminação de águas decorrentes das diversas atividade humanas é um problema ambiental que tem preocupado a humanidade. Os poluentes podem ser do tipo orgânicos e inorgânicos, corantes, metais pesados, produtos farmacêuticos, desreguladores endócrinos, etc ³¹.

A adsorção é um processo físico-químico de transferência de massa comumente estudado para tratamento de águas contaminadas, na qual um soluto ou contaminante, denominado de adsorvato, desloca na solução para interagir quimicamente com uma superfície sólida, chamada de adsorvente. O adsorvato desloca na solução e interage com o sítio ativo do adsorvente até o sistema atingir o equilíbrio químico, conforme figura 3, ou seja, a taxa de adsorção e dessorção ocorrem na mesma velocidade ³².

O processo permite a purificação e tratamento de águas residuárias, pela retenção dos contaminantes no sítio ativo dos adsorventes, que facilita a remoção do poluente que está adsorvido no adsorvente ³³.

Figura 4 - - Esquema do processo de adsorção ³⁴



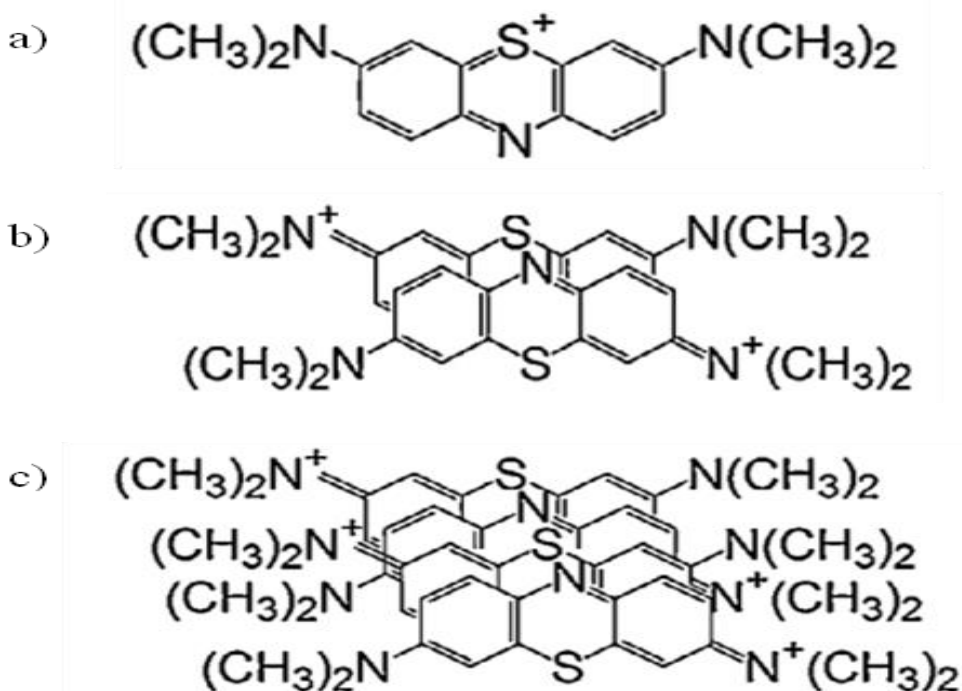
2.2.1 AZUL DE METILENO (ADSORVATO)

O azul de metileno é uma molécula orgânica solúvel em água comumente utilizada na indústria. Ela possui a finalidade de tingir tecidos e colorir alimentos ³⁵, identificar lesões e danos de células em exames clínicos médicos, através de endoscopia e cirurgias ³⁶, além de possuir um alto potencial de tratamento de doenças neurodegenerativas, como a doença de Alzheimer, entre outras ³⁷.

O azul de metileno é um corante de baixa toxicidade, contudo, o manuseio da substância deve ser realizado com cuidado, visto que a exposição aguda da molécula pode causar vômitos, taquicardia, choque, cianose, icterícia, quadriplegia, e necrose tecidual ³⁸.

Por causa da sua vasta utilização, o corante catiônico azul de metileno, figura 5a, tem sido utilizado como molécula padrão em estudos laboratoriais para adsorção de poluentes de águas residuárias. Em relação a sua organização a molécula de AM pode ser encontrada em solução na sua forma livre, monômeros, figura 5a, ou, se auto associar, formando dímeros ou H-agregados, sobreposição de duas ou várias moléculas de AM ³⁹.

Figura 5 - a) Monômeros - b) Dímeros - c) H-Agregados ⁴⁰



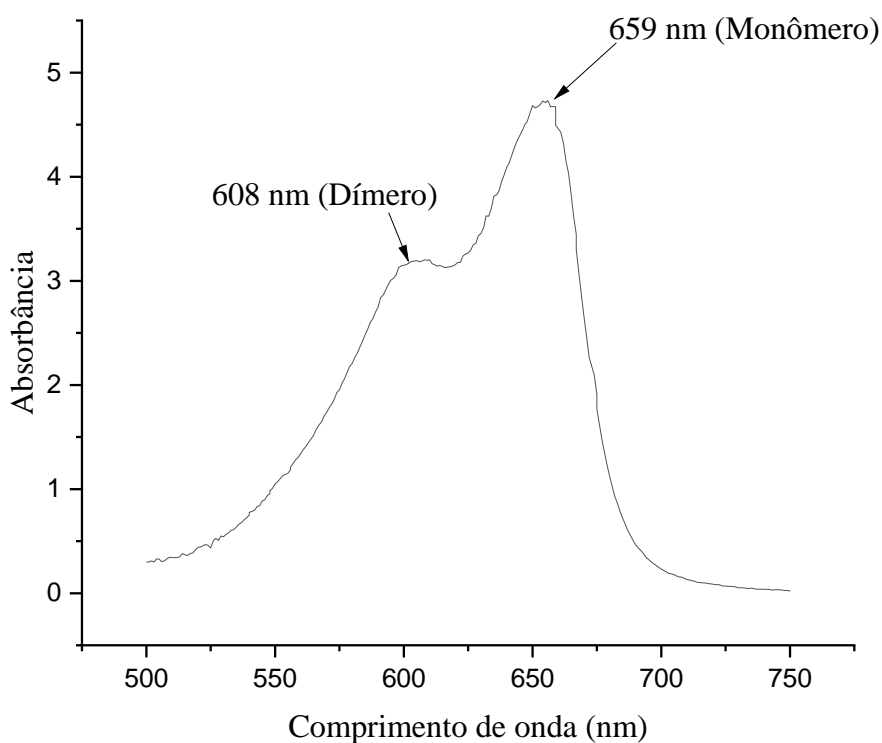
As associações intermoleculares de AM, dímeros, figura 5b; e; H-agregados, figura 5c, ocorrem pelas interações dos átomos de nitrogênio e enxofre com grupos OH das moléculas de água e pelas interações de “empilhamento” de anéis aromáticos ⁴⁰, que são favorecidas pela temperatura e concentração do corante ³⁹.

A formação de moléculas de monômeros e dímeros de AM é extremamente importante na medicina, pois podem ser utilizadas como marcadores biológicos em contraste de exames de

imagens fotoacústicas de alta resolução, que podem produzir imagens pela diferença de tempo de vida entre monômeros e dímeros, além de fornecer informações valiosas sobre os diferentes estágios de várias doenças, inclusive no diagnóstico de câncer, detectando anormalidades sutis a nível molecular bem antes do aparecimento de alterações anatômicas ^{41,42}.

A detecção das diferentes organizações da molécula de AM, pode ser observada pelos espectros de varredura cinética de um espectrofotômetro, figura 6, na qual o monômero é representado pelo pico no comprimento de onda de 659 nm, enquanto o dímero no pico representado pelo comprimento de onda de 608 nm ⁴³.

Figura 6 - Espectro cinético de UV-Vis do AM



2.2.2 FATORES QUE AFETAM A ADSORÇÃO

2.2.2.1 PROPRIEDADES DO ADSORVENTE

Existem uma série de fatores que influenciam na capacidade de adsorção. O adsorvente apresenta variações que dependem da morfologia da área superficial, por exemplo: os grupos



funcionais presentes no adsorvente podem fazer interações com o adsorvato ⁴⁴. Outro fator importante é o tamanho dos poros do material, um adsorvente com uma alta área superficial facilita a difusão e a disponibilidade de sítios ativos para a conexão ⁴⁵.

2.2.2.2 PROPRIEDADES DO ADSORVATO

O tamanho molecular é um fator importante como propriedade do adsorvato, que pode influenciar a taxa e a cinética de adsorção em decorrência da difusão do adsorvato do meio líquido para o interior dos sítios ativos ⁸.

Outro fator importante é a polaridade do adsorvato, que definirá se ele tem maior afinidade pelo adsorvente ou pelo solvente, que influenciará no deslocamento do adsorvato no interior do líquido, influenciando na força motriz e na resistência de transferência de massa do adsorvato aos sítios ativos do adsorvente ⁴⁶.

2.2.2.3 CONCENTRAÇÃO

O efeito da concentração de AM na adsorção se expressa no aumento da força motriz de transferência de massa quando se aumenta a concentração de AM, resultando em uma maior quantidade de material adsorvido. Além disso, quando se aumenta a concentração inicial de AM, ocorre aumento da velocidade da reação e o equilíbrio de adsorção se restabelece com mais rapidez e facilidade ⁷.

2.2.2.4 TEMPERATURA

A temperatura é um parâmetro que influencia diretamente a energia cinética média das moléculas, conseqüentemente, um aumento da temperatura aumenta o choque efetivo das moléculas, a constante de velocidade, equação 3, e, de forma direta, a velocidade das reações químicas, equação 4 ¹⁸.

$$K(T) = A \cdot e^{-Ea/RT}$$

Equação 3



Onde:

K = Constante de velocidade da reação;

Ea = Energia de ativação da reação;

R = Constante universal dos gases (R = 8,314 J/K.mol);

T = Temperatura em K (em Kelvin);

e = Base dos logaritmos neperianos ou naturais;

A = Frequência de colisões corretamente orientadas.

$$V = K \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

K = Constante da velocidade para uma determinada temperatura

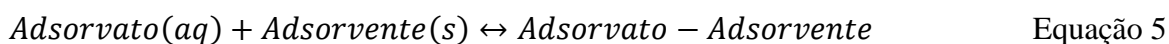
V = Velocidade de reação química

A = Concentração do reagente A

B = Concentração do reagente B

α e β = expoentes determinados experimentalmente e representam a ordem da reação em relação a cada reagente.

Em uma reação de adsorção, o aumento da temperatura aumentará a mobilidade do adsorvato, a taxa de difusão intrapartícula, que favorecerá a interação entre adsorvato/adsorvente, equação 5^{47,48}.





Importante salientar que a temperatura influenciará na viscosidade da solução e na taxa de difusão na camada limite externa e interna nos poros do adsorvente^{49,8}. Ademais, variações na temperatura podem alterar o estado de equilíbrio de adsorção.

2.2.2.5 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (PH)

Na sua grande maioria, os adsorventes podem conter grupos funcionais e características superficiais que podem permitir a variação da sua carga na interface sólido-líquido pela adsorção ou dissociação de íons que estão presentes na solução⁵⁰.

A interferência do pH no processo de adsorção ocorre pelas interações entre os íons presentes na solução e os sítios ativos do adsorvente. Em uma adsorção em meio aquoso, a adsorção é regida pelo ponto de carga zero PZC, região em que os grupos funcionais ácidos e básicos não contribuem para alteração do pH da solução e que o valor da carga elétrica da região superficial do adsorvente é igual a zero⁵¹.

Nos processos de adsorção em que a solução possui pH inferior ao PZC, a carga superficial do adsorvente será positiva e favorecerá a adsorção de espécies carregadas negativamente, antagonicamente, solução com pH superior ao PZC adsorverá cátions com mais intensidade devido a interação eletrostática da carga superficial negativa do adsorvente⁵².

2.3 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A termodinâmica é um processo fenomenológico macroscópico de transferência de matéria e energia entre sistema e vizinhança. A obtenção de parâmetros termodinâmicos pode ser conduzida para determinar a variação da energia livre de Gibbs, ΔG° ; a variação da entalpia, ΔH° e, a variação da entropia, ΔS° de adsorção⁵³.

Para obtenção dos parâmetros termodinâmicos é necessário encontrar a constante de adsorção (K_{ads}), equação 6⁷.



$$K_{ads} = \frac{q_e}{c_e} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

K_{ads} = Constante de equilíbrio de adsorção;

q_e = quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio;

c_e = Concentração do adsorvato no equilíbrio.

De posse do valor de K_{ads} obtêm-se o valor da variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), equação 7. Se o valor de ΔG for negativo a reação de adsorção é espontânea, logo, valores positivos de ΔG acarretará em reações não espontâneas⁵⁴.

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_{ads} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

ΔG° = Variação da energia livre de Gibbs padrão de adsorção;

R = Constante universal dos gases ($R = 8,314 \text{ J/K.mol}$);

K_{ads} = Constante de equilíbrio de adsorção;

T = temperatura (em Kelvin).

A partir dos valores das constantes de velocidade para cada temperatura pode-se traçar um gráfico de $\ln K_{ads}$ em função do recíproco da temperatura absoluta, sendo que a variação de entropia e a variação de entalpia podem ser calculadas através da inclinação da reta e do seu intercepto, respectivamente, conforme mostra equação 8⁵⁴.

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Equação 8}$$



Onde:

K_{ads} = Constante de equilíbrio de adsorção;

ΔG° = Energia livre de Gibbs padrão de adsorção;

ΔH° = Entalpia padrão de adsorção;

ΔS° = Entropia padrão de adsorção.

T = Temperatura (em Kelvin);

A entropia é uma grandeza que nos permite determinar a aleatoriedade do sistema. Enquanto que o valor da entalpia da reação de adsorção permite determinar se o processo de adsorção é exotérmico ou endotérmico. Valores negativo de entalpia ocorre com liberação de calor, processo exotérmico, enquanto que valores positivos determinam processos com absorção de calor, endotérmico, presente em quase todos as reações de adsorção ⁵⁵.

Além disso, a entalpia nos permite determinar a natureza do processo, quimissorção ou fisissorção. Na quimissorção a interação é bastante forte e ocorre somente no sítio ativo do adsorvente, local onde ocorre o compartilhamento de elétrons e formação de nova ligação química entre adsorvente e o adsorvato ^{56,8}. Porém, na fisissorção as interações são relativamente fracas, com interações principalmente do tipo Wan der Waals. Na fisissorção o valor da variação de entalpia é da ordem de 20 kJ/mol enquanto que, para a quimissorção o valor de ΔH é de aproximadamente 200 kJ/mol ⁵⁷.

2.4 MODELOS DE ADSORÇÃO

2.4.1 ISOTERMA DE LANGMUIR

Existem diversos modelos de adsorção e a análise de qual modelo se aplica ao sistema estudado é realizada através do ΔG , variação da energia livre de Gibbs. Dentre os modelos, o mais



comum é o de Langmuir ^{56,8}. A Isoterma de Langmuir é um modelo que prevê a capacidade máxima de adsorção do adsorvato. O método é baseado nos seguintes pressupostos:

- Existem um número de sítios pré-definidos;
- Os sítios tem energia semelhante e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- A adsorção ocorre em monocamada;
- Cada sítio ativo pode conter apenas uma molécula de adsorvato.

A equação linearizada para a isoterma de Langmuir é dada pela equação 9.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}K_L} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

C_e : concentração de adsorvato no equilíbrio (mg/L);

Q_e : quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

Q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg/g);

K_L : constante de Langmuir.

O fator de separação (RL) é um parâmetro importante que se consegue definir a partir da isoterma de Langmuir. Ele indica se a reação de adsorção é favorável ou não, a depender dos valores encontrados através da equação descrita ⁵⁸:

$$RL = \frac{1}{1+K_L \cdot C_0} \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

RL = Fator de separação;

K_L = Constante de Langmuir;



C_0 = Concentração inicial do adsorvato;

Se $0 < RL < 1$ a reação é dita favorável e o adsorvato prefere o adsorvente à fase líquida. Quando o valor de $RL > 1$ a reação de adsorção é desfavorável e o adsorvato, no caso, o corante, prefere a fase líquida ao adsorvente e, se $RL = 1$, a reação do tipo linear ⁵⁹.

2.4.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH

A isoterma de Freundlich é um modelo que admite a adsorção em multicamadas em superfícies heterogêneas ⁵⁶. A equação linearizada que descreve o modelo é descrita a seguir:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

q : quantidade de soluto adsorvido (mg/g);

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg/L⁻¹);

K_f : a constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg⁻¹);

$1/n$: intensidade da adsorção e heterogeneidade da superfície;

2.4.3 ISOTERMA DE TEMKIN

A isoterma de Temkin é um modelo que descreve o decaimento de forma linear, e não logarítmica, do calor de adsorção com o aumento da cobertura do adsorvente. Portanto, existem duas suposições principais para a isoterma de Temkin ⁶⁰:

- 1) Existe uma distribuição na superfície do adsorvente de sítios de ligação heterogêneos.



- 2) A energia de ligação entre adsorvato e adsorvente varia linearmente ao longo desses sítios de ligação.

Através dessas conclusões é possível determinar a equação linearizada, conforme descrita a seguir:

$$Q_e = \frac{RT}{b} \cdot \ln A + \frac{RT}{b} \cdot \ln C_e \quad \text{Equação 12}$$

Onde:

b é a constante de Temkin (mg/L);

A é a constante de equilíbrio da isoterma de Temkin (L/g);

B é a constante relacionada ao calor de adsorção (J/mol);



3 OBJETIVO

- O trabalho tem o objetivo de avaliar a capacidade adsortiva do material de catodo de pilhas exauridas de íon-Li perante o corante azul de metileno, no intuito de mitigar os danos causados ao meio ambiente nas diversas atividades humanas.

3.1 OBJETIVO ESPECÍFICO

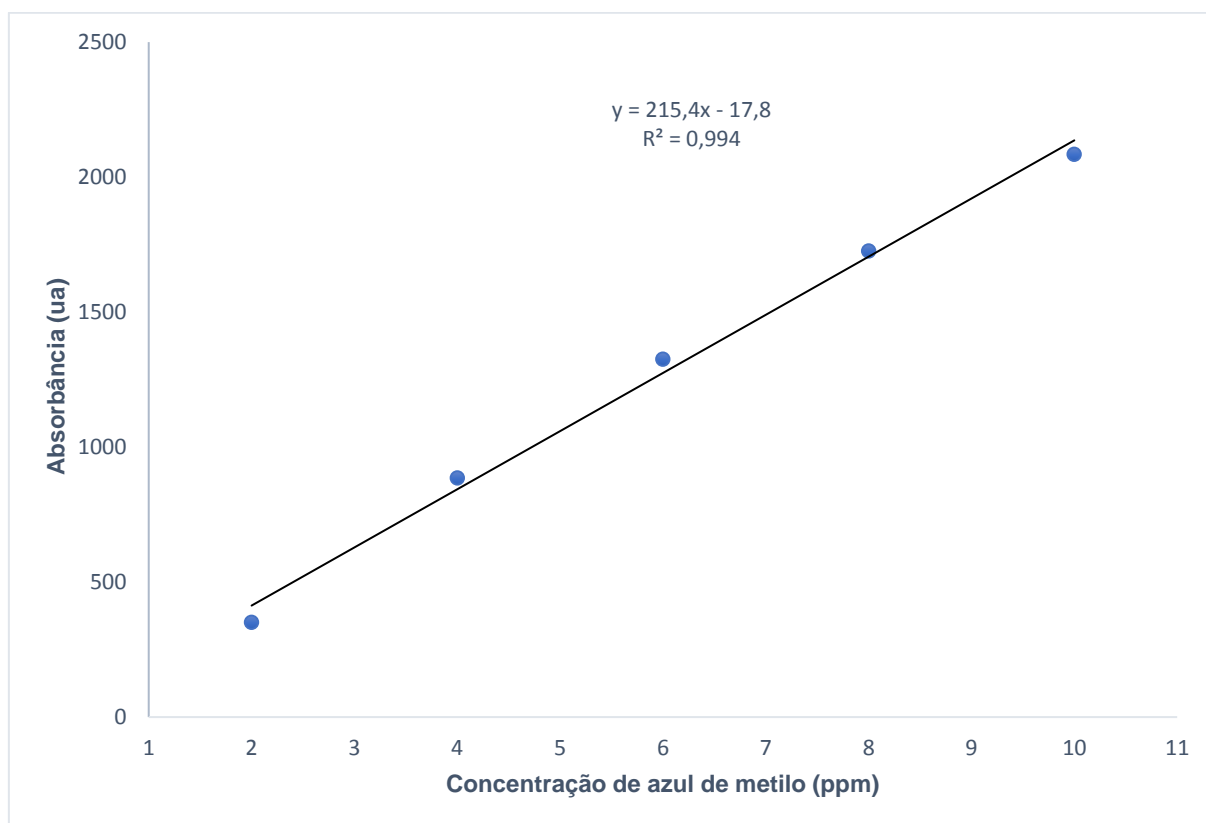
- Avaliar a eficiência do material catódico da bateria de íon-Li na adsorção do azul de metileno;
- Caracterizar o material adsorvente;
- Avaliar a otimização dos parâmetros pH, temperatura, tratamento da fita e concentração de azul de metileno para maximizar a capacidade de adsorção;
- Obter, através de estudos estatísticos, a correlação dos parâmetros para aumentar a capacidade adsortiva do material;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos envolvidos na reação de adsorção;
- Analisar as isotermas de adsorção do azul de metileno sobre o material catódico reciclado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO

A curva de calibração foi construída para demonstrar a correlação da absorbância e a concentração de AM em solução. A curva analítica do AM, figura 7, apresentou boa linearidade com $R^2 = 0,994$. Deste modo a equação da reta $y = 215,4x - 17,8$ pode ser utilizada para o cálculo da concentração de AM nos experimentos.

Figura 7 - Curva de calibração do azul de metileno a 25 °C

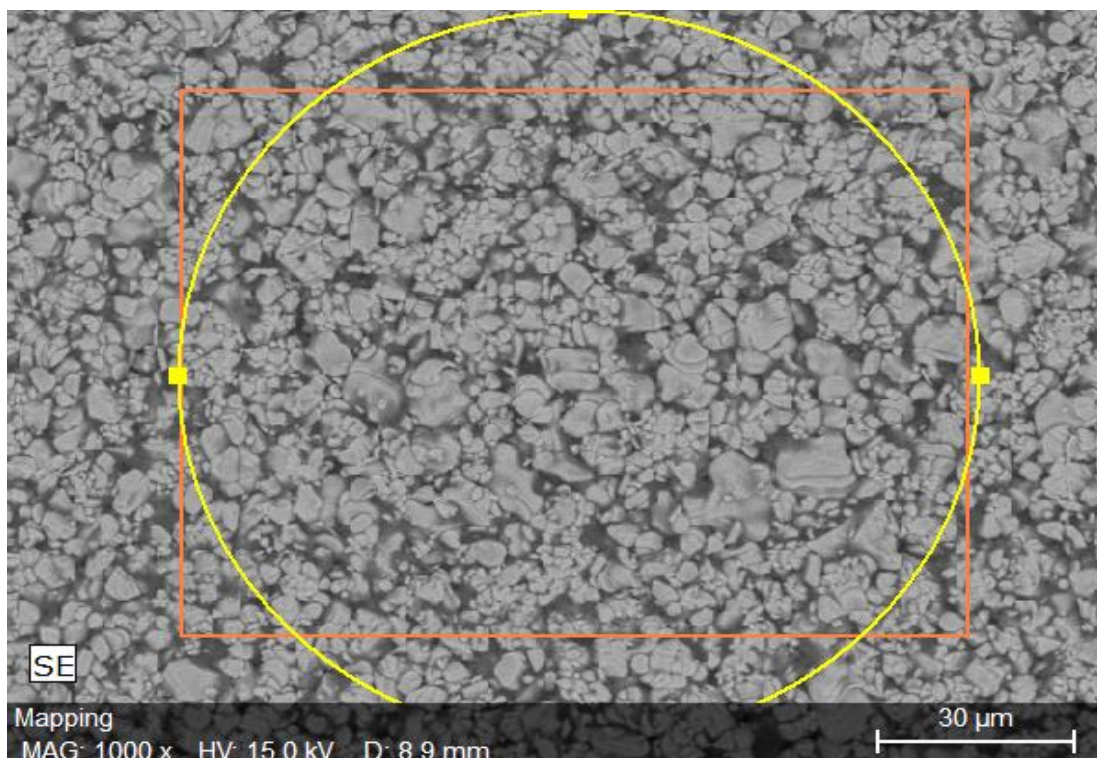


4.2 CARACTERIZAÇÃO DA FITA DE CATODO RECICLADO

4.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para o estudo das características microestruturais do catodo o qual apresentou uma superfície com alta porosidade favorecendo a adsorção da molécula de AM em sua superfície, conforme mostrado na figura 8.

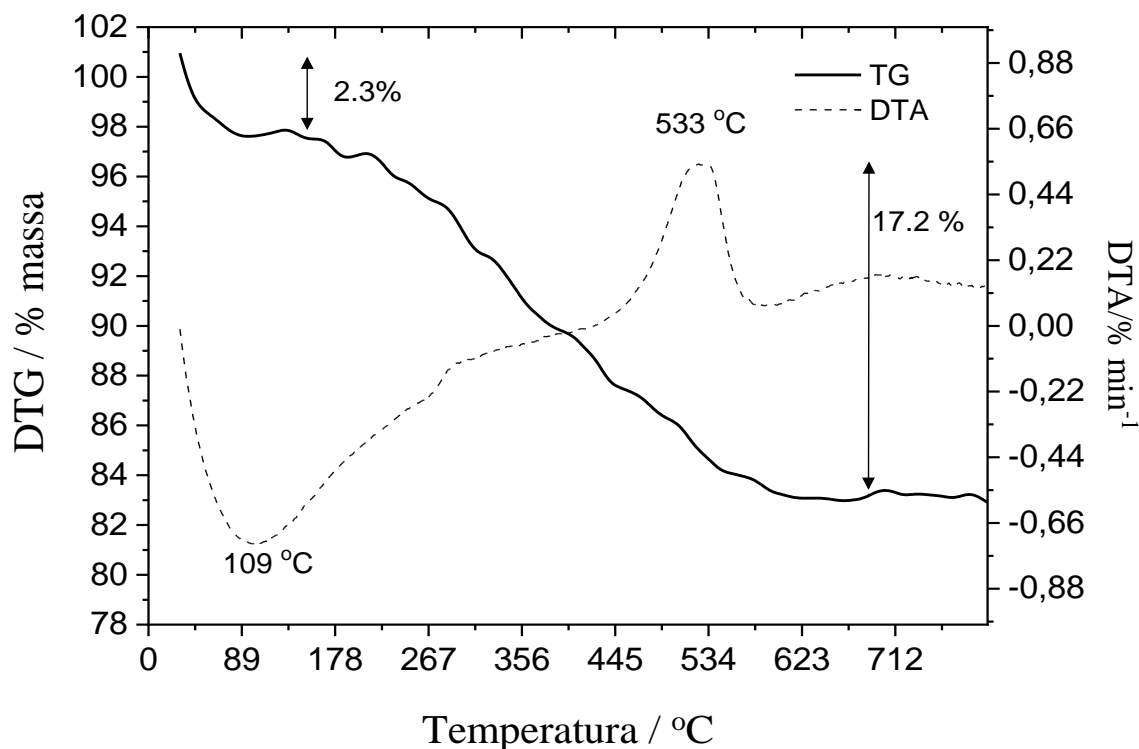
Figura 8 - Micrografia eletrônica de varredura da fita de catodo exaurida com aumento de 1000X



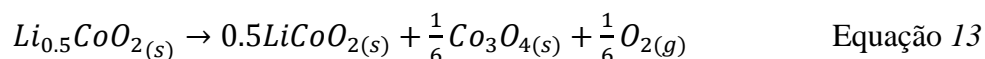
4.2.2 ANÁLISE TÉRMICA

A figura 9 mostra a análise térmica do material catódico da bateria de íon-Li após desmantelamento. Nota-se uma perda de massa de aproximadamente 2,3 % da amostra até a temperatura de 200 °C, concomitantemente ocorre uma reação endotérmica característica da saída dos solventes orgânicos decorrentes da volatilização do eletrólito da pilha, constituída de compostos orgânicos voláteis, carbonato de etileno, CE e carbonato de dimetila, DME, que possuem pontos de ebulição inferiores a 200 °C, 100 °C e 154 °C, respectivamente ⁶¹.

Figura 9 - Análise Térmica da fita de catodo da bateria de íon-Li



No prosseguimento gradual do aquecimento, temperatura de 200 °C a 650 °C, ocorre uma reação exotérmica proveniente da formação do Co_3O_4 como representado pela Equação 13.

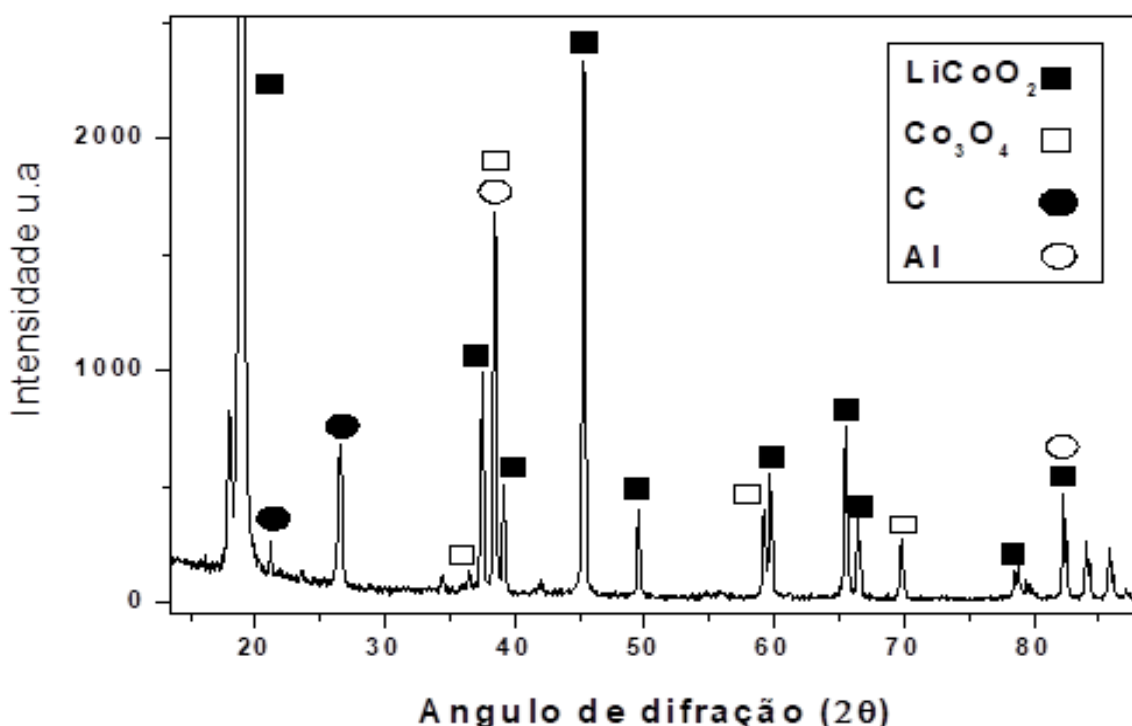


A presença do Co_3O_4 pode ser explicada pela decomposição do material ativo LiCoO_2 quando a quantidade de Li no catodo torna-se menor que 0,5. Quando isto ocorre o catodo pode perder O_2 de acordo com a Equação. 13, sendo responsável pela perda de aproximadamente 17,2 % da massa do catodo.

4.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Com o intuito de determinar a composição química dos catodos das pilhas de íon-Li esgotadas foi realizada a caracterização utilizando a técnica de difração de raios-X. No difratograma de raios-X do catodo esgotado das pilhas de íon-Li, figura 10, os picos foram atribuídos em comparação com os arquivos do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). A composição química encontrada para o catodo foi LiCoO_2 , Co_3O_4 , Al, e C. O carbono presente no catodo é adicionado para aumentar a condutividade e o Al é o coletor de corrente. A presença do Co_3O_4 pode ser explicada pela decomposição do material ativo $\text{Li}_{0,50}\text{CoO}_2$. A reação de decomposição do LiCoO_2 ocorre quando a quantidade de Li no catodo torna-se menor que 0,50. A reação de estado sólido de decomposição do $\text{Li}_{0,50}\text{CoO}_2$ está representada na equação 13. Este processo é responsável pela perda da eficiência das pilhas de íon-Li pois o composto Co_3O_4 não é ativo para a intercalação de Li^+ . Juntamente com a saída de materiais voláteis do eletrólito, este fenômeno é responsável pelo ligeiro aumento de volume das pilhas com os ciclos de carga e descarga.

Figura 10 - Difratograma de raios-X da fita de catodo



4.3 ESTUDO DO TRATAMENTO TÉRMICO DAS FITAS

4.3.1 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE ADSORÇÃO DA FITA DE CATODO *IN NATURA* E SUBMETIDA A DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS.

Foram avaliados os processos de adsorção nas temperaturas de 25 °C, 30 °C e 35 °C das fitas *in natura* e com tratamento térmico de 100 °C e 200 °C. O objetivo deste estudo foi verificar o comportamento de adsorção das temperaturas utilizadas nos oito experimentos para análise estatística. Nas figuras 11 e 13, percebe-se que não existe diferença expressiva de adsorção para as fitas de catodo *in natura* e aquelas com tratamentos térmicos de 100 °C e 200 °C.

Figura 11 - Descoloração do AM com o tempo para as fitas de catodo em diferentes condições de tratamento térmico para soluções a 25 °C

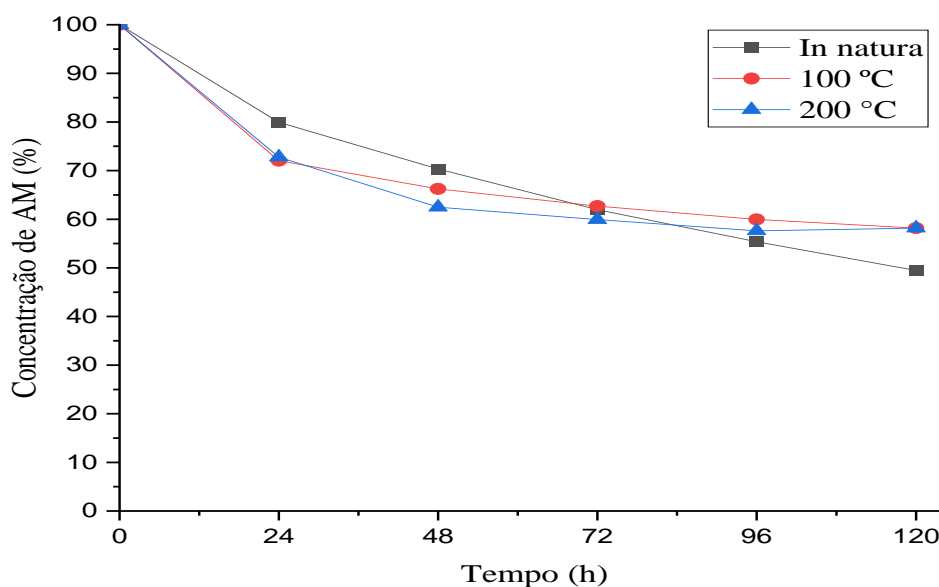


Figura 12 - Descoloração do AM com o tempo para as fitas de catodo em diferentes condições de tratamento térmico para soluções a 30 °C

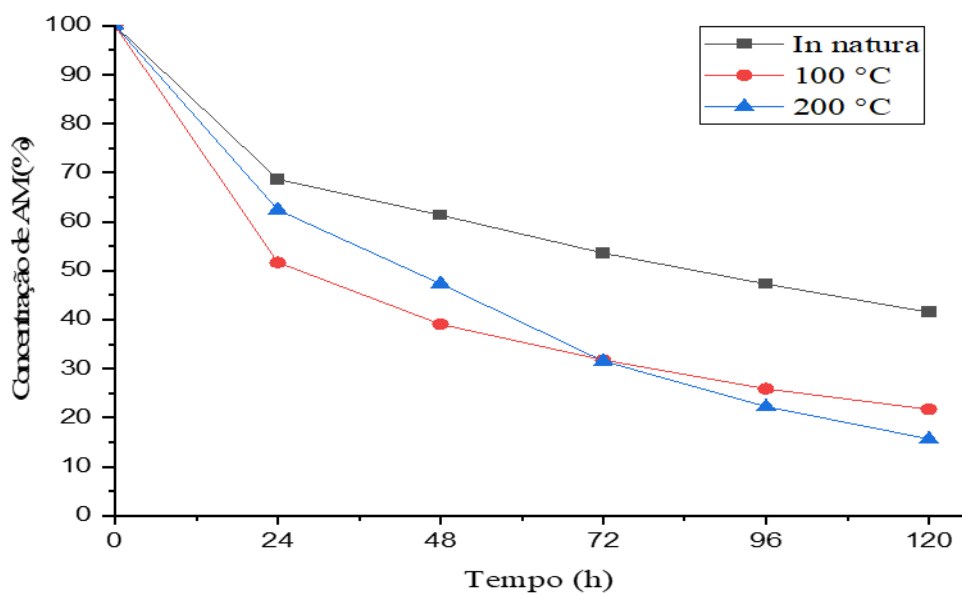
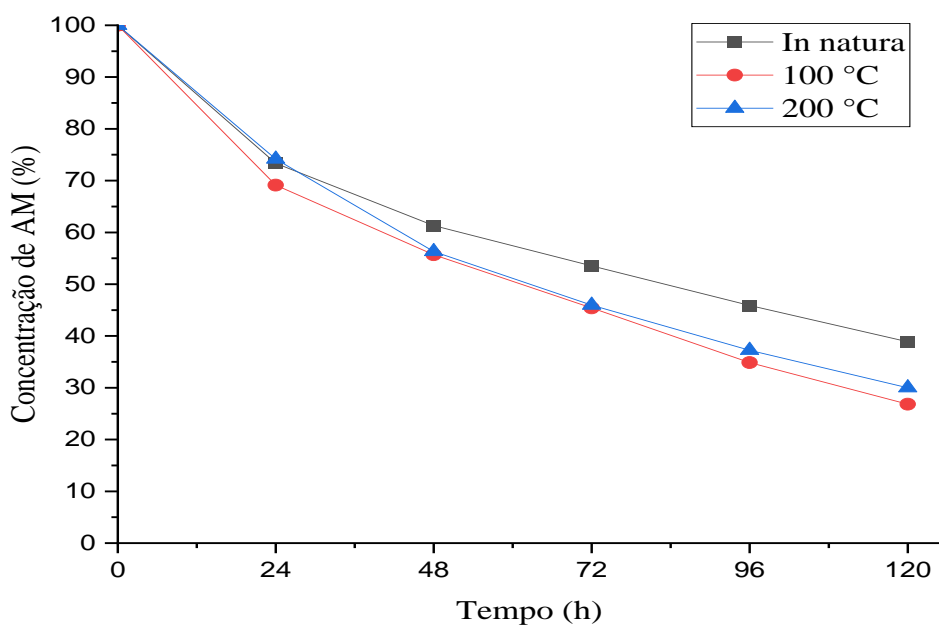


Figura 13 - Descoloração do AM com o tempo para as fitas de catodo em diferentes condições de tratamento térmico para soluções a 35 °C





A adsorção do AM na temperatura de 30 °C se comporta de modo diferente. Existe um favorecimento da adsorção nas fitas que foram tratadas com temperaturas de 100 °C e 200 °C se comparadas com a fita *in natura*. Ao analisar os três processos de adsorção nas temperaturas 25 °C, 30 °C e 35 °C, optou-se pela utilização, no decorrer dos demais experimentos desse trabalho, pela fita de catodo submetida a 200 °C. Nessa temperatura, não existe prejuízo de rendimento de adsorção e garante-se que todos os compostos orgânicos voláteis, CE e DME, presentes no eletrólito da pilha, são removidos e não podem ser transferidos no tratamento das águas residuárias ⁶¹.

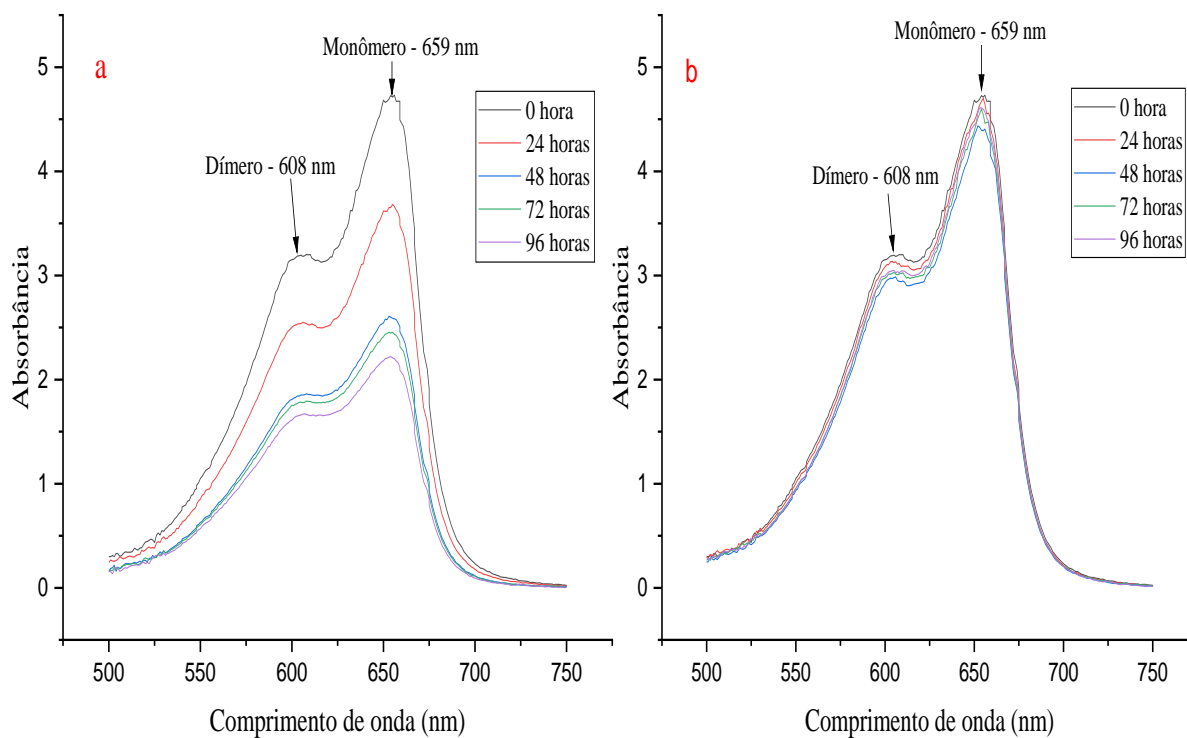
4.4 ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS: MODO CINÉTICO

A varredura cinética no intervalo entre 500 nm a 750 nm foi realizada para avaliar os comportamentos de adsorção da molécula de AM sobre o catodo reciclado. Os espectros de todos os experimentos se encontram nos anexos 1 e 2, sendo ressaltados, neste item, apenas os experimentos 6 e 7, os demais possuem comportamentos semelhantes a estes. As condições experimentais de cada ensaio se encontram na tabela 05 do item 5.5.

Dentre os oitos experimentos realizados foram observados dois comportamentos de adsorção distintos, que ocorreram em decorrência da adsorção na presença do catodo da bateria de íon-Li, visto que as soluções nas mesmas condições sem a fita, (branco), não sofreram alteração nos espectros de UV-Vis no decorrer do tempo.

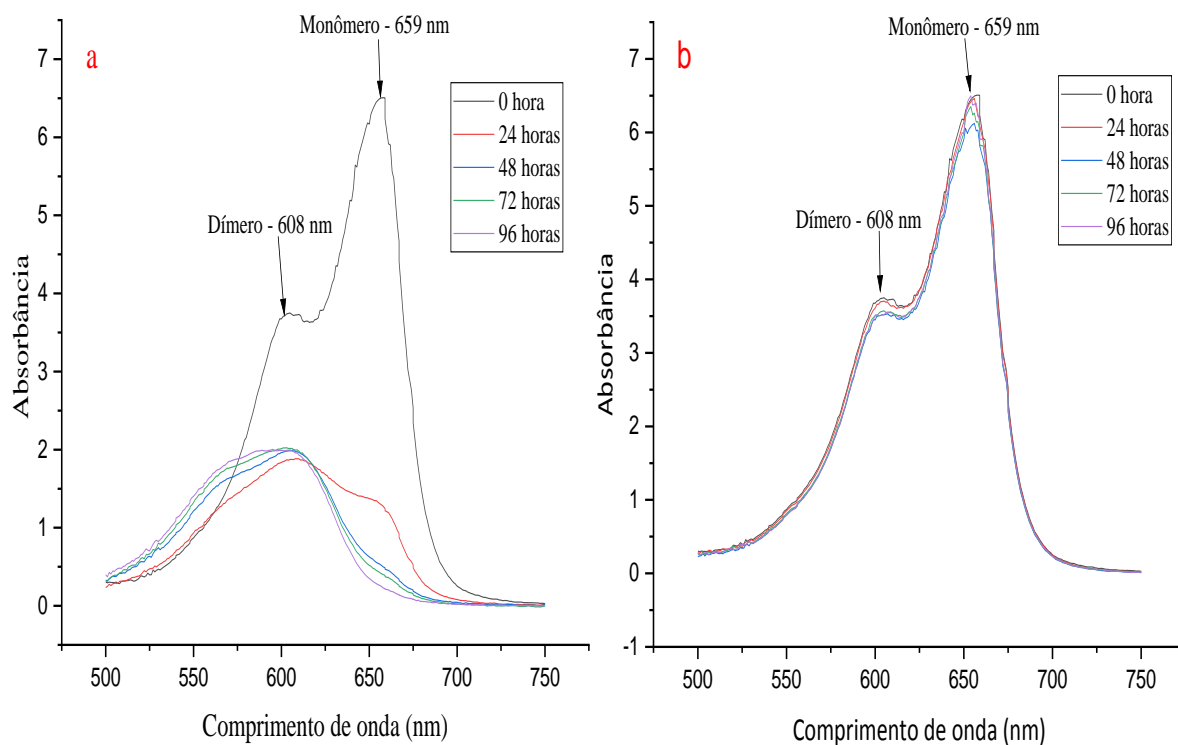
No experimento 7, figura 14, pode-se verificar a diminuição da absorbância do AM no decorrer do tempo sendo que as curvas apresentam o mesmo comportamento nos intervalos de tempo analisados.

Figura 14 - a) Espectro de UV-Vis da solução de AM do experimento 7 (AM 30 ppm, pH = 8 e 25 °C): a) na presença do catodo b) Branco



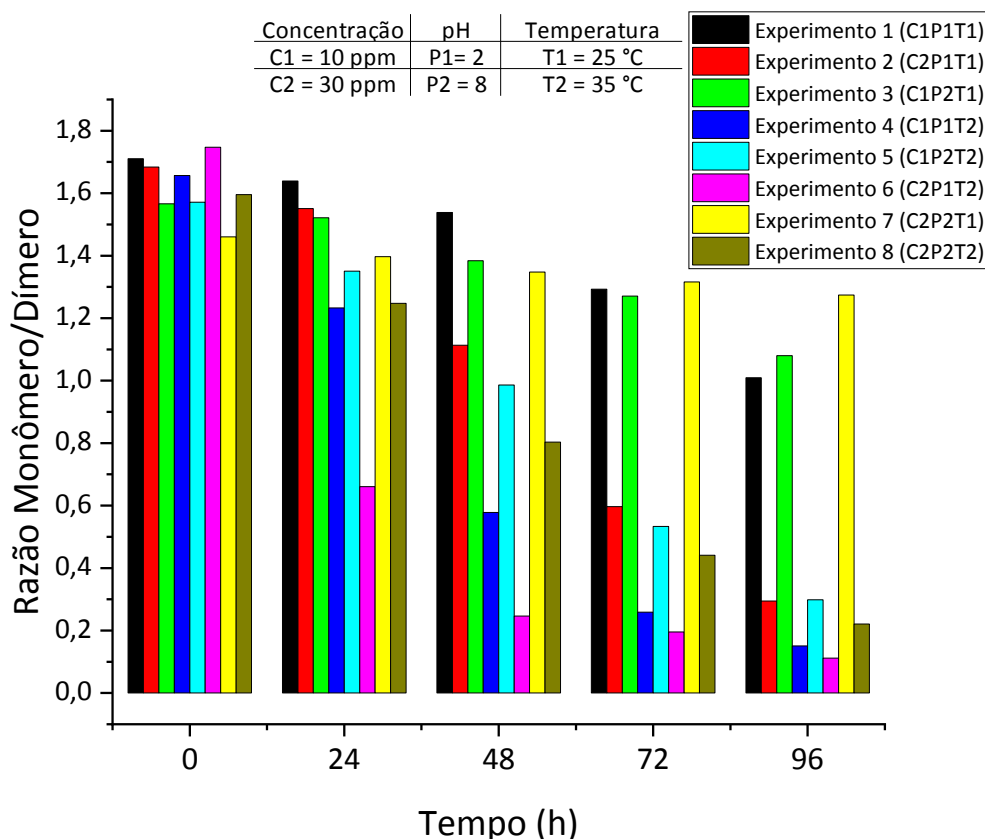
O experimento 6, figura 15, apresentou um comportamento totalmente distinto do experimento 7, mostrados na figura 14. No decorrer da adsorção observa-se que o pico a 659 nm referente ao monômero, tende a zero. Isto mostra que praticamente todo o monômero foi adsorvido, restando apenas dímeros e H-agregados no comprimento de onda de 608 nm.

Figura 15 - a) Espectro de UV-Vis da solução de AM do experimento 6 (AM 30 ppm, pH = 2 e 35 °C): a) na presença do catodo b) branco



Na figura 16, tem-se a relação de adsorção entre monômeros e dímeros, que foi feita utilizando o valor de adsorção do monômero no comprimento de onda de 659 nm, dividido pelo valor de adsorção do dímero em 608 nm, para cada intervalo de tempo, para todos os experimentos. No experimento 6; figura 16, código C2P1T2; verifica-se uma notável diminuição da relação entre monômeros e dímeros, que se inicia em 1,75 e termina em 0,11, demonstrando uma adsorção totalmente seletiva para o monômero. Enquanto que no experimento 7; figura 16, código C2P2T1; a proporção entre monômeros e dímeros permanece praticamente constante no decorrer do tempo, verificando-se uma adsorção proporcional entre monômero e dímero.

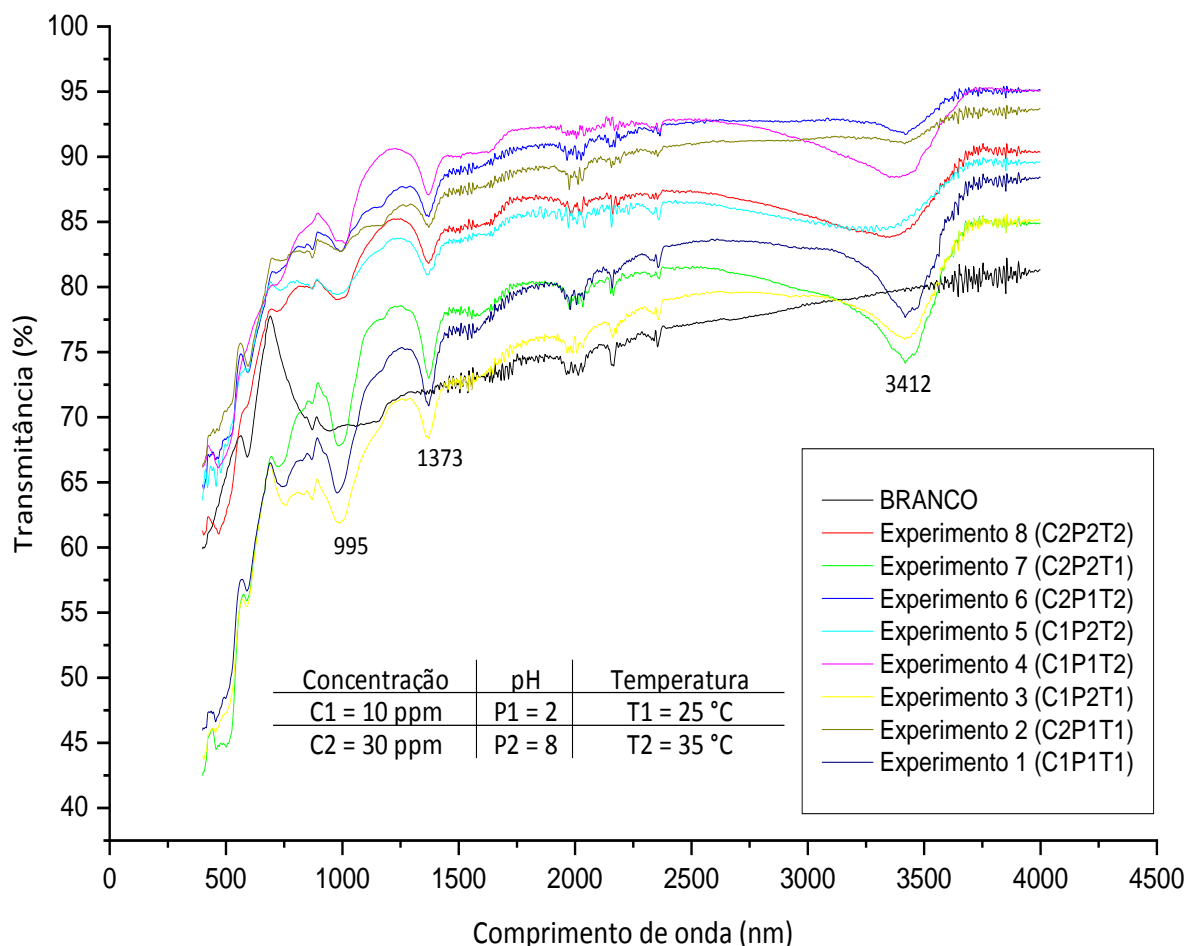
Figura 16 - Razão de adsorção entre monômeros e dímeros para cada experimento no decorrer de 96 horas



4.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Os grupos funcionais presentes no catodo da bateria de íon-Li são estruturas capazes de adsorver o corante AM e foram identificados com a técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). A figura 17 demonstra os oitos espectros de infravermelho da fita de catodo após os processos de adsorção e o espectro da fita de catodo *in natura* (branco) sem passar pela adsorção. Em todos os espectros de FTIR da fita de catodo que sofreram adsorção é notável o surgimento de bandas relativas à adsorção do AM.

Figura 17 - Espectro no IV-TF dos oitos experimentos de adsorção da fita de catodo exaurida no intervalo de número de onda de 500 a 4500 cm^{-1}

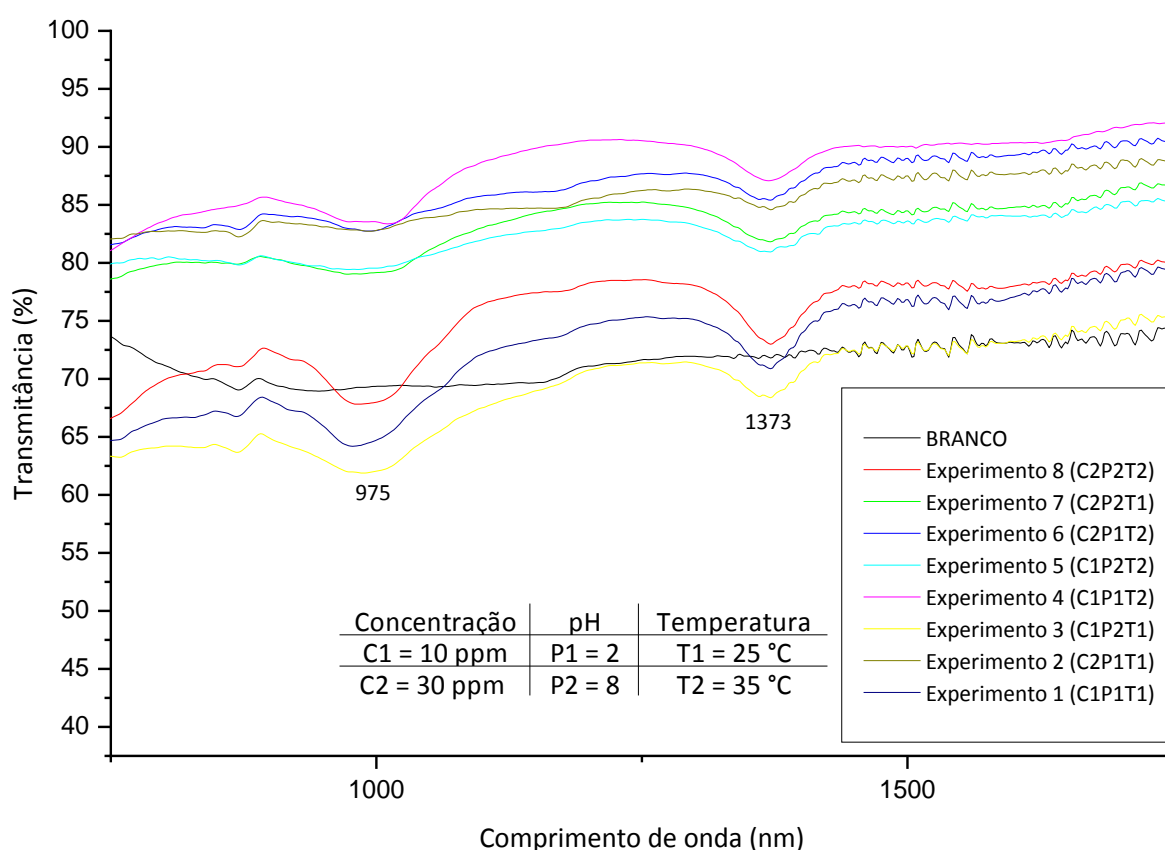


A faixa de vibração de grupo OH para moléculas de AM está compreendida entre 3200 e 3545 cm^{-1} ⁴⁰, provenientes da ligação de hidrogênio entre o AM desprotonado e o oxigênio do LiCoO_2 , cuja intensidade de sinal e o número de onda está intimamente ligada pela quantidade de monômeros, dímeros e H-agregados⁴⁰.

Os espectros relacionados aos experimentos 7, 3 e 1 tem um comportamento similar quanto ao processo de adsorção de monômeros conforme figura 18. A banda vibracional em 3412 cm^{-1} é correspondente aos grupos OH em amostras com predominância de monômeros⁴⁰, tendo uma maior quantidade dessa molécula adsorvida nos oitos experimentos analisados. A quantidade de material adsorvido nos três espectros está diretamente ligada a intensidade de sinal, o experimento 7 adsorveu maior quantidade de material, seguido dos experimentos 3 e 1.

O pico referente a 3412 cm^{-1} é atribuído as vibrações dos grupos OH que interagem com dímeros e H-agregados ou que estão envolvidos na sua formação ⁴⁰. Nos demais espectros, referentes aos experimentos 2,4,5,6, é perceptível a diminuição da banda de 3412 cm^{-1} , que ocorre pelo aumento de dímeros e H-agregados

Figura 18 - Espectro no IV-TF dos oitos experimentos de adsorção da fita de catodo exaurida no intervalo de número de onda de $750\text{ a }1500\text{ cm}^{-1}$



O pico de 1373 cm^{-1} é referente a ligação C=S+ do AM que se encontra adsorvido na fita de catodo da pilha ⁴⁰.

O surgimento do pico em 975 cm^{-1} , predominantemente monômeros de AM ⁴⁰, demonstra que os experimentos 7,3,1 adsorvem maior quantidade dessa estrutura, enquanto que para as demais amostras apresentam menor intensidade de sinal, concluindo menor adsorção de monômeros, figura 18. Fato este já evidenciado nas análises realizadas de espectroscopia de UV-vis conforme já mostrado na figura 14.



4.6 ESTUDOS DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

4.6.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para determinar o comportamento de adsorção do monômero na superfície do adsorvente foram estudadas as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin. O processo permitiu estudar a organização do monômero do AM nos sítios ativos da fita de catodo, comprimento de onda de 659 nm, nas temperaturas de 25 °C, 30 °C e 35 °C.

De acordo com o valor de R^2 das isotermas estudadas, Langmuir, Freundlich e Temkin, apenas a isoterma de Langmuir se correlacionou ao processo de adsorção estudado, ou seja, o processo de adsorção de AM se organiza em monocamadas na superfície da fita de catodo da pilha.

O comportamento da isoterma de Langmuir foi diferente para as três temperaturas. Na temperatura de 25 °C não houve variação significativa do índice de correlação R^2 para as isotermas até as concentrações iniciais de 1000 ppm e 800 ppm, tabela 1, demonstrando que na temperatura de 25 °C a adsorção obedece aos pressupostos de Langmuir até a concentração de 1000 ppm.

Na temperatura de 30 °C e 35 °C, houve diminuição dos valores de R^2 nas concentrações de 1000 ppm, apresentando os valores de 0,825 e 0,663, respectivamente, tabela 1. Isto explica que o aumento da temperatura, concomitantemente com a concentração, conforme resultados estatísticos (serão mostrados adiante), interfere na adsorção do monômero e favorece a formação e adsorção de dímeros, prejudicando na manutenção do modelo.

Tabela 1 - Dados da Isoterma de Langmuir nas temperaturas de 25 °C, 30° C e 35 °C.

Isoterma	Temperatura	Ajuste do modelo até a concentração inicial de AM	R ²	qmax
Langmuir	25 °C	1000 ppm	0,96	74,52
	25 °C	800 ppm	0,96	-
	30 °C	1000 ppm	0,82	-
	30 °C	800 ppm	0,97	23,14
	35 °C	1000 ppm	0,66	-
	35 °C	600 ppm	0,98	41,03

Figura 19 - Isoterma de Langmuir 25 °C – a) 1000 ppm b) 800 ppm

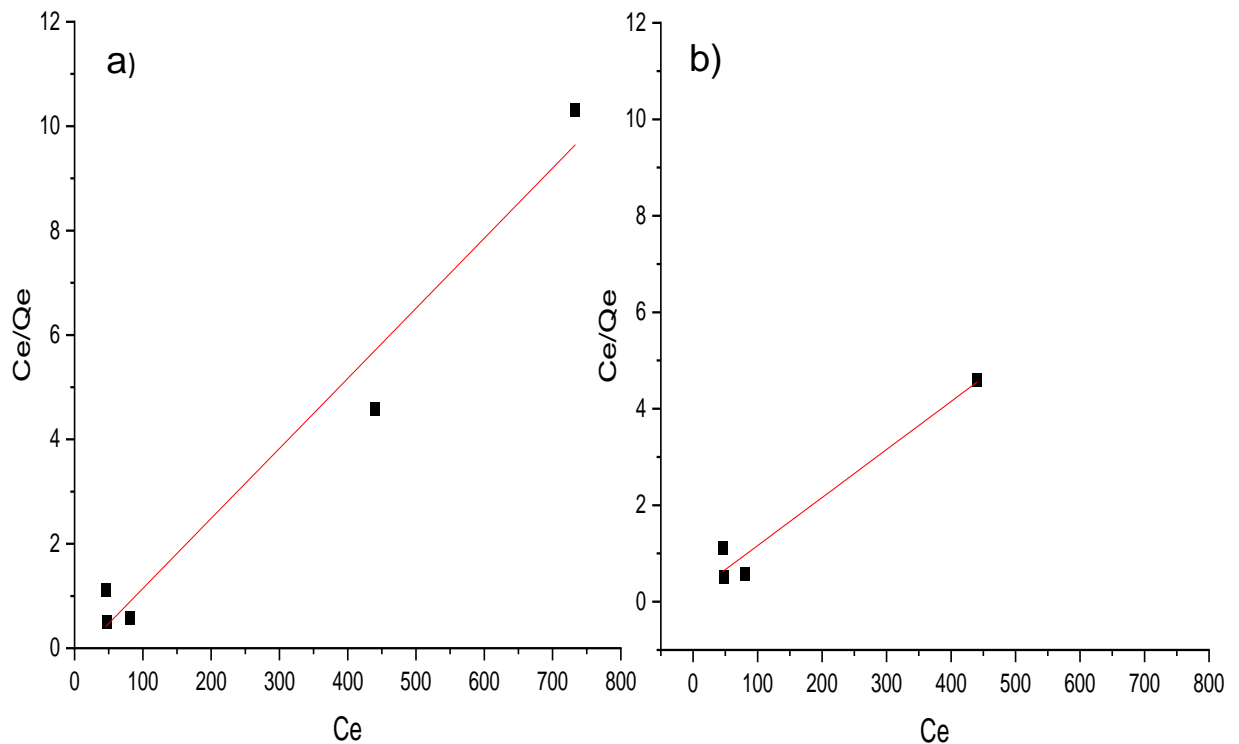


Figura 20 - Isoterma de Langmuir a 30 °C - a) 1000 ppm b) 800 ppm

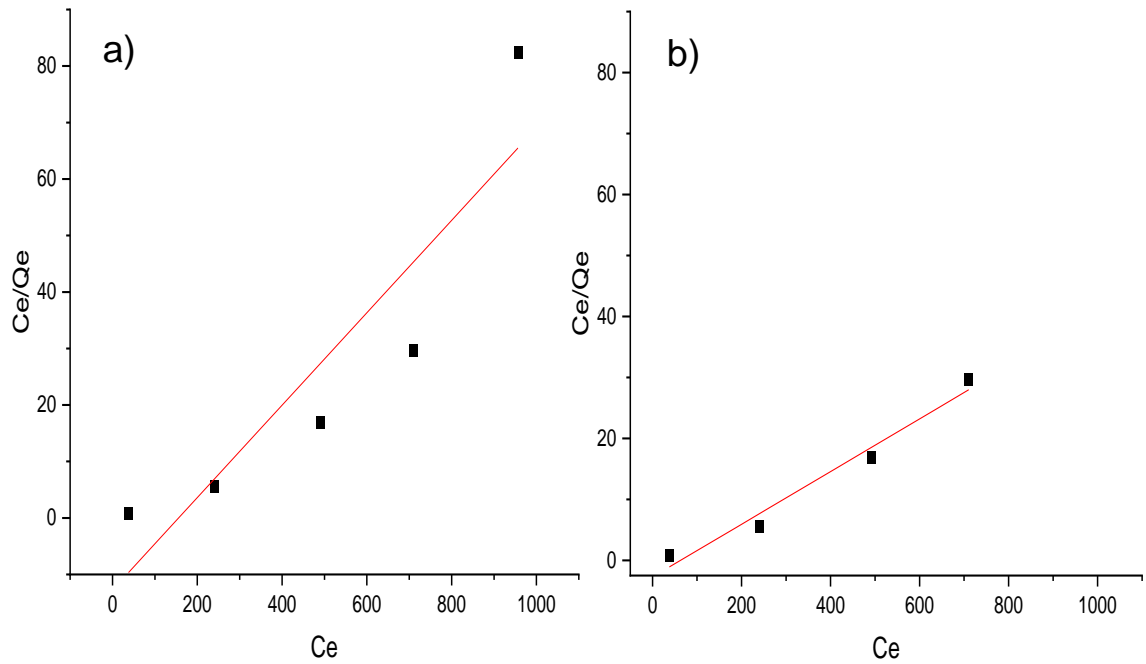
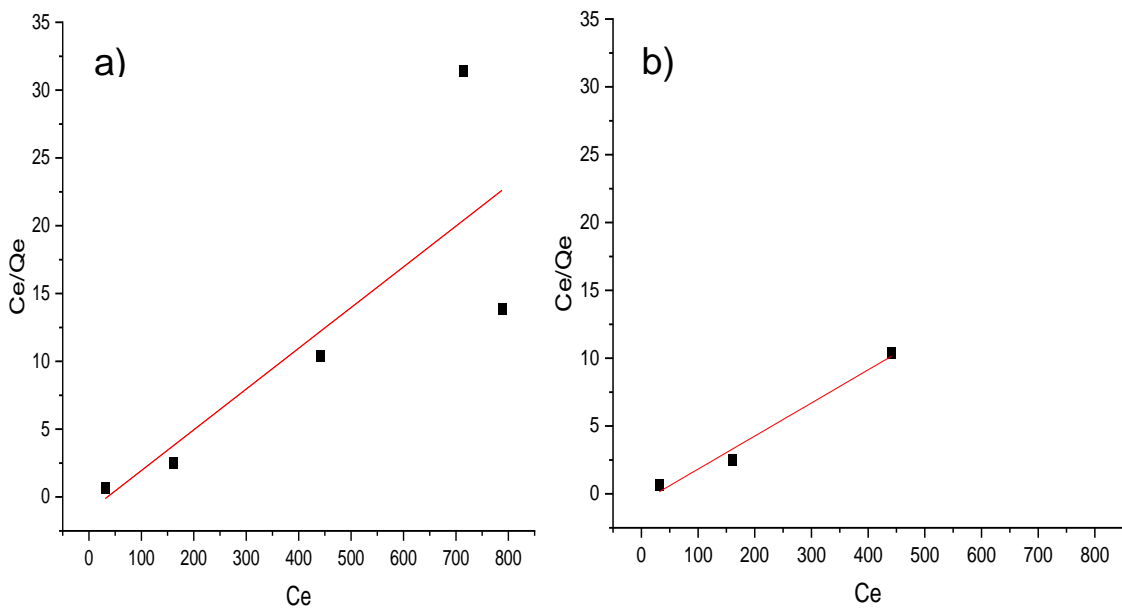


Figura 21 - Isoterma de Langmuir a 35 °C - a) 1000 ppm b) 600 ppm





No presente estudo e através dos coeficientes de correlação, foi possível determinar qual a concentração inicial máxima que o modelo de Langmuir obedece para o monômero nas temperaturas de 25 °C, 30 °C e 35 °C as quais foram 1000 ppm, 800 ppm e 600 ppm, respectivamente. Estes valores foram os utilizados para calcular o q_{max} .

De acordo com a equação 6 e de posse dos gráficos mostrados nas figuras 19, 20 e 21 o q_{max} foi obtido através do coeficiente angular das curvas, já que:

$$\frac{1}{q_{max}} = \text{Coeficiente angular} \quad \text{Equação 14}$$

O q_{max} de adsorção de 75,42 mg/g para a temperatura de 25 °C foi o melhor resultado, conforme tabela 1. Temperaturas de adsorção superiores a 25 °C no intervalo de tempo de equilíbrio tende a favorecer a dimerização do AM e dificultar a adsorção do monômero.

O resultado da adsorção máxima do catodo da pilha de íon-Lítio mostrou que o material possui alta capacidade adsorviva quando comparado a outros adsorventes encontrados na literatura conforme mostrado na tabela 02.

Tabela 2 - Comparação da máxima adsorção do AM a 25 °C para vários adsorventes.

Adsorvente	q_{max} (mg/g)	Referência
Catodo de pilha de íon-Lítio	75,42	Presente trabalho
Nanotubos de carbono	46,2	62
Cascas de ovo – Membrana de casca de ovo	0,80 - 024	63
Casca de amendoim carbonizada	5,34	64
Resíduos florestais de Salgueiro Branco (<i>Salix alba L.</i>) - Resíduos florestais de Salgueiro Chorão (<i>Salix babylonica</i>)	30,30 – 34,25	65
Polímero poly(ciclotrifosfazeno-co-4,4'-sulfonil difenol)	69,16	66
Composto Quitosana magnética com carvão ativado	200	67
Microesferas de polidopamina	90,7	68
Coco ralado lavado com hexano	43,33	69

4.6.2 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Para obtenção dos parâmetros termodinâmicos foram utilizadas as concentrações de 200, 400, 600, 800 e 1000 ppm conforme adotadas no estudo do modelo da isoterma de Langmuir. Conforme estudos estatísticos, o aumento da concentração de AM favorece de maneira significativa a adsorção de dímeros, que somente possibilitou os cálculos dos parâmetros termodinâmicos para o monômero na concentração de 200 ppm.

A partir da equação 6, foi realizado o cálculo K_{ads} e, posteriormente, a determinação do ΔG , baseado na equação 7. Os valores de ΔG para as temperaturas de 25 °C, 30 °C e 35 °C foram negativos (tabela 3), demonstrando que o processo de adsorção nessas temperaturas ocorre de forma espontânea.

Os valores dos parâmetros termodinâmicos foram obtidos pelo gráfico da figura 22, na qual os valores de ΔH e ΔG foram calculados através da inclinação da reta e intercepto do gráfico de $\ln(K_{ads})$ em função de $1/T$, respectivamente ⁷⁰. Os valores dos parâmetros termodinâmicos são mostrados na tabela 3.

Figura 22 - $\ln K$ em função do recíproco da temperatura absoluta para o AM na concentração de 200 ppm

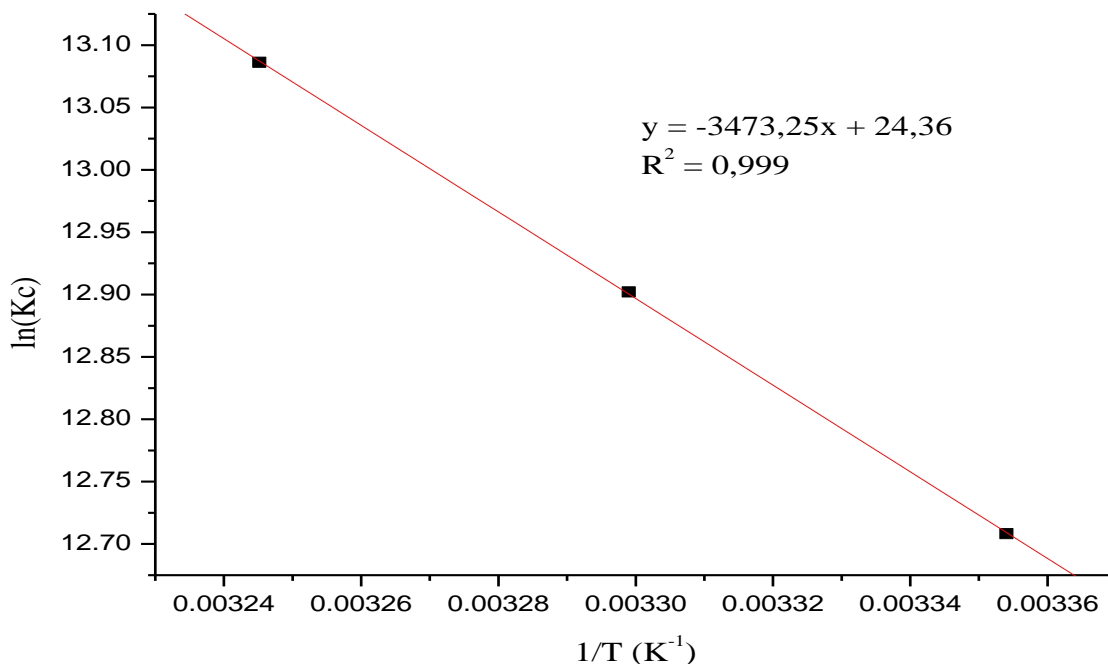




Tabela 3 - Parâmetros termodinâmicos na concentração de 200 ppm.

Concentração inicial	Temperatura /K	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
200	298	-31,50	0,202	28,88
	303	-32,52		
	308	-33,52		

O valor de positivo da entalpia para o processo mostra que a reação de adsorção no intervalo estudado é endotérmica. Além disso, a reação entre o AM e a fita de catodo da pilha é do tipo quimissorção, ou seja, ocorre compartilhamento de elétrons e ligação entre o adsorvato e adsorvente, visto que a entalpia de adsorção possui valor superior a $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ⁸.

O valor positivo da entropia do sistema sugere que houve aumento da desordem e aleatoriedade do sistema de adsorção ⁷¹.

4.7 PLANEJAMENTO E ANÁLISE DE EXPERIMENTO

4.7.1 ESTUDO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS NA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO

As figuras 23 e 24 apresentam os efeitos principais das variáveis independentes para a resposta adsorção de monômeros e dímeros de AM, no comprimento de onda de 659 nm e 608 nm, respectivamente, para um modelo linear com um limite de confiança de 95%.

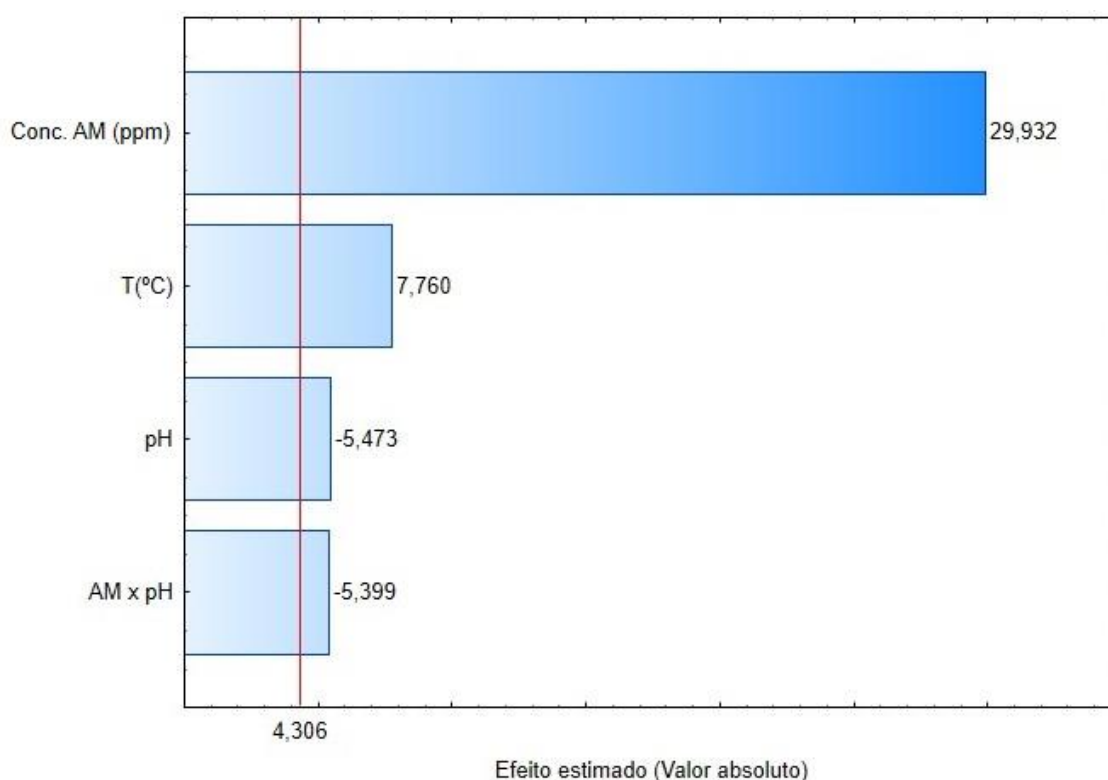
O gráfico de Pareto foi a ferramenta estatística utilizada para avaliar a influência dos fatores na resposta, que é referente à adsorção do AM sobre o catodo reciclado. A relevância dos resultados é apresentada na forma de colunas e a linha transversal representa a grandeza dos efeitos com importância estatística ao nível de $p = 5 \%$, ou seja, nível de confiança de 95%.

Conforme gráfico Pareto, mostrado na figura 23, todos os parâmetros estudados influenciam de maneira significativa na adsorção do monômero AM. A magnitude dos efeitos individuais na resposta adsorção de monômero são concentração inicial de AM, temperatura e pH, ordem decrescente de importância, ou seja, a concentração é o parâmetro que influencia de

maneira mais significativa na resposta, ou seja, os efeitos da adsorção do monômero, seguidos de temperatura e pH.

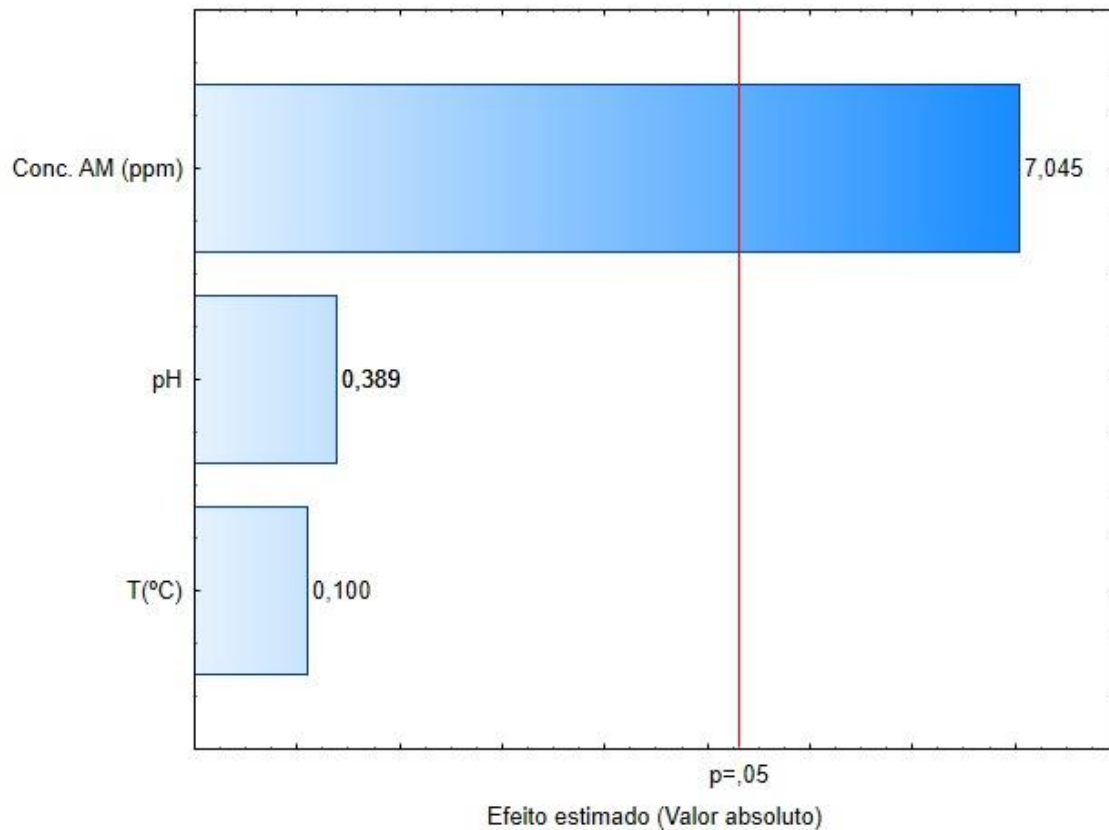
O fator combinado concentração inicial de AM e pH, também apresentou efeito significativo na adsorção do monômero com um efeito estimado de aproximadamente -5,39. Cabe ressaltar que para todos os parâmetros estudados o valor do efeito é a partir de 4,3, conforme mostrado no gráfico, ou seja, este é valor mínimo a partir do qual as variáveis mostram um efeito significativo na resposta.

Figura 23 - Gráfico de Pareto de adsorção do monômero de AM (para 659 nm)



A figura 24, referente a adsorção do dímero (608 nm), demonstra que apenas a variável concentração inicial do AM influencia significativamente na adsorção do dímero.

Figura 24 - Gráfico de Pareto de adsorção do dímero de AM (608nm)



4.7.2 ANÁLISE DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTAS EMPREGANDO PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL

Analisando as superfícies de respostas para a adsorção do monômero observa-se que ela é tridimensionalmente plana para o caso estudado e se enquadra perfeitamente no modelo linear.

A figura 25 mostra a superfície de resposta para a adsorção do monômero em função da concentração inicial de AM e do pH. É possível observar que para baixos valores de pH e altas concentrações de AM há uma maior adsorção do monômero sobre o catodo reciclado.

Figura 25 - Superfície de resposta para a adsorção do monômero (659 nm) de AM em função do pH e da concentração

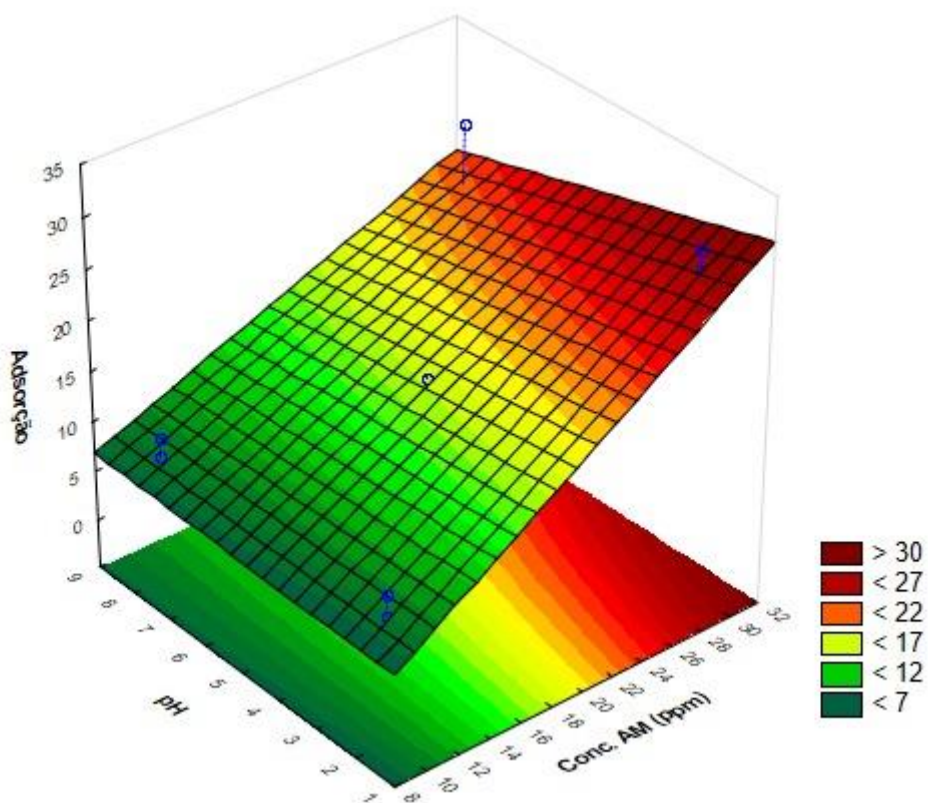
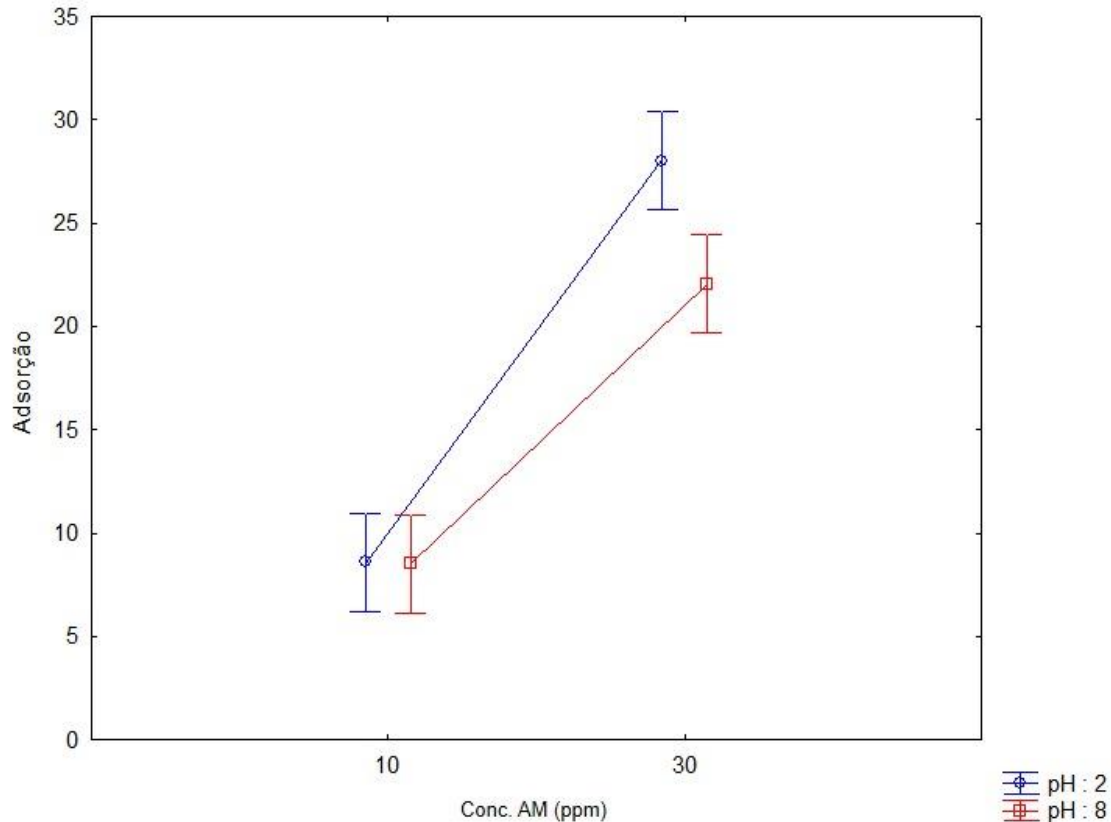


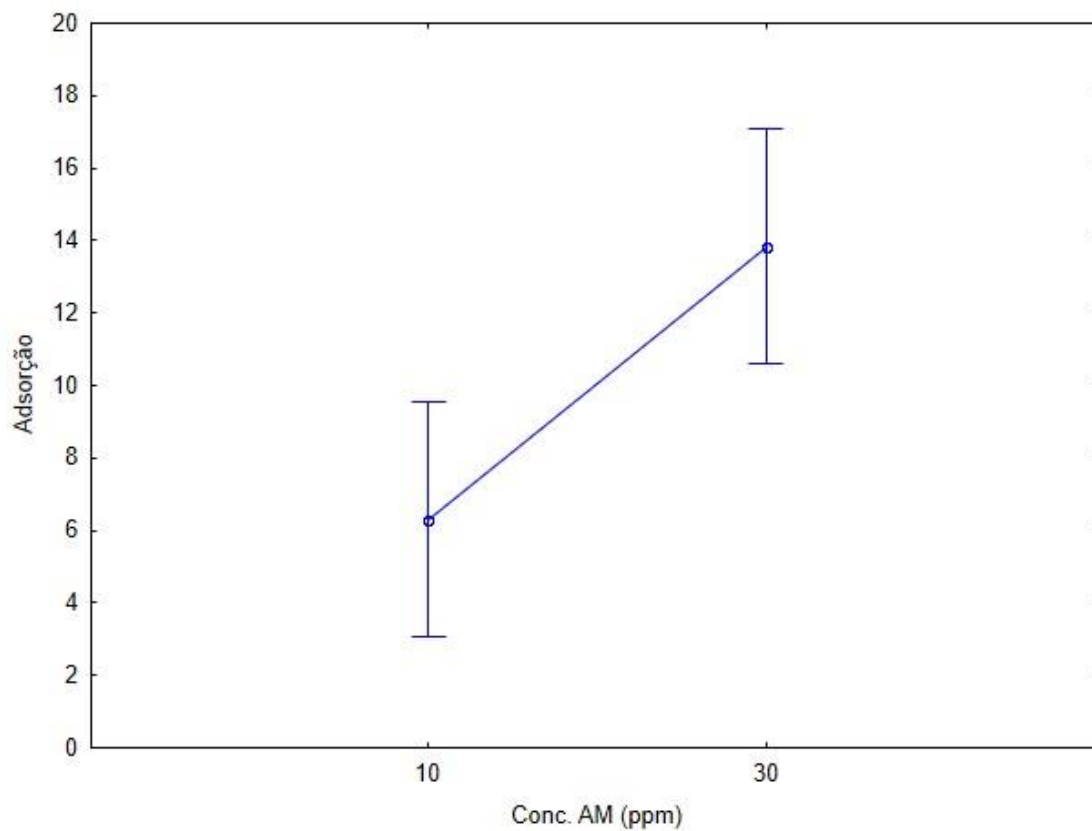
Figura 26 - Adsorção em função da interação da concentração do monômero AM em função do pH



Conforme verificado na figura 23 (PARETO), houve efeito significativo da interação entre pH e concentração de AM na adsorção do monômero. A figura 26, mostra a adsorção em função desses dois fatores. Observa-se que a adsorção aumenta à medida que eleva-se a concentração de AM, para ambos os níveis de pH, sendo obtido maiores valores em pH mais baixo.

Na figura 24 foi observado que apenas a concentração de AM teve efeito significativo sobre a adsorção do dímero, o resultado é representado de forma mais explicativa em um gráfico linear plano, figura 27, que demonstra a grande influência da concentração inicial na reposta adsorção do dímero. Neste caso a adsorção é influenciada pela concentração de azul de metileno independente dos níveis de temperatura e de pH. Fato este que corrobora com o gráfico pareto da figura 24 em que as interações entre esses dois fatores não são significativas na adsorção do dímero.

Figura 27 - Adsorção do dímero em função da concentração de AM





5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE AZUL DE METILENO

O azul de metileno (AM) foi o corante utilizado como adsorvato. Foram preparadas soluções de AM para as análises de adsorção sobre o material reciclado de catodo nas concentrações de 10, 15, 20, 25 e 30 ppm. O pH das soluções foram ajustados com soluções de NaOH e HCl nas concentrações de 0,1 mol/L, utilizando o peagâmetro HANNA, modelo HI5222.

Para a obtenção das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin foram preparadas soluções de AM nas concentrações de 200, 400, 600, 800 e 1000 ppm.

5.2 OBTENÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

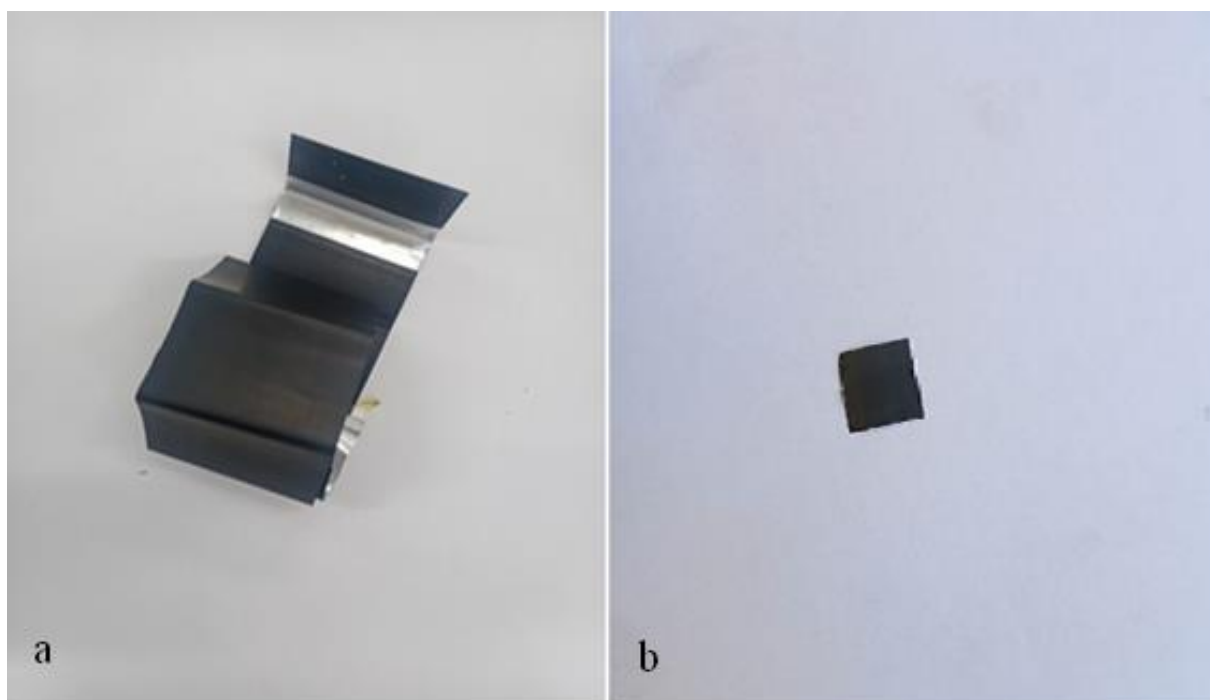
Para construção da curva de calibração foram utilizadas as soluções de AM nas concentrações de 2, 4, 6, 8 e 10 ppm. As soluções foram levadas ao espectrofotômetro FEMTO, Modelo: 800 XI, no qual foram realizadas as medidas de espectroscopia de absorção de UV-*vis* no modo de varredura cinética na faixa espectral de 500 a 750 nm com resolução de 0,1 nm. Posteriormente os valores dos comprimentos de onda dos picos máximos para monômero e dímero, comprimento de onda de 659 nm e 608 nm, respectivamente, foram fixados para construção das isotermas e obtenção dos parâmetros termodinâmicos, obtenção da curva de calibração e avaliação do tratamento térmico das fitas de catodo.

5.3 OBTENÇÃO DO ADSORVENTE A PARTIR DO CATODO RECICLADO DA PILHA

As pilhas de íon-Li, marca Motorola, modelo BT50, tiveram sua voltagem medida em um multímetro marca: IMINIPA, modelo: ET-1002, sendo que pilhas com diferença de potencial igual a 0 Volt foram utilizadas para o desmantelamento. As pilhas foram desmanteladas manualmente e seu catodo foi separado, conforme figura 28a. Em seguida, a fita

foi cortada em quadrados de 2 x 2 cm, 4 cm², contudo, a área de superfície total do material adsorvente de LiCoO₂ foi de 8 cm², decorrente da existência de material na frente e verso da fita (figura 28b). Para serem utilizadas como adsorventes as fitas foram utilizadas *in natura* e com tratamento térmico, sendo que as primeiras foram colocadas nas soluções de azul de metileno sem tratamento térmico prévio e, as demais fitas foram submetidas a 100° C e 200° C por 1 hora, para serem utilizadas posteriormente como adsorventes. Para isso foi utilizada uma mufla SPLABOR, modelo SP-1200.

Figura 28 - a) Fita íntegra de catodo da pilha de íon-Li – b) Fita de 2 x 2 cm do catodo da pilha de íon-Li



5.4 CARACTERIZAÇÃO DA FITA DO CATODO EXAURIDA DA PILHA DE ÍON-LI

5.4.1 ANÁLISE TÉRMICA

Foi realizada análise termogravimétrica (TGA) e Análise térmica Diferencial (DTA) do catodo para identificação da temperatura de saída dos voláteis presentes na bateria. As análises



foram realizadas, no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química da UFMG, em um equipamento Mettler. Para isso, 40 mg do pó do catodo aproximadamente foram colocados 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 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

5.4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X com filtro de cromo foi realizada para o pó do catodo no intuito de identificar as fases cristalográficas do material. Foi utilizado 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) para identificação das fases cristalográficas presentes no material.

5.5 PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS

O planejamento fatorial é uma forma de otimizar uma pesquisa para se conseguir os melhores resultados quando se modifica uma variável experimental e mantém outras constantes.

Para a otimização dos experimentos, foram escolhidas as variáveis pH, temperatura e concentração de AM para o estudo da influência destes parâmetros na adsorção do AM (variável resposta) sobre o catodo reciclado. Para isso foi utilizado o planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central. A tabela 04 mostra os parâmetros estudados nos respectivos níveis. Foram realizados 11 experimentos, tabela 05, a partir dos quais foram registradas as respostas (absorbância de AM sobre o catodo reciclado).

A metodologia de superfície resposta foi utilizada para otimizar a dependência destes parâmetros sobre a adsorção^{72,73}.

A análise de variância (ANOVA) foi usada para determinar a diferença entre os efeitos, bem como a influência das variáveis independentes sobre as respostas, usando um nível de significância de 5%. Para isso foi utilizada o software Statistica (JPZ804I376009FA-9), version 13.

Tabela 4 - Planejamento estudado com as variáveis e seus níveis

Fatores variáveis		Negativo(-)	Ponto central	Positivo(+)
A	AM (PPM)	10	20	30
B	pH	2	5	8
C	T (°C)	25	30	35

Foram realizados 11 experimentos conforme mostra a tabela a seguir:

Tabela 5 - Condições experimentais dos oitos ensaios utilizando varredura cinética.

Experimentos	Concentração de AM (ppm)	pH	Temperatura (°C)
01	10	2	25
02	30	2	25
03	10	8	25
04	10	2	35
05	10	8	35
06	30	2	35
07	30	8	25
08	30	8	35

5.6 ESTUDO DA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO

As medidas de absorvância do azul de metileno sobre a superfície do catodo reciclado foram realizadas utilizando um Espectrofotômetro Femtom 800 XI. Primeiramente foi realizado o modo de varredura cinética no intervalo entre 500 nm a 750 nm. A solução de AM foi coletada em uma micropipeta de 1000 μ L e foram adicionados 3 mL de solução de AM em uma cubeta de quartzo para a medida das soluções de concentração de 10 ppm. Para a medida das soluções de concentrações de 20 ppm e 30 ppm, foram realizadas diluições com água destilada na proporção de 1:2 e 1:3, respectivamente e, posteriormente, os valores das concentrações foram corrigidos de forma a se enquadrar na faixa de concentração da curva de calibração.

Após a realização das medidas de varredura cinética, foi fixado o valor de comprimento de onda de máxima absorvância. As medidas foram realizadas no tempo zero, antes e após a



adição da fita de catodo. Na presença do catodo, foram retiradas alíquotas do sobrenadante no intervalo entre 24 horas até o período máximo de 96 horas.

Para a obtenção das isotermas, foi realizado o mesmo procedimento fixando os comprimentos de onda. Foram realizadas medidas no tempo zero e após o atingir o equilíbrio de adsorção, nas concentrações de 200, 400, 600, 800 e 1000 ppm, respeitadas as diluições para as concentrações superiores a 10 ppm e suas respectivas correções.



6 CONCLUSÃO

Os estudos comprovaram a possibilidade de utilização da fita de catodo de pilhas de íon-Li exauridas como material adsorvente de azul de metileno, que pode ser de forma seletiva, adsorção específica de monômeros ou dímeros, ou, de forma generalizada, adsorção proporcional de monômeros, dímeros e H-agregados, a depender das condições de tratamento.

Os experimentos constataram que o tratamento térmico da fita de catodo não influencia de maneira expressiva no processo de adsorção, no entanto, o tratamento preliminar é essencial para retirada de materiais orgânicos que poderiam contaminar as águas residuárias.

As análises de FTIR demonstraram que o AM se adsorve na fita de catodo da bateria de íon-Li e que os espectros se diferem a depender da quantidade de monômeros e dímeros que se ligam ao material.

A isoterma de Langmuir foi o modelo que se correlacionou à adsorção do monômero de AM na concentração inicial de 200 ppm e alcançou o melhor resultado de adsorção com q_{max} de 75,42 mg/g na temperatura de 25 °C. Contudo, o aumento da concentração inicial de AM contribuiu com a adsorção do dímero e não favoreceu o estudo das isotermas nas demais concentrações analisadas. O valor elevado de adsorção a 25 °C, mostra ser um resultado extremamente satisfatório, visto que a melhor taxa de adsorção ocorreu na menor temperatura estudada evitando gastos energéticos.

Os parâmetros termodinâmicos concluíram que o processo de adsorção é endotérmico, que a variação de entropia do sistema é positiva e sugere alterações estruturais tanto na superfície do adsorvente quanto do material adsorvido, além disso, foi evidenciado que a Variação da Energia Livre de Gibbs é negativa sendo o processo de adsorção espontâneo.

Os estudos estatísticos demonstraram que a adsorção do monômero de AM é influenciada de maneira significativa pela concentração inicial de AM, temperatura, pH e pelo fator combinado de concentração inicial e pH. Enquanto, a adsorção do dímero é influenciado significativamente apenas pelo aumento da concentração inicial do AM, considerando o nível de significância de 5%.



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) 3379-5143
E-mail: ppgmq@ufs.edu.br



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

Assim, o material reciclado proposto é bastante promissor no tratamento de efluentes contaminados por corantes, sendo esta uma proposta com duplo apelo ambiental pois propõe a retirada de parte das pilhas de celulares dos aterros sanitários além da sua utilização no tratamento de possíveis águas residuárias.



7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Aristizábal, A.; Perilla, G.; Lara-borrero, J. A.; Diez, R. Krel and Xecl Excilamps and LP-Hg Lamp for UV and UV/H₂O₂ Decolourization of Dyes in Water, *Environmental Technology*, **2020**, 41, 238.
- 2 Bilal, M.; Rasheed, T.; Iqbal, H.; Yan, Y. Peroxidases-Assisted Removal of Environmentally-Related Hazardous Pollutants with Reference to The Reaction Mechanisms of Industrial Dyes. *The Science of the Total Environment*, **2018**, 644, 1.
- 3 Cruz-Rizo, A.; Gutiérrez-Granados, S.; Salazar, R.; Peralta-Hernández, J. Application of Electro-Fenton/BDD Process for Treating Tannery Wastewaters With Industrial Dyes. *Separation and Purification Technology*, **2017**, 172, 296.
- 4 Guo, G.; Li, X.; Tian, F.; Liu, T.; Yang, F.; Ding, K.; Liu, C.; Chen, J.; Wang, C. Azo Dye Decolorization by a Halotolerant Consortium Under Microaerophilic Conditions. *Chemosphere (Oxford)*, **2020**, 244, 125510.
- 5 Le Moal, M.; Gascuel-Odoux, C.; Ménesguen, A.; Souchon, Y.; Étrillard, C.; Levain, A.; Moatar, F.; Pannard, A.; Souchu, P.; Lefebvre, A.; Pinay, G. Eutrophication: A New Wine in an Old Bottle? *The Science of the Total Environment*, **2019**, 651, 1.
- 6 Miltner, R. Eutrophication Endpoints for Large Rivers in Ohio, USA. *Environmental Monitoring and Assessment*, **2018**, 190, 55.
- 7 Peydayesh, M.; Rahbar-Kelishami, A. Adsorption of Methylene Blue Onto Platanus Orientalis Leaf Powder: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry (Seoul, Korea)*, **2015**, 21, 1014.
- 8 Nascimento, R., F.; Lima, A. C. A.; Vidal, C. A.; Melo, D., Q.; Raulino, G. S. C. Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais. 2. ed. - Fortaleza: Imprensa Universitária, **2020**.
- 9 Yang, C.; Lei, L.; Zhou, P.; Zhang, Z.; Lei, Z. Preparation And Characterization of Poly(AA Co PVP)/PGS Composite and Its Application for Methylene Blue Adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2015**, 443, 97.
- 10 <https://www.itu.int/net4/ITU-D/icteye#/topics/1002>. International Telecommunication Union. Acessado em 25 novembro **2022**.



- 11 https://www.gov.br/anatel/pt-br/dados/acompanhamento/relatorios-de-acompanhamento/2021#R2021_28. Agência Nacional de Telecomunicações. Acessado em dezembro de **2022**.
- 12 Girardi, P.; Brambilla, C.; Mela, G. Life Cycle Air Emissions External Costs Assessment for Comparing Electric and Traditional Passenger Cars. *Integrated Environmental Assessment and Management*, **2020**, 16, 140.
- 13 Islam, M.; Huda, N.; Baumber, A.; Hossain, R.; Sahajwalla, V. Waste Battery Disposal and Recycling Behavior: A Study on the Australian Perspective. *Environmental Science and Pollution Research International*, **2022**, 29, 58980.
- 14 Brasil. Decreto Nº 10.240. Regulamenta o Inciso VI do Caput do Art. 33 e o Art. 56 da Lei Nº 12.305, de 2 de Agosto de **2010**, e complementa o Decreto Nº 9.177, de 23 de Outubro de 2017, quanto à Implementação de Sistema de Logística Reversa de Produtos Eletroeletrônicos e seus Componentes de Uso Doméstico.
- 15 <https://www.lme.com/Metals/EV/LME-Cobalt#Trading+day+summary>. London Metal Exchange. Acesso em 25 novembro **2022**.
- 16 Garcia, E.; Taroco, H.; Teixeira, R. Fast Electrochemical Method for Organic Dye Decolorization Using Recycled Li-Ion Batteries. *Recycling (Basel)*, **2018**, 3, 35.
- 17 Dinesh, A.; Olivera, S.; Venkatesh, K.; Santosh, M.; Priya, M.; Inamuddin,; Muralidhara, H. Iron-based flow batteries to store renewable energies. *Environmental Chemistry Letters*, **2018**, 16, 683.
- 18 Brown, T. L.; Lemay JR., H. E.; Bursten, B. E.; Burdge, J. R. *Química a Ciência Central*; 13ª Ed.; Pearson Prentice Hall do Brasil, **2016**.
- 19 Carneiro, R.; A. Molina, J.; Antoniassi, B.; Magdalena, A. M; Pinto, E. Essential Aspects of Lead-Acid Batteries and Physical-Chemical and Thermodynamic Principles of Its Operation. *Revista Virtual De Química*, **2017**, 9, 889.
- 20 Eftekhari, A.; Jian, Z.; Ji, X. Potassium Secondary Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2017**, 9, 4404.
- 21 Menzler, N.; Fang, Q. Multiple Charging/Discharging Cycles of a Rechargeable Oxide Battery – Electrochemistry and Post-Test Analysis. *Journal of Power Sources Advances*, **2020**, 6, 100041.



- 22 Bazan, S. F. Mecanismo de Reação Catódica em Baterias Recarregáveis a Base de Azul da Prússia – Uma Abordagem DFT. Orientador: Hélio Anderson Duarte. **2018**. 77f. Dissertação (Mestrado) – Curso: Química, Universidade Federal De Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.
- 23 Savignac, L.; Dawkins, J.; Schougaard, S.; Mauzeroll, J. Determining the Effect of Dissolved CO₂ on Solution Phase Li Diffusion in Common Li-Ion Battery Electrolytes. *Electrochemistry Communications*, **2021**, 125, 106979.
- 24 Rosolem, M. F. N. C.; Beck, R. F.; Santos, G. R.; Arioli, V. T. Bateria de lítio-íon: Conceitos Básicos e Potencialidades. *Cad. CPqD Tecnologia*, **2012**, 8, 59.
- 25 Huang, Y.; Zhu, Y.; Fu, H.; Ou, M.; Hu, C.; Yu, S.; Hu, Z.; Chen, C-T.; Jian, G.; Gu, H.; Lin, H.; Luo, W.; Huang, Y. Mg-Pillared LiCoO₂: Towards Stable Cycling at 4.6 V. *Angewandte Chemie (International Ed.)*, **2021**, 60, 4682.
- 26 Tang, S.; Wang, Z.; Guo, H.; Wang, J.; Li, X.; Yan, G. Systematic Parameter Acquisition Method for Electrochemical Model Of 4.35 V LiCoO₂ Batteries. *Solid State Ionics*, **2019**, 343, 115083.
- 27 Castelvechi, D.; Stoye, E. Chemistry Nobel Honours World-Changing Batteries. *Nature (London)*, **2019**, 574, 308.
- 28 Simonsen, L.; Harbak, H.; Bennekou, P. Cobalt Metabolism and Toxicology—A brief Update. *The Science of the Total Environment*, **2012**, 432, 210.
- 29 Leysens, L.; Vinck, B.; Van Der Straeten, C.; Wuyts, F.; Maes, L. Cobalt Toxicity in Humans. A Review of the Potential Sources and Systemic Health Effects. *Toxicology (Amsterdam)*, **2017**, 387, 43.
- 30 Sironval, V.; Scagliarini, V.; Murugadoss, S.; Tomatis, M.; Yakoub, Y.; Turci, F.; Hoet, P.; Lison, D.; Van Der Brule, S. Licoo₂ Particles Used in Li-Ion Batteries Induce Primary Mutagenicity in Lung Cells Via Their Capacity To Generate Hydroxyl Radicals. *Particle and Fibre Toxicology*, **2020**, 17, 1.
- 31 Kim, S.; Nam, S.; Jang, A.; Jang, M.; Park, C.; Son, A.; Her, N.; Heo, J.; Yoon, Y. Review of Adsorption–Membrane Hybrid Systems for Water and Wastewater Treatment. *Chemosphere (Oxford)*, **2022**, 286, 131916.
- 32 Piccin, J.S.; G



- 33 uterres, M. Otimização de Parâmetros de Transferência de Massa e Capacidade de Adsorção de Corante por Resíduos de Couro. **Revista CIATEC – UPF, 2019**, 11, 50.
- 34 Ye, X.; Shang, S.; Zhao, Y.; Cui, S.; Zhong, Y.; Huang, L. Ultra-efficient adsorption of copper ions in chitosan–montmorillonite composite aerogel at wastewater treatment. *Cellulose*, **2021**, 28, 7201. Al-Ghouti, M.; Khraisheh, M.; Ahmad, M.; Allen, S. Adsorption Behaviour of Methylene Blue Onto Jordanian Diatomite: A Kinetic Study. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 165, 589.
- 35 Mimura, A. M. S.; Sales, J. R. C.; Pinheiro, P. C. Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção Sobre Carvão. *Química Nova na Escola*, **2010**, 32, 1.
- 36 Mondal, N.; Das, K.; Das, B.; Sadhukhan, B. Effective Utilization of Calcareous Soil Towards the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **2016**, 18, 867.
- 37 Canto, M.; Setrakian, S.; Willis, J.; Chak, A.; Petras, R.; Powe, N.; Sivak, M. Methylene Blue–Directed Biopsies Improve Detection of Intestinal Metaplasia and Dysplasia in Barrett's Esophagus. *Gastrointestinal Endoscopy*, **2000**, 51, 560.
- 38 Lee, B.; Suh, Y.; Chung, Y.; Yu, K.; Park, C. Shedding Light on Alzheimer's β -Amyloidosis: Photosensitized Methylene Blue Inhibits Self-Assembly of β -Amyloid Peptides and Disintegrates Their Aggregates. *Scientific Reports*, **2017**, 7, 7523.
- 39 Soniya, M.; Muthuraman, G. Recovery of Methylene Blue from Aqueous Solution by Liquid-Liquid Extraction. *Desalination and Water Treatment*, **2017**, 53, 2501.
- 40 Fernández-Pérez, A.; Marbán, G. Visible Light Spectroscopic Analysis of Methylene Blue in Water. *Journal of Applied Spectroscopy*, **2022**, 88, 1284.
- 41 Ovchinnikov, O.; Evtukhova, A.; Kondratenko, T.; Smirnov, M.; Khokhlov, V.; Erina, O. Manifestation of Intermolecular Interactions in FTIR Spectra of Methylene Blue Molecules. *Vibrational Spectroscopy*, **2016**, 86, 181.
- 42 Morgounova, E.; Shao, Q.; Hackel, B.; Thomas, D.; Ashkenazi, S. Photoacoustic Lifetime Contrast Between Methylene Blue Monomers and Self-Quenched Dimers as a Model for Dual-Labeled Activatable Probes. *Journal of Biomedical Optics*, **2013**, 18, 056004.
- 43 Wani, H.; Shaikh, V.; More, D.; Patil, K. Applications of spectroscopic techniques to the study of monomer–dimer equilibria for methylene blue in aqueous solutions



- containing ionic liquid: Probing the structural interactions involving water and ionic liquids. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2023**, 287, 122058.
- 44 Kalmár, J.; Lente, G.; Fábrián, I. Kinetics and Mechanism of the Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution on the Surface of a Quartz Cuvette by On-Line UV–Vis Spectrophotometry. *Dyes and Pigments*, **2016**, 127, 170.
- 45 Xu, L.; Su, J.; Ali, A.; Chang, Q.; Shi, J.; Yang, Y. Denitrification performance of nitrate–dependent ferrous (Fe²⁺) oxidizing *Aquabacterium* sp. XL4: Adsorption mechanisms of bio–precipitation of phenol and estradiol. *Journal of Hazardous Materials*, **2022**, 427, 127918.
- 46 Assoulaye, G.; Djongyang, N. Influence of Pore Size and Isothermic Heat of Adsorption of Some Metal–Organic Frameworks on The Volumetric and Gravimetric Adsorption Capacities of Hydrogen at Room Temperature. *Polymer Bulletin*, **2021**, 78, 4987.
- 47 Silva, S. K. C. Remoção do Corante Têxtil C.I. Reactive Blue 203 Utilizando Casca de Manihot Esculenta Crantz como Adsorvente. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, **2019**, 80.
- 48 Kamada, M.; Laitinen, A.; Zeng, W.; Will, M.; Sarkar, J.; Tappura, K.; Seppä, H.; Hakonen, P. Electrical Low-Frequency 1/f γ Noise Due to Surface Diffusion of Scatterers on an Ultra-low-Noise Graphene Platform. *Nano Letters*, **2021**, 21, 7637.
- 49 Ofomaja, A. Intraparticle Diffusion Process for Lead(II) Biosorption Onto *Mansonia* Wood Sawdust. *Bioresource Technology*, **2010**, 101, 5868.
- 50 Szymczyk, K.; Szaniawska, M.; Krawczyk, J. Temperature Effect on the Adsorption and Volumetric Properties of Aqueous Solutions of Kolliphor® ELP." *Molecules* (Basel, Switzerland), **2020**, 25, 743.
- 51 Marin, P.; Borba, C.; Módenes, A.; Oliveira, S.; Figueiredo, L.; Passaia, N. Avaliação do Efeito da Temperatura, Ph e Granulometria do Adsorvente na Adsorção do Corante Azul Reativo 5G. *Engevista*, **2014**, 17, 59.
- 52 John, Y.; David, V.; Mmerek, D. A Comparative Study on Removal of Hazardous Anions from Water by Adsorption: A Review. *International Journal of Chemical Engineering*, **2018**, 1.



- 53 Al-Ghouti, M.; Khraisheh, M.; Ahmad, M.; Allen, S. Adsorption Behaviour of Methylene Blue Onto Jordanian Diatomite: A Kinetic Study. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 165, 589.
- 54 Sousa, R. C. S.; Coimbra, J. S. R.; Augusto, L. L. X.; Reis, L. S. T. Adsorção de alfa-lactalbumina do soro de leite em hidroxiapatita: Efeito do pH e da temperatura e análise termodinâmica. *Química Nova*, **2014**, 37, 950.
- 55 Sahmoune, M. N. Evaluation of Thermodynamic Parameters for Adsorption of Heavy Metals by Green Adsorbents. *Environmental Chemistry Letters*, **2019**, 17, 697.
- 56 Kishani, S.; Bensefelt, T.; Wågberg, L.; Wohler, J. Entropy Drives The Adsorption of Xyloglucan to Cellulose Surfaces – A Molecular Dynamics Study. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2021**, 588, 485.
- 57 Kuang, Y.; Zhang, X.; Zhou, S. Adsorption of Methylene Blue in Water onto Activated Carbon by Surfactant Modification. *Water (Basel)*, **2020**, 12, 587.
- 58 Swenson, H.; Stadie, N. Langmuir's Theory of Adsorption: A Centennial Review. *Langmuir*, **2019**, 35, 5409.
- 59 Can, N.; Ömür, B.; Altındal, A. Modeling of Heavy Metal Ion Adsorption Isotherms Onto Metallophthalocyanine Film. *Sensors and Actuators. B, Chemical*, **2016**, 237, 953.
- 60 Labidi, A.; Salaberria, A.; Labidi, J.; Abderrabba, M. Preparation of Novel Carboxymethylchitosan-Graft-Poly(Methylmethacrylate) Under Microwave Irradiation as a Chitosan-Based Material for Hg²⁺ Removal. *Microchemical Journal*, **2019**, 148, 531.
- 61 Chun, J.; Chun, J. Isotopic Shifts of the Frumkin and Temkin Adsorption Isotherms of H and D at Pt/Alkaline Solution Interfaces: Analysis Using the Phase-Shift Method. *Journal of the Electrochemical Society*, **2019**, 166, H243.
- 62 Neuhaus, J.; Von Harbou, E.; Hasse, H. Physico-chemical properties of solutions of lithium bis in dimethyl carbonate, ethylene carbonate, and propylene carbonate. *Journal of Power Sources*, **2018**, 394, 148.
- 63 Yao, Y.; Xu, F.; Chen, M.; Xu, Z.; Zhu, Z. Adsorption Behavior of Methylene Blue on Carbon Nanotubes. *Bioresource Technology*, **2010**, 101, 3040.



- 64 Tsai, W.; Yang, J.; Lai, C.; Cheng, Y.; Lin, C.; Yeh, C. Characterization and Adsorption Properties of Eggshells and Eggshell Membrane. *Bioresource Technology*, **2006**, 97, 488.
- 65 Gülen, J.; Zorbay, F. Methylene Blue Adsorption on a Low Cost Adsorbent—Carbonized Peanut Shell. *Water Environment Research*, **2017**, 89, 805.
- 66 Gemici, B.; Ozel, H.; Ozel, H. Removal of Methylene Blue Onto Forest Wastes: Adsorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamic Analysis. *Environmental Technology & Innovation*, **2021**, 22, 101501.
- 67 Chen, Z.; Zhang, J.; Fu, J.; Wang, M.; Wang, X.; Han, R.; Xu, Q. Adsorption of Methylene Blue Onto Poly(Cyclotriphosphazene-Co-4,4'-Sulfonyldiphenol) Nanotubes: Kinetics, Isotherm and Thermodynamics Analysis. *Journal Of Hazardous Materials*, **2014**, 273, 263.
- 68 Karaer, H.; Kaya, Í. Synthesis, Characterization of Magnetic Chitosan/Active Charcoal Composite and Using at The Adsorption of Methylene Blue and Reactive Blue4. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, 232, 26.
- 69 Fu, J.; Chen, Z.; Wang, M.; Liu, S.; Zhang, J.; Zhang, J.; Zhang, J.; Han, R.; Xu, Q. Adsorption of Methylene Blue by a High-Efficiency Adsorbent (Polydopamine Microspheres): Kinetics, Isotherm, Thermodynamics and Mechanism Analysis. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 259, 53.
- 70 Khalid, K.; Hanafiah, M.; Al-Amrani, W.; Malek, N.; Fatimathan, S. Comparative Adsorption of Methylene Blue Dye on Hexane-Washed and Xanthated Spent Grated Coconut (*Cocos nucifera* L.): Isotherms, Thermodynamics and Mechanisms. *Journal of Ecological Engineering*, **2022**, 23, 1-11.
- 71 Zhou, X.; Xin, Y.; Jianchao H.; Huifen, L. Correction to the Thermodynamic Calculation Using the Langmuir Isotherm Model by Saeed Et Al. (2022). *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 435.
- 72 Song, G.; Shi, Y.; Li, A.; Wang, H.; Ding, G. Facile Preparation of Three-Dimensional Graphene Oxide/ κ -Carrageenan Composite Aerogel and Its Efficient Ability for Selective Adsorption of Methylene Blue. *Journal of Materials Science*, **2021**, 56, 14866.
- 73 Montgomery, D.C. *Design and Analysis of Experiments*. Wiley, New York, **1991**.



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) 3379-5143
E-mail: ppgmq@ufsj.edu.br

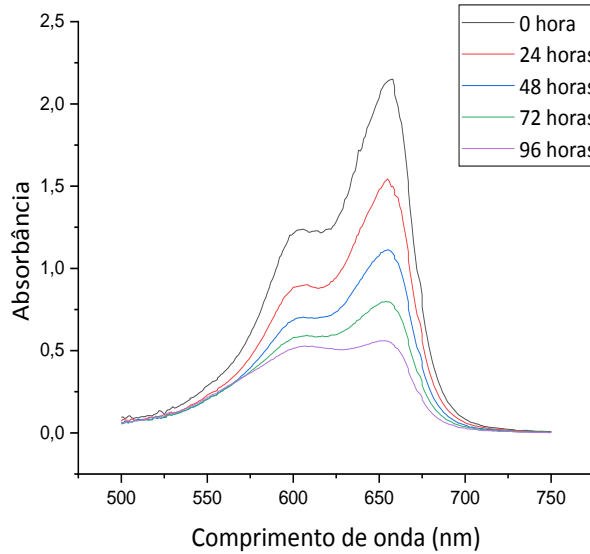


**PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO
MULTICÊNTRICO
EM QUÍMICA
DE MINAS GERAIS**

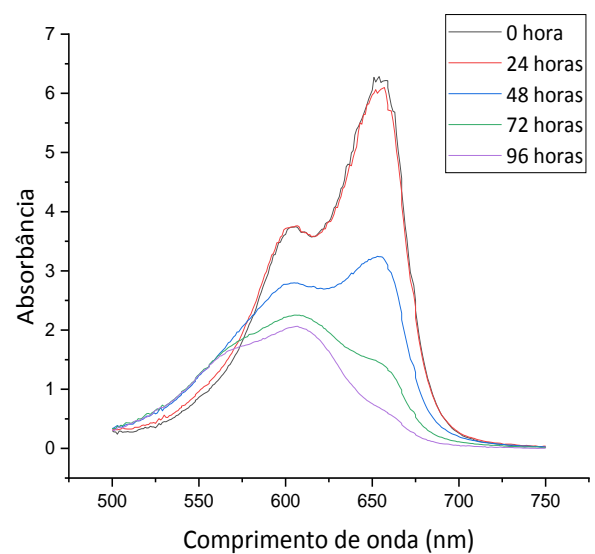
74 Myers R. H.; Montgomery D. C.; Anderson C. M. C. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments, (3rd ed). John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **1995**.

8 ANEXO 1 – ESPECTROS NO UV-VIS DE ADSORÇÃO DO AM SOB O CATODO RECICLADO EM DIFERENTES CONDIÇÕES

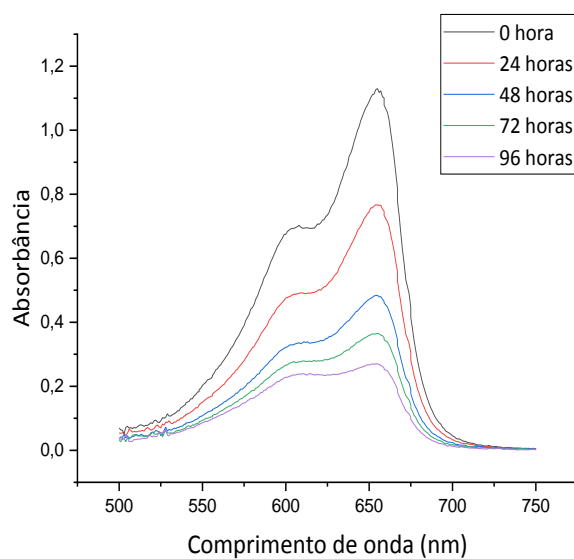
Experimento 1 (10 ppm, pH = 2, 25 °C)



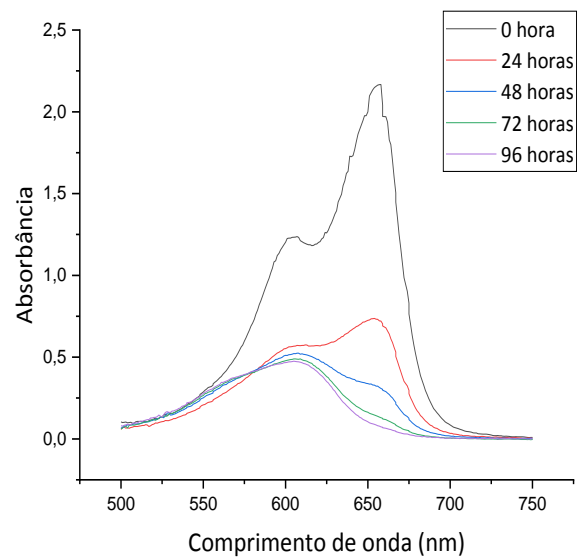
Experimento 2 (30 ppm, pH = 2, 25 °C)



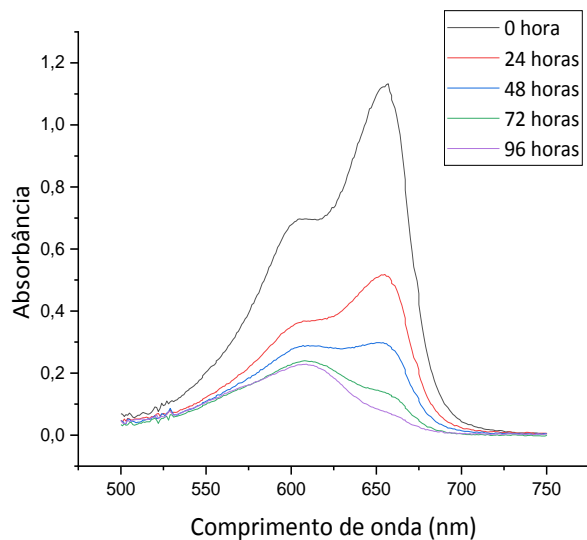
Experimento 3 (10 ppm, pH = 8, 25 °C)



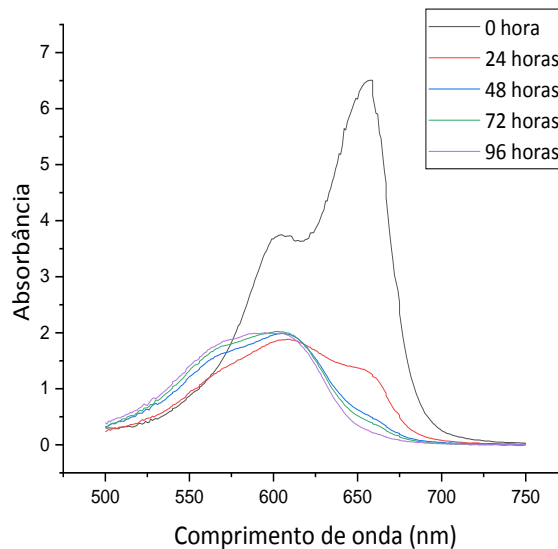
Experimento 4 (10 ppm, pH = 2, 35 °C)



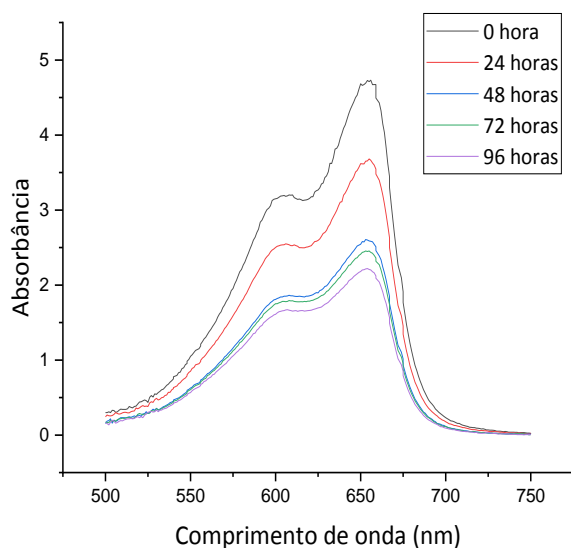
Experimento 5 (10 ppm, pH = 8, 35 °C)



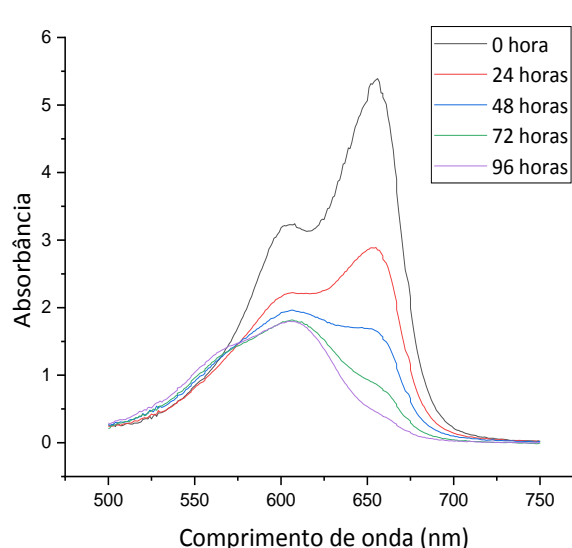
Experimento 6 (30 ppm, pH = 2, 35 °C)



Experimento 7 (30 ppm, pH = 8, 25 °C)

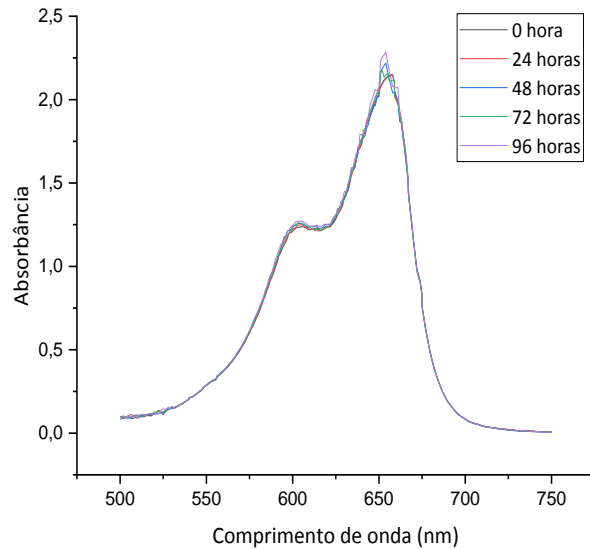


Experimento 8 (30 ppm, pH = 8, 35 °C)

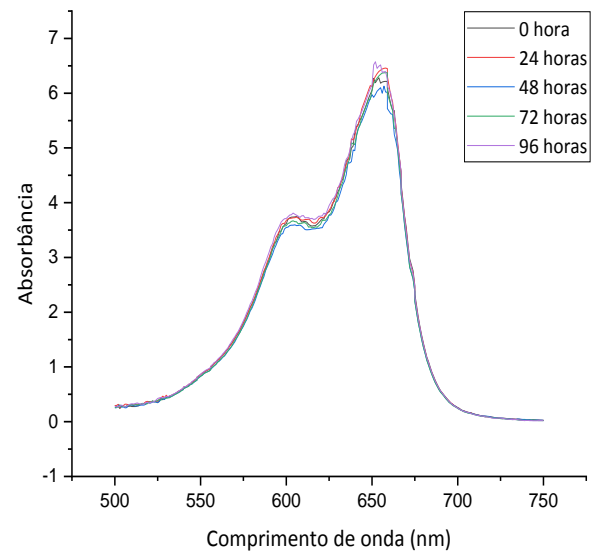


9 ANEXO 2 – ESPECTROS NO UV-VIS DO AM SEM A FITA (BRANCO) EM DIFERENTE CONDIÇÕES

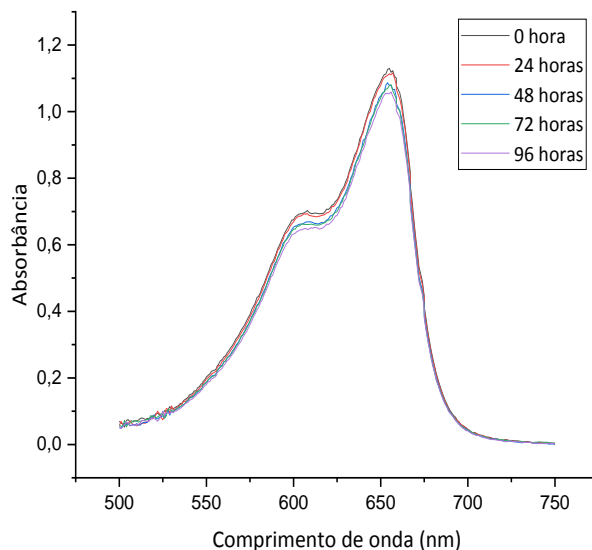
Experimento 1 (10 ppm, pH = 2, 25 °C)



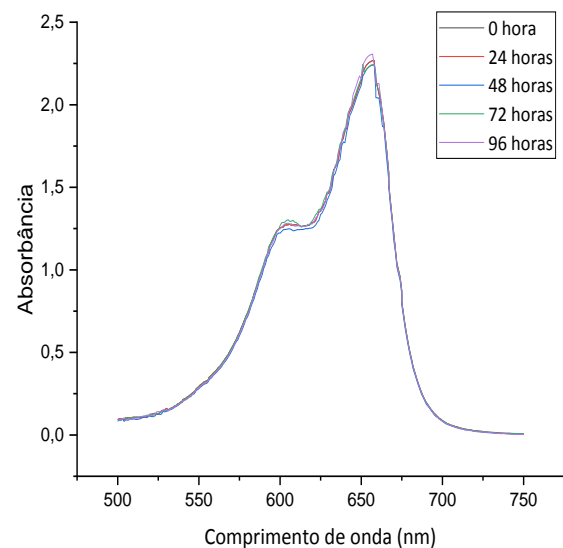
Experimento 2 (30 ppm, pH = 2, 25 °C)



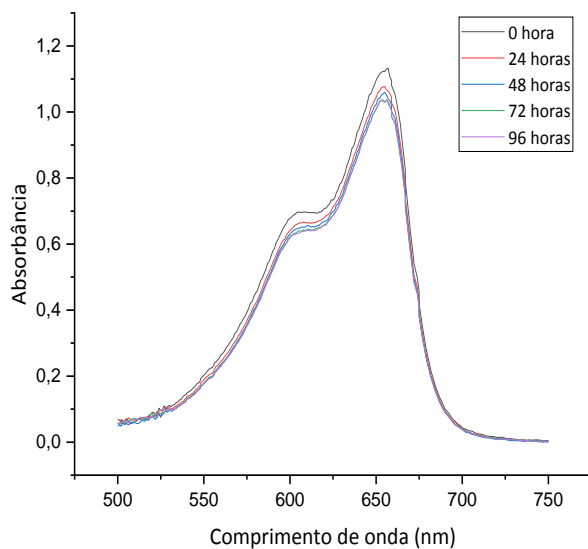
Experimento 3 (10 ppm, pH = 8, 25 °C)



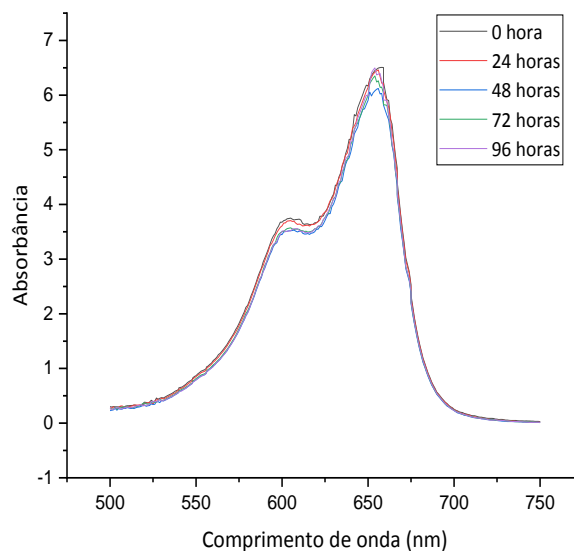
Experimento 4 (10 ppm, pH = 2, 35 °C)



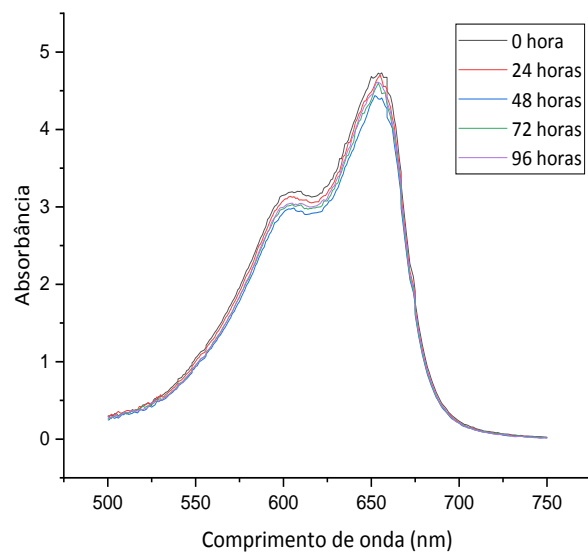
Experimento 5 (10 ppm, pH = 8, 35 °C)



Experimento 6 (30 ppm, pH = 2, 35 °C)



Experimento 7 (30 ppm, pH = 8, 25 °C)



Experimento 8 (30 ppm, pH = 8, 35 °C)

