

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

AMANDA CAROLINE BOECK

**ESTUDO DO POTENCIAL DO TRATAMENTO DE CORANTES TÊXTEIS POR
CATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO CATALISADOR $ZnMn_2O_4$
SINTETIZADO DE PILHAS EXAURIDAS**

FRANCISCO BELTRÃO

2022

AMANDA CAROLINE BOECK

**ESTUDO DO POTENCIAL DO TRATAMENTO DE CORANTES TÊXTEIS POR
CATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO CATALISADOR $ZnMn_2O_4$
SINTETIZADO DE PILHAS EXAURIDAS**

**Study of the potential of treatment of textile dye by heterogeneous catalysis
using $ZnMn_2O_4$ catalyst that was produced from depleted batteries**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Vilmar Steffen

FRANCISCO BELTRÃO

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

AMANDA CAROLINE BOECK

**ESTUDO DO POTENCIAL DO TRATAMENTO DE CORANTES TÊXTEIS POR
CATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO CATALISADOR $ZnMn_2O_4$
SINTETIZADO DE PILHAS EXAURIDAS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 22 de junho de 2022

Prof. Vilmar Steffen
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Douglas da Costa Ferreira
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Marcelo Bortoli
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

FRANCISCO BELTRÃO

2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, meus pais Sandro Luiz Boeck e Solange Terezinha Ticz e minha irmã Maria Isabel Boeck, por ser meu alicerce ao longo de toda a minha caminhada.

Ao meu orientador Dr. Vilmar Steffen, por toda a ajuda e orientação, assim como por ter se engajado neste trabalho aberto aos desafios.

À professora Dr.^a Ana Paula de Oliveira Schmitz, por todos os ensinamentos, apoio, paciência e conselhos enquanto orientadora de iniciação científica.

Aos professores Dr. Douglas da Costa Ferreira e Dr. Marcelo Bortoli, por aceitarem fazer parte da banca examinadora e pelas contribuições ao trabalho.

Aos meus amigos da graduação e fora dela, com quem eu compartilhei tanto os bons momentos quanto as angústias dessa trajetória.

Aos técnicos de laboratório da Coordenação de Estação Experimental (COEXP) da UTFPR – Campus de Francisco Beltrão, por todo o apoio e pela disponibilidade em ajudar.

À Central de Análises da UTFPR – Campus Pato Branco, pela realização das análises de caracterização.

Por fim, agradeço todos que de uma forma ou outra contribuíram para a conclusão deste trabalho e para a minha formação.

RESUMO

Em meio ao avanço tecnológico, a gestão ambiental de resíduos é um grande desafio mundial. As pilhas são um exemplo de resíduos sólidos ricos em metais que são descartados sem o reaproveitamento de seus componentes. Olhando por outro ângulo, na classe dos resíduos líquidos, os efluentes oriundos da indústria têxtil também apresentam um grande potencial poluidor e precisam ser gerenciados de maneira correta. Em vista disso, o presente trabalho buscou uma alternativa de gestão de ambos os resíduos, ao estudar o potencial do tratamento de efluentes contaminados com os corantes têxteis azul reativo 5G e vermelho reativo 4B por meio da ação do catalisador manganita de zinco ($ZnMn_2O_4$) sintetizado a partir de resíduos de pilhas zinco-carbono. Para isso, além da síntese e caracterização do catalisador, foram realizados ensaios preliminares analisando o pH da solução dos corantes estudados, com o posterior estudo das condições que maximizam a sua degradação através de um planejamento experimental DCCR 2². Também foi realizado o ajuste de modelos matemáticos aos dados cinéticos da catálise, testes de reutilização do catalisador, assim como a análise de custos e rendimento da sua produção. Os resultados das análises de caracterização indicaram que a metodologia aplicada neste estudo obteve sucesso na síntese do composto $ZnMn_2O_4$. A partir de ensaios cinéticos, verificou-se o potencial do tratamento por catálise, sendo favorecido em um meio ácido. A análise dos dados obtidos no planejamento experimental constatou uma grande dependência do pH no processo catalítico. O ponto ótimo obtido pelo planejamento experimental resultou em uma porcentagem de degradação de aproximadamente 94 % para o corante azul reativo 5G e 98 % para o corante vermelho reativo 4B a partir de concentração inicial de 100 mg L^{-1} . Na análise da cinética de degradação dos corantes, ambos os modelos matemáticos avaliados, de pseudo-primeira ordem e proposto pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, obtiveram bom ajuste aos dados experimentais ($R^2 > 0,9$). Todavia, o segundo modelo apresenta a distinção de ter um maior embasamento teórico em relação às etapas da catálise. Além disso, o material sintetizado apresentou atividade catalítica por 15 ciclos reacionais, diminuindo a sua eficiência em menos de 10 %. Na análise econômica, a estimativa dos custos de produção do catalisador apresentou um valor baixo e o rendimento da sua recuperação evidenciou o potencial dessa metodologia de gestão de resíduos. Em suma, a ligação entre a eficiência do tratamento dos corantes têxteis azul reativo 5G e vermelho reativo 4B por catálise heterogênea pelo composto $ZnMn_2O_4$ e a viabilidade da sua síntese a partir de pilhas zinco-carbono exauridas, representa uma estratégia promissora de gestão de ambos os resíduos em questão.

Palavras-chave: catálise; corante têxtil; pilhas; $ZnMn_2O_4$.

ABSTRACT

In the midst of technological advances, environmental waste management is a major global challenge. Batteries are an example of solid waste rich in metals that are discarded without reusing their components. Looking at it from another angle, in the class of liquid waste, effluents from the textile industry also have great polluting potential and need to be managed correctly. In view of this, the present work sought an alternative for managing both wastes, by studying the potential of treating effluents contaminated with the textile dyes reactive blue 5G and reactive red 4B through the action of the zinc manganite (ZnMn_2O_4) catalyst synthesized from waste zinc-carbon batteries. For this, in addition to the synthesis and characterization of the catalyst, preliminary tests were carried out to adjust the pH of the dyes solution studied, with the subsequent study of the conditions that maximize its degradation through an experimental design DCCR 2². In addition, the adjustment was carried out from mathematical models to catalysis kinetic data, catalyst reuse tests and the analysis of costs and yield of its production. The characterization analysis results indicated that the methodology applied in this study successfully synthesizes the compound ZnMn_2O_4 . From kinetic tests, the potential of the treatment by catalysis was verified, being favored in an acid place. Analyzing the data obtained in the experimental design, the dependence of pH on the catalytic process was verified. The optimal point obtained by the experimental design resulted in a degradation percentage of approximately 94 % for the 5G reactive blue dye and 98 % for the 4B reactive red dye from an initial concentration of 100 mg L^{-1} . In the dye degradation kinetics analysis, both mathematical models evaluated, pseudo-first order and proposed by the Langmuir-Hinshelwood mechanism, obtained a good fit to the experimental data ($R^2 > 0.9$). However, the second model presents the distinction of having a greater theoretical basis in relation to the catalysis steps. In addition, the synthesized material showed catalytic activity for 15 reaction cycles, decreasing its efficiency by less than 10 %. In the economic analysis, the estimated production costs of the catalyst presented a low value, and the yield of its recovery evidenced the potential of this waste management methodology. In summary, the link between the efficiency of the treatment of reactive blue 5G and reactive red 4B textile dyes by heterogeneous catalysis by the compound ZnMn_2O_4 and the feasibility of their synthesis from depleted zinc-carbon batteries, represents a promising strategy for the management of both waste in question.

Keywords: catalysis; textile dye; batteries; ZnMn_2O_4 .

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Partes principais de uma pilha zinco-carbono	16
Figura 2 - Estrutura molecular do corante azul reativo 5G	19
Figura 3 - Estrutura molecular do corante vermelho reativo 4B	19
Quadro 1 – Etapas de uma reação catalítica.....	22
Figura 4 - Esquema das etapas de uma reação catalítica considerando uma reação $A \rightarrow B$	22
Figura 5 - Pilha zinco-carbono desmontada com seus componentes (a) pasta eletrolítica, (b) invólucro de zinco, (c) resíduos plásticos e de papelão, (d) bastão de grafite, (e) capa externa	26
Figura 6 - Fluxograma das etapas de síntese do catalisador.....	27
Figura 7 - Representação esquemática dos reatores catalíticos utilizados nos ensaios de degradação dos corantes azul reativo 5G e vermelho reativo 4B ...	30
Figura 8 - Modelo conceitual do processo de reação catalítica $C \rightarrow P$ considerando o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood	33
Figura 9 - Representação esquemática da dinâmica de reuso do catalisador ..	36
Figura 10 - Difratoograma de raios X do (a) catalisador sintetizado e do (b) composto $ZnMn_2O_4$ oriundo do <i>software</i>	37
Figura 11 - Espectro de FTIR do catalisador sintetizado	38
Figura 12 - Análise MEV para o catalisador sintetizado com aumento de (a) 100, (b) 400, (c) 600 e (d) 1000 vezes	41
Figura 13 - Distribuição dos resíduos: valores observados nos experimentos <i>versus</i> valores previstos pelo modelo para porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G Partes principais de uma pilha zinco-carbono	47
Figura 14 - Distribuição dos resíduos: valores observados nos experimentos <i>versus</i> valores previstos pelo modelo para porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B	47
Figura 15 - Superfície de resposta para a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G em função do pH e da dosagem de catalisador	49
Figura 16 - Perfil de resposta para a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G em função do pH e da dosagem de catalisador	50
Figura 17 - Superfície de resposta para a porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B em função do pH e da dosagem de catalisador ..	51
Figura 18 - Perfil de resposta para a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G em função do pH e da dosagem de catalisador	51
Figura 19 - Cinética de degradação catalítica do (a) corante azul reativo 5G e (b) corante vermelho reativo 4B para o ponto ótimo indicado pelo delineamento experimental DCCR 2 ²	53
Figura 20 - Amostras dos ensaios de cinética nas condições ótimas para o (a) corante azul reativo 5G e (b) vermelho reativo 4B	53

Figura 21 - Ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem à cinética de degradação do corante azul reativo 5G.....	55
Figura 22 - Ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem à cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B.....	55
Figura 23 - Ajuste do modelo proposto à cinética de degradação do corante azul reativo 5G.....	56
Figura 24 - Ajuste do modelo proposto à cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B.....	57
Figura 25 - Cinética de degradação catalítica do corante azul reativo 5G no (a) 1º, (b) 5º, (c) 10º e (d) 15º ciclo.....	58
Figura 26 - Cinética de degradação catalítica do corante vermelho reativo 4B no (a) 1º, (b) 5º, (c) 10º e (d) 15º ciclo.....	59
Quadro 2 - Estimativa dos custos de produção do catalisador ZnMn₂O₄.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores naturais e codificados para as variáveis do planejamento experimental DCCR 2 ²	31
Tabela 2 - Bandas características do espectro FTIR conforme dados da literatura.....	39
Tabela 3 - Resultados da cinética de degradação dos corantes azul reativo 5G e vermelho reativo 4B em pH 2	42
Tabela 4 - Resultados do DCCR 2 ² para a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de catálise	43
Tabela 5 - Resultados do DCCR 2 ² para a porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B pelo processo de catálise.....	44
Tabela 6 - Efeitos para os fatores avaliados e desvio padrão correspondente para a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de catálise	45
Tabela 7 - Efeitos para os fatores avaliados e desvio padrão correspondente para a porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B pelo processo de catálise	46
Tabela 8 - Análise de variância do modelo para porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de catálise	48
Tabela 9 - Análise de variância do modelo para porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B pelo processo de catálise.....	48
Tabela 10 - Resultados da cinética de degradação dos corantes azul reativo 5G e vermelho reativo 4B no ponto ótimo indicado pelo delineamento experimental DCCR 2 ²	52
Tabela 11 - Ajuste do parâmetro do modelo da lei de velocidade de pseudo-primeira ordem	55
Tabela 12 - Ajuste dos parâmetros do modelo da lei de velocidade proposta pelo mecanismo de L-H	57
Tabela 13 - Proporção mássica média das partes das pilhas zinco-carbono desmanteladas	62

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	Objetivo geral.....	14
2.2	Objetivos específicos.....	14
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1	Resíduos eletrônicos	15
3.1.1	Pilhas.....	15
3.2	Indústria têxtil e a periculosidade de seus efluentes	15
3.2.1	Corantes têxteis.....	15
3.3	Métodos de tratamento de efluentes têxteis	20
3.3.1	Catálise	15
<u>3.3.1.1</u>	<u>Modelagem matemática da cinética da catálise</u>	<u>22</u>
<u>3.3.1.2</u>	<u>Aplicação de catalisadores na degradação de corantes</u>	<u>24</u>
4	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	26
4.1	Coleta e desmantelamento das pilhas.....	26
4.2	Síntese do catalisador	27
4.3	Caracterização do catalisador.....	27
4.3.1	Difração de Raios X (DRX).....	28
4.3.2	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	28
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	29
4.4	Determinação da concentração dos corantes	29
4.5	Ensaio de degradação dos corantes	30
4.6	Planejamento experimental e análise estatística.....	31
4.7	Modelagem matemática	32
4.8	Reutilização do catalisador	35
4.9	Análise econômica	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	Caracterização do catalisador.....	37
5.1.1	Difração de Raios X (DRX).....	37
5.1.2	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	38
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	40
5.2	Curva de calibração	41
5.3	Ensaio de avaliação do efeito do pH inicial da solução.....	42

5.4	Dados experimentais e análise estatística	43
5.5	Modelagem matemática	54
5.6	Reutilização do catalisador	58
5.7	Análise econômica	60
5.7.1	Custo de produção do catalisador	60
5.7.2	Rendimento	61
6	CONCLUSÃO	63
	REFERÊNCIAS.....	65

1 INTRODUÇÃO

Por muito tempo o ser humano se relacionou com o meio ambiente de forma imoderada, com a exploração da natureza sem preocupação com as consequências futuras. Muitos processos e produtos foram desenvolvidos com base no uso demasiado de recursos naturais, que atualmente estão se esgotando e sendo contaminados. Este é um dos efeitos adversos do avanço tecnológico, estando intrinsicamente ligado com o aumento da geração de resíduos. Esses resíduos, sendo sólidos, líquidos ou gasosos, podem gerar consequências negativas ao meio ambiente e à saúde humana quando gerenciados de maneira inadequada (SALVIA *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2022).

Uma categoria de resíduos sólidos com grande potencial poluidor e aumento do fluxo de geração em todo o mundo são os resíduos eletrônicos (ANANDH *et al.*, 2021). As pilhas que alimentam os equipamentos eletrônicos são um exemplo de componentes que muitas vezes são descartados de forma indevida, sem a análise do potencial de reaproveitamento dos seus materiais (PALISOC *et al.*, 2020). Uma vez que a aplicação de políticas de reciclagem do lixo eletrônico e das suas pilhas ainda é lenta, ficam evidentes os riscos da liberação das substâncias tóxicas presentes nestes resíduos no meio ambiente (FORTI *et al.*, 2020).

Entre os diferentes tipos de pilhas, as primárias são as mais utilizadas, incluindo as pilhas zinco-carbono. Também chamadas de “pilhas comuns”, as pilhas zinco-carbono estão presentes em diversos dispositivos domésticos, sendo compostas principalmente pelos metais zinco (Zn) e manganês (Mn) (EBIN *et al.*, 2016; CALIN *et al.*, 2021). A abundância destes metais nas pilhas zinco-carbono viabiliza a sua recuperação, com o intuito de posteriormente sintetizar o composto manganita de zinco ($ZnMn_2O_4$), um material com grande potencial catalisador (GHERBI; BENAMIRA; BESSEKHOUD, 2021).

Em outra perspectiva, os resíduos líquidos contaminados com corantes também são abundantes e potencialmente poluidores (SANTOS *et al.*, 2020; METHNENI *et al.*, 2021). A indústria de vestuário passa por um fenômeno chamado *fast fashion*, onde as roupas são fabricadas em grande escala, visando um ciclo rápido de consumo. Dessa forma, há um aumento no fluxo de efluentes têxteis, que nem sempre são tratados da maneira correta, podendo causar sérios danos ambientais, principalmente aos corpos hídricos (PETERS; LI; LENZEN, 2021).

Os corantes têxteis do tipo azo e reativos são os mais utilizados industrialmente, em virtude das suas vantagens em termos de aplicabilidade e fixação de cor. Entre eles, estão os corantes azul reativo 5G e vermelho reativo 4B, apresentando cores vivas que são amplamente empregadas no processo de tingimento (SHEAM *et al.*, 2021). Porém, estes corantes possuem estrutura química complexa, estável e não biodegradável, necessitando de técnicas de tratamento igualmente complexas (HASSAN; CARR, 2018).

As técnicas geralmente empregadas no tratamento de efluentes com contaminantes como os corantes, como flotação, precipitação, adsorção ou osmose reversa, somente transferem os poluentes da fase aquosa para outra, mas não os degradam efetivamente (RAHIMI; RAHIMI; EBRAHIMI, 2022). Neste sentido, se intensificou o estudo e a utilização de catalisadores como aceleradores de reação, atuando na degradação das substâncias poluidoras sem gerar poluentes secundários. Dessa forma, a catálise pode representar uma alternativa eficiente para o tratamento deste tipo de efluente líquido (VÉDRINI, 2018; BASHIR *et al.* 2022).

Considerando este panorama, a união entre a efetividade da catálise no tratamento de corantes em fase aquosa e o emprego de um catalisador oriundo de resíduos de pilhas, pode representar uma estratégia sustentável e econômica de gestão de ambos os resíduos em questão. Portanto, o presente trabalho teve como objetivo estudar o potencial do tratamento dos corantes têxteis azul reativo 5G e vermelho reativo 4B por catálise heterogênea, por meio do catalisador $ZnMn_2O_4$, sintetizado através de resíduos de pilhas zinco-carbono exauridas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial do tratamento de efluentes têxteis por catálise heterogênea por meio de catalisador sintetizado a partir de pilhas zinco-carbono exauridas.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o catalisador $ZnMn_2O_4$ por meio da pasta eletrolítica de pilhas zinco-carbono exauridas;
- Caracterizar o material sintetizado de forma química, morfológica e estrutural;
- Investigar as condições que favorecem o processo de degradação dos corantes azul reativo 5G e vermelho reativo 4B;
- Realizar a modelagem matemática dos dados de cinética de catálise;
- Avaliar a possibilidade de reutilização do catalisador;
- Estimar o custo e o rendimento de produção do catalisador sintetizado.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Resíduos eletrônicos

É chamado de lixo eletrônico ou e-lixo os dispositivos eletrônicos ou elétricos descartados ao fim de sua vida útil, incluindo todos os seus componentes. Equipamentos eletrônicos ou elétricos podem ser entendidos como qualquer produto que possui um circuito ligado a uma fonte de alimentação (FORTI *et al.*, 2020). Dessa forma, os itens que compõem esse tipo de resíduo sólido são variados, incluindo equipamentos domésticos de grande e pequeno porte, como geladeiras, máquinas de lavar e liquidificadores, além de lâmpadas, celulares, computadores, rádios, assim como seus fios, baterias e pilhas (KALIYAVARADHAN *et al.*, 2022).

Por cada vez atenderem a um maior número de necessidades, a produção de tais equipamentos eletrônicos e elétricos cresce rapidamente. Em contrapartida, com a rápida obsolescência e a vida útil limitada dos produtos, o seu fluxo de descarte também é acelerado. Mundialmente, geraram-se mais de 53 milhões de toneladas de e-lixo em 2019, com o Brasil entre os líderes no ranking de produção. Estima-se que em 2030 esse valor chegue a aproximadamente 75 milhões de toneladas. Todavia, somente uma pequena taxa é coletada e reciclada pelos sistemas oficiais de gestão de resíduos eletrônicos, no Brasil essa porcentagem é de somente de 3 % (PARAJULY *et al.*, 2019; FORTI *et al.*, 2020).

Grande parte dos resíduos eletrônicos é descartada de maneira incorreta, indo parar em aterros ou lixões, onde acabam contaminando o solo e os corpos hídricos (ISLAM *et al.*, 2021). Entretanto, técnicas informais e inadequadas de reciclagem de lixo eletrônico também poluem severamente, em virtude da falta de habilidades técnicas dos trabalhadores, infraestrutura deficiente e ausência de suporte financeiro. O manuseio inadequado pode apresentar ameaças ambientais através da poluição do ar pela queima dos materiais, poluição da água devido à lixiviação ácida e química e poluição do solo por compostos tóxicos, prejudicando a saúde das pessoas que entram em contato direta ou indiretamente com esse meio (ARYA *et al.*, 2021; RAUTELA *et al.*, 2021).

A complexidade da reciclagem do lixo eletrônico se dá pela grande variedade e periculosidade da sua composição, que pode conter componentes tóxicos e críticos. Um dos principais compostos perigosos dos resíduos eletrônicos são os metais,

substâncias não biodegradáveis. Os metais entram em contato com o solo ou a água e vão se bioacumulando no ecossistema até chegar aos seres humanos. Com exposição excessiva, podem causar câncer e outros diversos problemas de saúde, agredindo todos os sistemas do corpo humano (BRISNA; SINAGRA; BLUNDELL, 2020; HOANG *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2021).

Segundo a Gestora para Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos do Brasil (GREEN ELETRON) (2021a), o descarte incorreto não somente impacta negativamente o meio ambiente e o ser humano, mas também é um desperdício de recursos que muitas vezes são limitados na natureza, como os metais. Em razão disso, a criação e o uso de tecnologias sustentáveis para a gestão desse tipo de resíduo sólido são fundamentais, sendo possível reutilizar os componentes presentes neles para outros fins (JOO; KWON; LEE, 2021). Um exemplo de resíduo eletrônico rico em metais e com possibilidade de ser 100 % reciclável são as pilhas, que muitas vezes não são reaproveitadas (PALISOC *et al.*, 2020).

3.1.1 Pilhas

As pilhas são componentes que garantem o funcionamento de uma parcela significativa dos equipamentos eletrônicos, através da sua habilidade de transformar energia química em energia elétrica. Para isso, ocorre uma reação de oxirredução espontânea, que necessita de dois eletrodos e um eletrólito para acontecer. A reação de oxidação ocorre no polo negativo da pilha, em um eletrodo chamado ânodo, enquanto no polo positivo ou cátodo ocorre a reação de redução. Já o eletrólito ou a pasta eletrolítica tem a finalidade de permitir a circulação de elétrons no interior da pilha (SADEGHI; JESUS; SOARES, 2020; ARAUJO *et al.*, 2021).

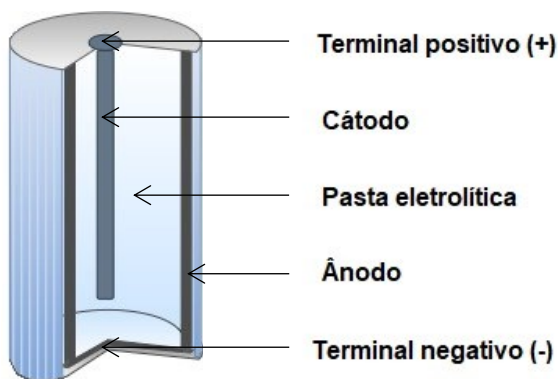
Entre os diferentes tipos de pilhas, as pilhas primárias, também chamadas de pilhas comuns ou pilhas secas de Leclanché, são utilizadas em aparelhos que consomem pouca energia. Como a reação de oxirredução é irreversível, quando esta se encerra as pilhas primárias devem ser descartadas. Por outro lado, as pilhas secundárias são recarregáveis e indicadas para dispositivos com maiores necessidades energéticas (COSTA, 2021; GREEN ELETRON, 2021b). Por serem amplamente utilizadas e possuir baixo custo, as pilhas constituem uma parte expressiva dos resíduos eletrônicos (HASSAN *et al.*, 2021).

No Brasil, o descarte de pilhas está incluso em um sistema de logística reversa pela Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), conforme a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010 (BRASIL, 2010). Todavia, apenas uma porcentagem das pilhas descartadas passa por esse ciclo e chega ao seu destino correto (GREEN ELETRON, 2021a). Conforme o último relatório da Associação Europeia de Baterias Portáteis (do inglês *European Portable Battery Association – EPBA*) (2020), na Europa a taxa de coleta de pilhas foi de 47 % da produção total em 2018. Já em países menos desenvolvidos, tal porcentagem tende a diminuir consideravelmente.

Em relação aos dispositivos que necessitam de pilhas como fonte de energia, a maioria utiliza pilhas primárias. Isso é evidenciado pelo fato de que uma proibição total do emprego dessa unidade causaria o desuso de 70 % dos dispositivos alimentados por pilhas e, conseqüentemente, a geração de uma grande quantidade de resíduos eletrônicos (OKO INSTITUTE, 2020). As pilhas primárias do tipo zinco-carbono possuem ótimo custo-benefício, sendo bastante utilizadas em controles remotos, rádios portáteis, relógios e brinquedos (CALIN *et al.*, 2021).

A estrutura de uma pilha zinco-carbono (Figura 1) tem como cátodo uma haste de grafite em contato com uma mistura de carbono (C) e dióxido de manganês (MnO_2). Um invólucro de Zn é utilizado como ânodo e como suporte dos componentes do interior da pilha. O cátodo está imerso em uma pasta eletrolítica contendo cloreto de amônia (NH_4Cl) e cloreto de zinco ($ZnCl_2$) (SILVA *et al.*, 2019). Em decorrência dessa composição, a reciclagem das pilhas zinco-carbono fornece matérias-primas secundárias de alto valor agregado (CALIN *et al.*, 2021).

Figura 1 - Partes principais de uma pilha zinco-carbono



Fonte: Autoria própria (2022)

Em geral, as pilhas zinco-carbono são ricas em Zn, Mn e óxidos (HASSAN; FARZANA; SAHAJWALLA, 2019). O principal material de interesse ao se reciclar pilhas zinco-carbono é a pasta eletrolítica, que está presente na forma de uma massa ou pó negro no interior do invólucro de Zn. Esta fração é composta por 33 % de Mn e 29 % de Zn, sendo a principal fonte de recuperação desses metais através de pilhas exauridas (EBIN *et al.*, 2016; CALIN *et al.*, 2021).

A pasta eletrolítica de pilhas zinco-carbono pode ser utilizada como matéria-prima para a produção da substância manganita de zinco ($ZnMn_2O_4$) (NETO, 2015; ALCARAZ *et al.*, 2019). Este composto é aplicado em sistemas de conversão de energia, células solares e capacitores, além de possuir propriedades catalíticas na degradação de poluentes orgânicos, como as moléculas de corantes têxteis em fase aquosa (SARILMAZ *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2021; FENG *et al.*, 2021; GHERBI; BENAMIRA; BESSEKHOUD, 2021).

3.2 Indústria têxtil e periculosidade de seus efluentes

A indústria têxtil é considerada uma das mais importantes e mais antigas indústrias do mundo, tendo grande relevância social e econômica. Suas atividades evoluíram com o passar dos anos, juntamente com a revolução industrial, indo de atividades artesanais a processos mais sofisticados e modernos. Apesar dos diversos avanços tecnológicos, em muitos casos o processo de fabricação têxtil é ultrapassado e poluidor, principalmente em países emergentes, que são os maiores produtores do setor (OLIVEIRA *et al.*, 2021; RANASINGHE; JAYASOORIYA, 2021).

Por conseguinte, do ponto de vista ambiental a indústria têxtil também tem grande destaque. Por ter processos que dependem de uma grande demanda de água, como as etapas de tingimento e lavagem, essa indústria é declarada como a terceira maior consumidora de água doce do mundo, ficando atrás apenas das indústrias alimentícias e de papel. Estima-se que para produzir um 1 kg de produto, o processo têxtil utiliza cerca de 100 L de água, não levando em consideração os desperdícios (HAQUE; NAHAR; SAYEM, 2021; KANNADASAN *et al.*, 2021). Além disso, da produção mundial anual de 700 mil toneladas de corantes, no ano de 2020, 12 % foram descartadas de forma inadequada (ARTIFON *et al.*, 2021).

Ao entrar em contato com o meio ambiente, o efluente têxtil contendo corantes causa sérios danos a todo o ecossistema, principalmente no meio aquático (HASSAN;

CARR, 2018; GUAN *et al.*, 2022). Tal contaminação pode causar alterações nas propriedades físicas, químicas e biológicas do corpo de água, além de dificultar a entrada de luz solar, afetar a atividade fotossintética e diminuir a quantidade de oxigênio dissolvida no meio aquático (BHARDWAJ; BHARADVAJA, 2021; METHNENI *et al.*, 2021). Em contato com o ser humano, os corantes podem ter efeitos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (CHUNG, 2016; CELIK *et al.*, 2021; SHEAM *et al.*, 2021).

3.2.1 Corantes têxteis

As tinturas estão presentes na vida da humanidade desde o início das civilizações, a princípio sendo extraídas de fontes naturais, como plantas e insetos. No entanto, com o progresso da ciência, foram identificadas as substâncias químicas responsáveis pelas cores, o que possibilitou a criação dos corantes sintéticos utilizados nas indústrias têxteis atualmente. Tais corantes são substâncias orgânicas, que absorvem luz no espectro visível, caracterizando o aparecimento das cores pela presença de um grupo cromóforo. Os corantes sintéticos podem ser classificados em duas amplas categorias: corantes azo e corantes não-azo (VARJANI *et al.*, 2020; KAPOOR *et al.*, 2021; SHARMA; SHARMA; SONI, 2021).

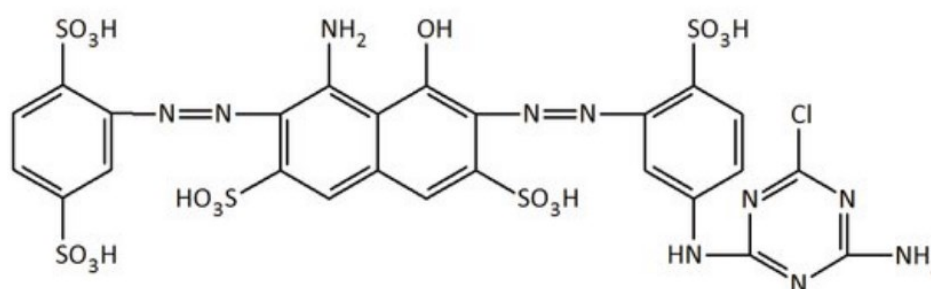
Aproximadamente 80 % dos corantes utilizados na indústria têxtil são do tipo azo, em razão da sua síntese simples, estabilidade e grande variedade de cores (KAPOOR *et al.*, 2021). Os corantes azo contam com estruturas químicas heterocíclicas e aromáticas, sendo principalmente caracterizados pela sua ligação azo, uma ligação dupla entre nitrogênios ($-N=N-$) (VARJANI *et al.*, 2020). Estas estruturas podem ser alteradas por grupos cloro, nitro, amino, hidroxila e carboxila, dividindo os corantes azo em subclasses de acordo com sua estrutura química e aplicação (KAPOOR *et al.*, 2021).

Em termos de funcionalidade, os corantes azo do tipo reativos são os mais utilizados nos processos têxteis, principalmente no tingimento de algodão, linho, lã e seda (SANTOS *et al.*, 2020; KANNADASAN *et al.*, 2021). Os corantes reativos são amplamente empregados em decorrência das suas propriedades vantajosas, como cores vivas, aplicação simples e boas propriedades de fixação (SHEAM *et al.*, 2021). A eficácia da fixação das cores dos corantes reativos se dá pela formação de uma

ligação covalente entre um grupo eletrofílico e as fibras da matéria-prima têxtil (BEZERRA *et al.*, 2021; PATEL; TANDEL, 2021).

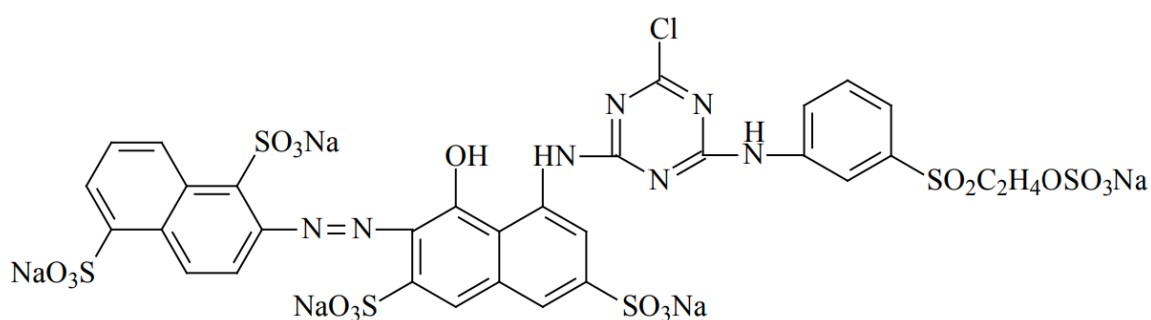
Entre os corantes reativos está o azul reativo 5G, um corante aniônico amplamente utilizado no processo de tingimento de jeans (MELO *et al.*, 2018). Este corante pertence à categoria de corantes Bi Funcionais (BF), por contar com um sistema de cromóforos ligados a dois sistemas reativos, tendo assim possibilidade de reação dupla (TEXPAL, 2021). O corante vermelho reativo 4B também é um corante azo aniônico, tendo características que garantem alta reatividade com as fibras e estabilidade de cor (CRESPÃO, 2017). A estrutura molecular dos corantes azul reativo 5G e vermelho reativo 4B podem ser observadas nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

Figura 2 - Estrutura molecular do corante azul reativo 5G



Fonte: Franco; Silva; Farias (2014)

Figura 3 - Estrutura molecular do corante vermelho reativo 4B



Fonte: Crespão (2017)

Por possuírem estruturas químicas complexas e estáveis, no âmbito da indústria têxtil os efluentes contendo corantes reativos são os mais difíceis de tratar (HASSAN; CARR, 2018). Ademais, tais corantes podem se modificar e gerar aminas aromáticas cancerígenas, além de outros compostos tóxicos. Devido a essa resistência a tratamentos mais simples, são necessários métodos de tratamento

robustos, que garantam a eliminação desses compostos poluidores e perigosos (KALAIARASAN *et al.*, 2021).

3.3 Métodos de tratamento de efluentes têxteis

Podem ser empregadas diferentes técnicas para o tratamento de efluentes têxteis, como filtração por membrana, troca iônica, oxidação fotoquímica, coagulação/floculação, adsorção e vários outros métodos físico-químicos. No entanto, em muitos casos essas técnicas geram poluentes secundários, como lodos ou precipitações contaminadas, que também precisarão receber um tratamento adequado. Além disso, algumas técnicas não são viáveis economicamente para serem aplicadas (BHARDWAJ; BHARADVAJA, 2021; PRIYANKA *et al.*, 2022).

Dessa maneira, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos sustentáveis e econômicos para o tratamento efetivo deste tipo de efluente líquido. Neste contexto, a utilização de catalisadores como agentes promotores da degradação de corantes vem sendo bastante estudada e aplicada. A catálise tem se mostrado uma técnica eficiente na degradação de diferentes corantes e outros poluentes orgânicos (YANG *et al.*, 2020; AKRAM *et al.*, 2021; ZHAO *et al.*, 2021; ZHU *et al.*, 2021;).

3.3.1 Catálise

A catálise está diretamente ligada à grande parte dos processos químicos, atuando na aceleração da cinética das reações e aumentando a sua eficiência conforme o desejado (DURRANT, 2020). Os processos catalíticos são observados desde o século XVI, na produção de bebidas alcoólicas, vinagre, queijo e sabão. A catálise também está presente em reações biológicas enzimáticas do corpo humano (KAKAEI; ESRAFILI; EHSANI, 2019). Segundo Védrine (2018), devido a esta propriedade facilitadora, a catálise é um pilar da química verde, onde catalisadores podem ser utilizados no desenvolvimento de tecnologias ambientalmente corretas.

Catalisadores são substâncias que influenciam na velocidade das reações, mas não são alteradas por elas. A cinética é acelerada pela capacidade do catalisador de conduzir a reação por uma rota diferente, com uma menor barreira energética e sem perturbar o seu equilíbrio e termodinâmica. Portanto, a reação ocorre mesmo sem a utilização do catalisador, mas o processo pode ser muito lento para ter

aplicação viável ou até mesmo para ser observado. Dessa maneira, os catalisadores são largamente estudados na busca por novos meios de aumentar o rendimento de um determinado produto e a seletividade das reações químicas de interesse (TOMA, 2013; FOGLER, 2015).

Os processos catalíticos podem ser divididos em catálise homogênea, quando o catalisador está em solução com pelo menos um dos reagentes, ou catálise heterogênea, quando estes estão em fases distintas. Na catálise heterogênea, o catalisador é um sólido e os reagentes são chamados de fase fluida, pois podem estar na forma líquida ou gasosa, ou ainda constituírem uma mistura de ambas (FOGLER, 2015). Na maioria das aplicações de catálise na indústria, os catalisadores sólidos têm preferência, em virtude da maior facilidade de manuseio, separação, recuperação e reutilização após o processo (ZAERA, 2021).

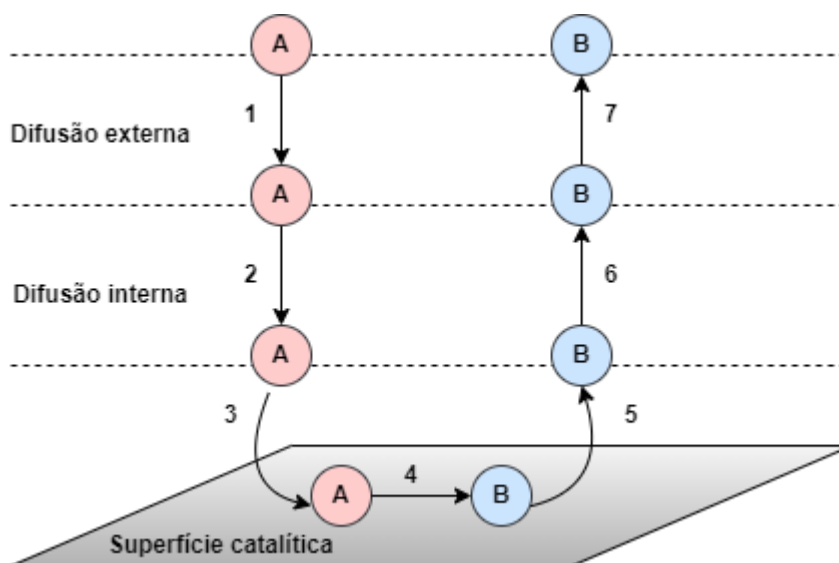
Muitos catalisadores sólidos possuem estruturas porosas, com lacunas internas que conferem uma grande área interfacial à partícula. Uma vez que as reações catalíticas heterogêneas ocorrem na superfície do catalisador, tal propriedade é muito relevante na cinética da reação. Por conseguinte, além da reação química propriamente dita, outros fenômenos físicos, químicos e de transferência de massa são essenciais para o processo global da catálise, pois, por mais que a reação ocorra na superfície, as espécies precisam chegar até essa superfície e sair dela (FOGLER, 2015; SCHMAL, 2017).

Esses fenômenos podem ser divididos em sete etapas, que incluem a transferência de massa na região externa e interna da partícula de catalisador, além dos processos de adsorção e dessorção, conforme é mostrado no Quadro 1 e ilustrado na Figura 4. Tal processo catalítico acontece de maneira dinâmica, onde as sete etapas ocorrem repetidamente e simultaneamente, até que o equilíbrio seja atingido. Além disso, pode haver variações dessas etapas dependendo da reação em questão. Um sistema com dois reagentes, por exemplo, pode ter somente um deles adsorvido na superfície do catalisador (FOGLER, 2015).

Quadro 1 – Etapas de uma reação catalítica

Etapa	Fenômeno envolvido
1	Difusão do reagente (espécie A) do interior da fase fluida para a superfície externa da partícula do catalisador
2	Difusão do reagente da entrada do poro, através dos poros do catalisador, para a vizinhança da superfície catalítica interna
3	Adsorção do reagente na superfície catalítica
4	Reação na superfície do catalisador
5	Dessorção do produto (espécie B) da superfície
6	Difusão do produto do interior da partícula para a entrada do poro na superfície externa
7	Difusão do produto da superfície externa da partícula para o interior da fase fluida

Fonte: Fogler (2015)

Figura 4 – Esquema das etapas de uma reação catalítica considerando uma reação $A \rightarrow B$ 

Fonte: Autoria própria (2022)

3.3.1.1 Modelagem matemática da cinética de catálise

Em virtude da vasta quantidade de variáveis envolvidas, entender a cinética de reação de um processo catalítico pode ser uma tarefa complexa. Geralmente, avaliam-se quais destes fenômenos mais impactam a cinética da reação, ou seja, qual a etapa da reação catalítica que limita o processo. Para determinar leis de velocidade de sistemas catalíticos e heterogêneos, pode-se utilizar a abordagem de Langmuir-

Hinshelwood, um mecanismo derivado das ideias de Hinshelwood baseado nos princípios de Langmuir (ANDERSEN, 2011; FOGLER, 2015).

O mecanismo de Langmuir-Hinshelwood considera que tanto os reagentes quanto os produtos da reação são adsorvidos nos sítios ativos da superfície do catalisador e essa adsorção obedece ao modelo de Langmuir. Considerando esta premissa, a ação do catalisador estaria relacionada com a sua capacidade de adsorver os reagentes de tal forma que a energia de ativação da reação é reduzida. Desse modo, o mecanismo considera que as etapas de adsorção e dessorção são rápidas e que a reação na superfície é a etapa limitante do processo (ANDERSEN, 2011; CORTINOVIS, 2013; FOGLER, 2015).

Quando as etapas ou os intermediários da reação não são conhecidos, o que é o caso de grande parte dos processos de degradação de corantes, utilizam-se modelos cinéticos simples, como o de pseudo-primeira ordem, buscando ajustá-los aos dados experimentais (ALCARAZ *et al.*, 2019; AKRAM *et al.*, 2021; CELIK *et al.*, 2021; KALAIARASAN *et al.*, 2021). Os modelos cinéticos ou leis de velocidade são relacionados com as equações de projeto do reator utilizado para modelagem matemática do processo.

Para a modelagem matemática de um sistema em batelada, considerando uma reação $A \rightarrow B$ em regime transiente, parte-se do balanço molar. Como em um sistema operando em batelada não há entrada ou saída de massa, restam somente os termos de acúmulo e de geração no balanço molar, conforme a Equação (1). Para tal, considera-se que o meio reacional está perfeitamente misturado, sendo assim, a velocidade de reação é constante dentro do volume do reator (FOGLER, 2015).

$$\left[\begin{array}{c} \text{Taxa de A} \\ \text{que entra} \\ \text{no sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de A} \\ \text{que sai} \\ \text{do sistema} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{geração de A} \\ \text{no sistema} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{acúmulo de A} \\ \text{dentro do sistema} \end{array} \right]$$

$$0 \quad - \quad 0 \quad + \quad r_A W \quad = \quad \frac{dN_A}{dt}$$

$$\frac{dN_A}{dt} = r_A W \quad (1)$$

Na Equação (1), o termo N_A representa o número de mols de A, que está sendo derivado em função do tempo t . Já a variável r_A é a velocidade da reação $A \rightarrow$

B, em função de W, a quantidade mássica de catalisador. A velocidade de reação r_A , também chamada de lei de velocidade, é uma equação algébrica que envolve as concentrações dos reagentes e é função das condições da reação, por exemplo, o tipo de catalisador.

3.3.1.2 Aplicação de catalisadores na degradação de corantes

A utilização de catalisadores pode ser vinculada a luz ultravioleta (UV), visível ou solar para alterar a taxa de reações químicas, definindo o processo de fotocatalise. A técnica da fotocatalise está inclusa nos Processos Oxidativos Avançados (POAs), pois envolve a criação de espécies oxidantes poderosas, como os radicais hidroxila (OH^\bullet) (AO *et al.*, 2021). Na aplicação para degradação de poluentes orgânicos, os fotocatalisadores geralmente são sólidos metálicos, também chamados de semicondutores (MOHARANA *et al.*, 2021).

Na catálise ou fotocatalise heterogênea voltadas para o tratamento de efluentes empregam-se diferentes compostos como catalisadores. Entre eles, o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO) são os mais conhecidos. No entanto, diversos materiais são estudados e aprimorados para este fim, como o óxido de prata (Ag_2O), sulfeto de cádmio (CdS), titanato de cálcio (CaTiO_3), ferrita de bismuto (BiFeO_3), ferrita de lantânio (LaFeO_3), manganita de zinco (ZnMn_2O_4), entre outros (NASIR *et al.*, 2020; AKRAM *et al.*, 2021; GHERBI; BENAMIRA; BESSEKHOUD, 2021; KALAIARASAN *et al.*, 2021).

O composto ZnMn_2O_4 é um óxido de metal de transição que possui propriedades catalíticas sobre substâncias orgânicas. A estrutura cristalina de ZnMn_2O_4 é composta por tetraedros $[\text{ZnO}_4]$ e octaedros $[\text{MnO}_6]$, com íons de zinco e manganês preenchendo a lacuna dos íons de oxigênio, o que confere grande estabilidade estrutural à molécula (CAI *et al.*, 2022a). Aplicá-lo como catalisador no tratamento de efluentes têxteis é uma possibilidade particularmente atraente, uma vez que suas atividades reacionais apresentam uma menor toxicidade em relação a outros catalisadores (SENTHILKUMAR *et al.*, 2019). Além disso, o ZnMn_2O_4 possui baixo custo e pode ser recuperado da pasta eletrolítica de pilhas zinco-carbono exauridas (ZIA; AAZAM; RIAZ, 2020; ALCARAZ *et al.*, 2021).

O catalisador ZnMn_2O_4 foi estudado na degradação do corante vermelho Congo, com concentração inicial de 20 mg L^{-1} , atingindo-se porcentagens de

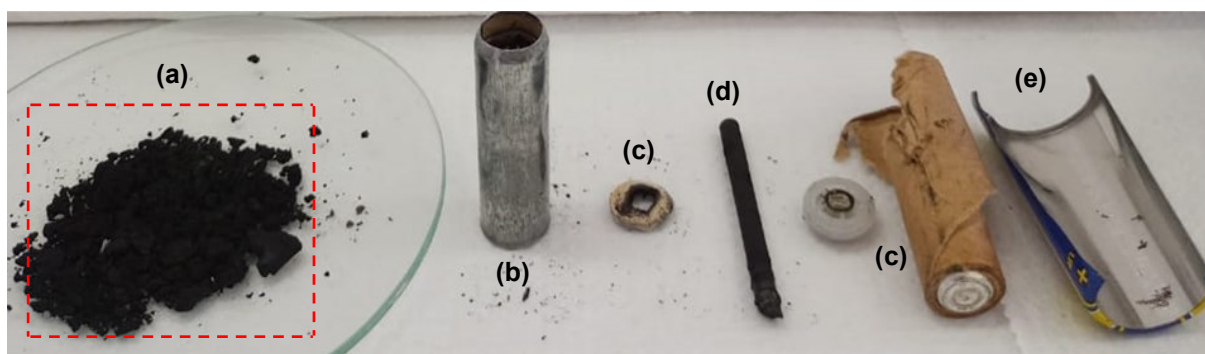
degradação de cerca de 96 % (FARDOOD; MORADNIA; RAMAZANI, 2019). O mesmo composto também mostrou-se eficiente na degradação do corante índigo carmim em solução com concentração inicial de 30 mg L⁻¹, com valores superiores a 90 % (NETO, 2015). Além de outros corantes como azul de metileno (30 mg L⁻¹), rodamina B (20 mg L⁻¹) e laranja II (70 mg L⁻¹), atingindo-se porcentagens de degradação de 95 %, 98 % e 97 %, respectivamente (ZHAO; LI; ZHAO, 2013; GHERBI; BENAMIRA; BESSEKHOUD, 2021; ZHU *et al.*, 2021a).

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1 Coleta e desmantelamento das pilhas

As pilhas do tipo zinco-carbono foram arrecadadas de pontos de coleta da cidade de Francisco Beltrão/PR. Para a retirada do material de interesse, as pilhas foram desmanteladas manualmente, com o auxílio de um alicate e uma espátula. Primeiramente é feita remoção da capa metálica externa da pilha e de uma camada de papelão que envolve o invólucro de zinco. Dentro deste invólucro metálico há a pasta eletrolítica e o bastão de grafite. Conforme é ilustrado na Figura 1, o invólucro de zinco é o ânodo da pilha, enquanto o bastão de grafite é o cátodo. Os componentes da pilha após o desmantelamento podem ser observados na Figura 5.

Figura 5 – Pilha zinco-carbono desmantelada com seus componentes (a) pasta eletrolítica, (b) invólucro de zinco, (c) resíduos plásticos e de papelão, (d) bastão de grafite, (e) capa externa



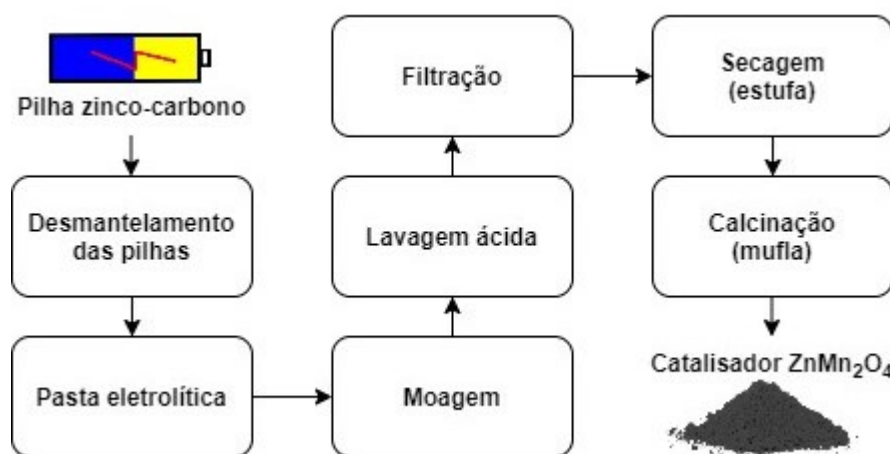
Fonte: Autoria própria (2022)

A pasta eletrolítica, destacada na Figura 5a, encontra-se na forma de um sólido preto, sendo utilizada como matéria-prima para a síntese do catalisador. Os demais componentes das pilhas zinco-carbono, como o invólucro de zinco (Figura 5b) e o bastão de grafite (Figura 5d), são empregados em outros projetos de pesquisa para o reaproveitamento desses materiais, não sendo abordados neste estudo. Os resíduos de papelão e plástico (Figura 5c) podem ser descartados de forma convencional, sendo encaminhados para a reciclagem de resíduos domésticos.

4.2 Síntese do catalisador

Para sintetizar o catalisador ZnMn_2O_4 a partir das pilhas zinco-carbono, aplicou-se a sequência de procedimentos indicada na Figura 6. Após o desmantelamento da pilha, a pasta eletrolítica foi macerada com pistilo e gral, com o intuito de diminuir sua granulometria. O pó negro obtido é lavado com uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 P.A Anidrol 98 %) com concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e com volume de solução ácida por grama de material lixiviado de 200 mL g^{-1} , seguindo a rota hidrometalúrgica de recuperação dos metais. Posteriormente, a solução foi filtrada a vácuo e o material sólido retido no papel filtro passou para a estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ até massa constante (NETO, 2015). Por fim, o sólido é calcinado na mufla com uma temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas.

Figura 6 – Fluxograma das etapas de síntese do catalisador (Adaptado de Neto, 2015)



Fonte: Autoria própria (2022)

4.3 Caracterização do catalisador

As propriedades catalíticas como atividade, seletividade e estabilidade, estão inerentemente ligadas à configuração do catalisador (MUSA; DOHERTY; GOLDSMITH, 2022). Sendo assim, amostras do catalisador sintetizado foram caracterizadas de forma química, estrutural e morfológica, através das análises de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os procedimentos foram realizados na Central de Análises da UTFPR - Campus Pato Branco.

4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Segundo Rodrigues (2020), muitas vezes as estruturas cristalinas são como “impressões digitais” dos materiais, pois cada uma apresenta uma forma única. Por meio da técnica de DRX, pode-se conhecer essas estruturas e através delas obter informações sobre a configuração química e polimorfismo da amostra, possibilitando a confirmação ou identificação da composição química do catalisador sintetizado.

Na técnica de DRX, um feixe de ondas incide sobre a superfície da amostra em ângulos distintos, resultando em um processo de espalhamento dos raios X pelos elétrons dos átomos do material analisado. A partir disso, é construído um gráfico com os picos de difração em função do ângulo de incidência da radiação no material, chamado de difratograma. As posições e as intensidades desse efeito de difração geram um padrão de picos que serve para a rápida identificação do material e a definição completa da sua estrutura (MEDEIROS *et al.*, 2020).

Para isso, foi utilizado um equipamento da marca Bruker, modelo D2 PHASER, com velocidade de varredura de 2 graus por minuto, passo de 0,02 θ e modo contínuo. Em seguida, os resultados foram avaliados utilizando o *software Crystallographica Search-Match*. Considerando que cada material apresenta um padrão único, o composto pôde ser identificado qualitativamente comparando o seu difratograma a padrões catalogados.

4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada com o intuito de conhecer os grupamentos químicos presentes no catalisador, analisando quais deles podem estar interagindo com os corantes estudados. Os átomos que formam as moléculas do catalisador possuem frequências de vibração características, que se diferenciam de acordo com a estrutura, composição e o modo de vibração. Assim, a determinação foi feita a partir da interação da radiação infravermelho com a amostra, onde os modos vibracionais das parcelas de luz refletidas pelo material são traduzidos como picos de absorbância característicos dos grupos químicos presentes.

Para este fim, foi empregado um espectrofotômetro de infravermelho FTIR (marca: Perkin Elmer, modelo: Frontier). Inicialmente foram preparadas pastilhas de uma mistura homogênea entre 100 mg de brometo de potássio (KBr) e 1 mg do

catalisador, que passaram por uma etapa preliminar de secagem a 105 °C por 24 h, aplicando-se uma pressão gradual da prensa de 5 toneladas. Estas pastilhas foram dispostas imediatamente no equipamento, onde a análise foi realizada no modo de transmitância na faixa de 450 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Buscando informações acerca da morfologia e organização estrutural do catalisador, foi empregada a técnica de MEV. Este método consiste na aplicação de um feixe de elétrons primários, fazendo uma varredura sobre a superfície da amostra. A interação dos elétrons aplicados com os átomos da superfície do material resulta na emissão de uma série de radiações, como elétrons secundários ou retroespalhados. Estas radiações são captadas pelo equipamento e possibilitam a obtenção de imagens que demonstram a estrutura superficial do material.

Baseado nesse princípio, o microscópio de varredura pode produzir imagens de alta ampliação (até 300 000 vezes) e resolução, possibilitando a visualização microestrutural da amostra. Para isso, a amostra foi seca em estufa a 100 °C e analisada em um equipamento da marca Hitachi, modelo 3000, trabalhando com tensão de operação com feixes de 5 e 15 kV, onde aplicou-se um aumento de 100, 400, 600 e 1000 vezes.

4.4 Determinação da concentração dos corantes

As soluções dos corantes azul reativo 5G e vermelho reativo 4B (marca Texpal®) foram preparadas a partir da dissolução do corante em pó em água destilada, com concentração inicial de 100 mg L^{-1} . Para quantificar a concentração de corante e poder monitorá-la ao longo do processo catalítico, é empregada a técnica de Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis). As leituras foram feitas nos comprimentos de onda de maior absorção dos corantes, sendo o valor de 614 nm para o azul reativo 5G e 518 nm para o vermelho reativo 4B.

Buscando relacionar os valores de absorbância medidos com a concentração de corante em cada amostra, foram construídas curvas de calibração para os ambos os corantes estudados. Os pontos das curvas variam em um intervalo de concentração de 0 a 100 mg L^{-1} . Dessa forma, é possível associar a concentração

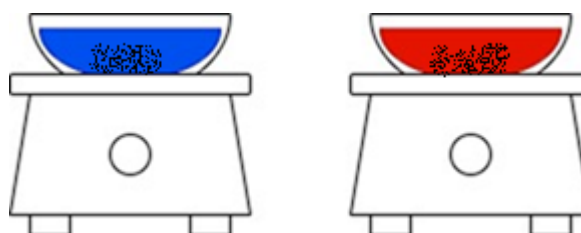
com a absorbância através da equação da curva da calibração. A eficiência do processo pode ser verificada pela porcentagem de degradação, onde se relaciona a concentração inicial de corante da amostra (C_0) com a concentração de corante após a reação catalítica (C), conforme a Equação (2).

$$\% \text{ Degradação} = \frac{C_0 - C}{C_0} 100 \quad (2)$$

4.5 Ensaios de degradação dos corantes

As análises da degradação catalítica dos corantes azul reativo 5G e vermelho reativo 4B foram realizadas em sistema batelada, em um reator de vidro, sob agitação magnética constante e em temperatura ambiente ($\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$), conforme ilustra a Figura 7. Cada batelada contou com 300 mL de solução de corante, de onde foram retiradas alíquotas de 4 mL em diferentes intervalos de tempo, sendo realizado o estudo cinético da reação. Essas amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 5 minutos, com a posterior leitura da parte sobrenadante em espectrofotômetro UV-Vis.

Figura 7 - Representação esquemática dos reatores catalíticos utilizados nos ensaios de degradação dos corantes azul reativo 5G e vermelho reativo 4B



Fonte: Autoria própria (2022)

Foram realizados ensaios cinéticos preliminares a fim de definir a eficiência do catalisador em função do pH da solução de corantes. Uma vez que os corantes avaliados são corantes azo, sabe-se que a sua degradação é favorecida por valores de pH ácidos (ZHU *et al.*, 2021b). Dessa forma, foram testados valores de pH 2, 4, 6 e 8, com dosagem de catalisador padrão de 1 g L^{-1} . O pH foi ajustado através da adição de pequenas quantidades de soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH).

4.6 Planejamento experimental e análise estatística

Com o objetivo de otimizar as condições operacionais dentro da faixa avaliada, considerando as variáveis pH e dosagem de catalisador, foi desenvolvido um planejamento experimental com o método do delineamento do composto central rotacional (DCCR) 2². Este planejamento busca explorar todo o espaço experimental desejado, reduzindo o número de ensaios com pontos estatísticos específicos. Dessa forma, analisou-se o efeito que as variáveis independentes pH e dosagem de catalisador exercem sobre a degradação do corante como variável dependente.

No total foram realizados onze ensaios, com quatro testes fatoriais (níveis -1 e +1), quatro pontos axiais (níveis -1,41 e +1,41) e três repetições no ponto central (nível 0), conforme a Tabela 1. O ponto central do planejamento foi o pH 2 e a dosagem de catalisador de 1 g L⁻¹. Os resultados passaram pela análise de superfície de resposta, análise de variância (ANOVA) e teste t de *Student* ao nível de 5% de significância. Além disso, foi analisada a cinética de degradação das condições identificadas como ótimas pelo planejamento experimental.

Tabela 1 - Valores naturais e codificados para as variáveis do planejamento experimental DCCR 2²

Variável operacional	Níveis				
	-1,41	-1	0	1	1,41
pH	1,3	1,5	2,0	2,5	2,7
Dosagem de catalisador (g L ⁻¹)	0,29	0,5	1,0	1,5	1,71

Fonte: Autoria própria (2022)

O modelo matemático do DCCR 2² pode ser expresso como um polinômio de segunda ordem, com termos lineares e quadráticos que foram avaliados em relação aos seus efeitos no processo em questão, sendo apresentado na Equação (3).

$$R = a_0 + a_1 q_1 + a_2 q_2 + b_{12} q_1 q_2 + b_{11} q_1^2 + b_{22} q_2^2 \quad (3)$$

Onde: R = resposta experimental (Degradação em %)

q₁ = valor de parâmetro operacional ajustado (pH)

q₂ = valor de parâmetro operacional ajustado (Dosagem de catalisador)

$a_0, a_1, a_2, b_{12}, b_{11}, b_{22}$ = parâmetros ajustados do modelo que definem a regressão polinomial de segunda ordem.

Para avaliar a degradação dos corantes azul reativo 5G e vermelho reativo 4B como variável de resposta em função das variáveis pH e dosagem de catalisador, definiu-se um tempo reacional de 150 min como sendo suficiente para alcançar o equilíbrio reacional. Como o intuito não era definir o comportamento cinético do processo, mediu-se somente a concentração inicial do corante e após esse intervalo de tempo.

4.7 Modelagem matemática

A modelagem matemática foi realizada a partir dos dados experimentais da cinética de degradação dos corantes estudados, com o intuito de descrever matematicamente esse processo. Para isso, foi avaliada primeiramente a lei de velocidade de primeira ordem (r_1), apresentada na Equação (4). Considerou-se a reação corante formando produto ($C \rightarrow P$) como sendo irreversível, elementar e limitante no processo de degradação.

$$r_1 = k_1 C_C \quad (4)$$

Onde: k_1 = constante cinéticas de reação de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

C_C = concentração de corante após determinado tempo (mg L^{-1})

Posteriormente, pode-se substituir esta lei de velocidade na equação de projeto do reator utilizado apresentada na Equação (1). Logo, trazendo-a em termos de concentração, se tem a Equação (5), que representa o comportamento da concentração de corante ao longo do tempo.

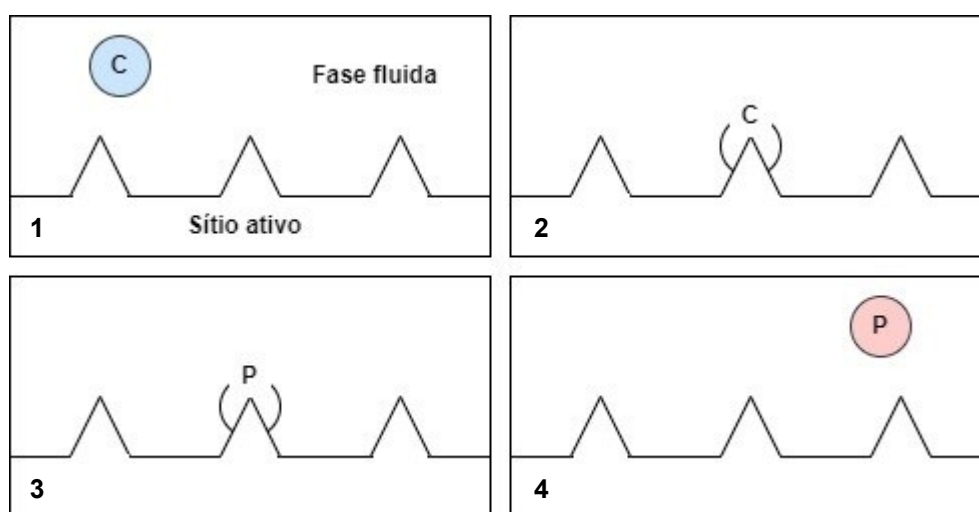
$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{W}{V} k_1 C_c \quad (5)$$

Além da lei de velocidade de primeira ordem, estudou-se também uma lei de velocidade proposta a partir do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (r_{LH}), conforme a Equação (6). O mecanismo é demonstrado na Figura 8, onde estão ilustrados os

sítios ativos e a fase fluida do meio reacional, representando as etapas de adsorção, reação na superfície e dessorção.

Neste modelo não foram estudados os efeitos de transferência de massa externa e interna nas etapas de catálise. Considera-se que a reação na superfície do catalisador, com seus componentes adsorvidos, limita o processo. Assim, a constante cinética dessa etapa (k_s) é considerada muito menor em comparação com as constantes cinéticas de adsorção (k_A) e dessorção (k_D), que estão em equilíbrio.

Figura 8 – Modelo conceitual do processo de reação catalítica $C \rightarrow P$ considerando o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood



Fonte: Autoria própria (2022)

$$r_{LH} = \frac{k_s K_C C_t (C_C)}{1 + K_C C_C + K_P C_P} \quad (6)$$

Onde: k_s = constante cinética da reação na superfície (min^{-1})

K_C = constante de equilíbrio da adsorção do corante na superfície (L mg^{-1})

K_P = constante de equilíbrio da adsorção do produto na superfície (L mg^{-1})

C_t = concentração total de sítios ativos (mg L^{-1})

C_P = concentração de produto após determinado tempo (mg L^{-1})

A Equação (6) pode ser rearranjada considerando-se que a concentração de produto consiste na diferença entre a concentração inicial e a concentração final de corante ($C_P = C_{C_0} - C_C$), como pode ser observado na Equação (7).

$$r_{LH} = \frac{k_{LH} C_c}{1 + K_{LH} C_c} \quad (7)$$

Onde foi feita a união dos termos constantes em duas únicas variáveis, conforme as Equações (8) e (9).

$$k_{LH} = k_s K_c C_t \quad (8)$$

$$K_{LH} = \frac{(K_C - K_P)}{1 + K_P C_{C0}} \quad (9)$$

Logo, a equação de projeto do reator pode ser representada pela Equação (10), onde, da mesma forma que para a lei de velocidade de pseudo-primeira ordem, é feita a relação da variação da concentração com o tempo.

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{W}{V} \frac{k_{LH} C_c}{1 + K_{LH} C_c} \quad (10)$$

Os parâmetros de ambos os modelos apresentados nas Equações (5) e (7) foram ajustados através do método dos mínimos quadrados. Esse método é um dos recursos estatísticos mais utilizados em ciências experimentais, principalmente no ajuste de parâmetros que tem relação com os dados experimentais de forma não-linear, como é o caso em questão (HELENE, 2006).

Na Equação (11), apresenta-se a equação do método dos mínimos quadrados, onde a função objetivo (F_{obj}) é representada pela soma dos quadrados das diferenças entre os valores de concentrações experimentais (C_i^{exp}) e os calculados pelos modelos (C_i^{calc}). O índice i diz respeito ao número do ponto experimental ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) e n a quantidade de pontos experimentais. Neste caso, foram medidas e calculadas as concentrações em 9 pontos, nos tempos reacionais de 0, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 270 min.

$$F_{obj} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (C_i^{exp} - C_i^{calc})^2 \quad (11)$$

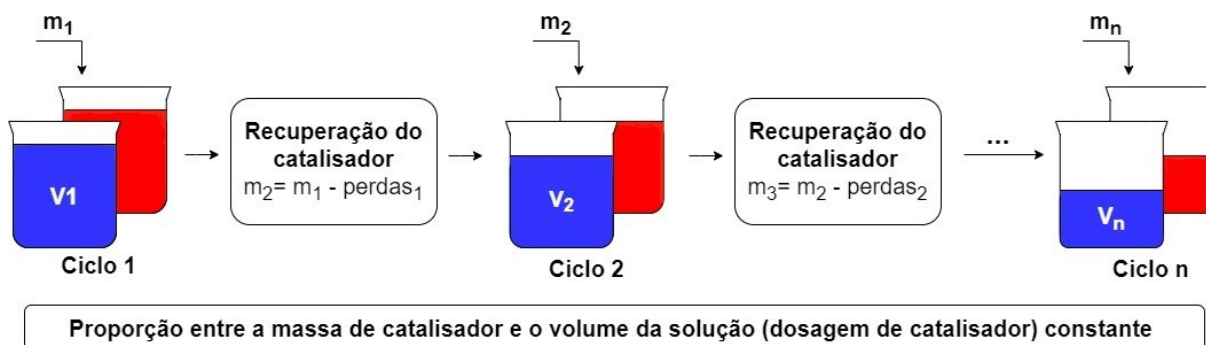
Os parâmetros do modelo foram estipulados através da minimização da F_{obj} , ou seja, definindo-se a menor diferença entre os dados experimentais e os calculados. Para essa minimização, podem ser aplicadas diferentes métodos de otimização, que apresentam vantagens dependendo dos dados analisados. Neste caso, utilizou-se o método de Evolução Diferencial (em inglês: *Differential Evolution* – DE). Trata-se de um método heurístico de otimização proposto por Storn e Price em 1995, baseado na evolução de um grupo de indivíduos. Este algoritmo é considerado simples e eficiente, com ótimo desempenho na busca do ponto ótimo com uma pequena quantidade de dados, sendo indicado para funções cujos resultados variam de forma abrupta (ARAUJO, 2016).

4.8 Reutilização do catalisador

Foi avaliada a possibilidade de reutilização do catalisador em mais ciclos de degradação, com a determinação da sua eficiência e a diminuição da atividade catalítica com o tempo. A batelada inicial foi realizada com um volume de solução de corante de 4 L, agitação constante e temperatura ambiente ($\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), utilizando-se os valores de pH e dosagem de catalisador do ponto ótimo de degradação oriundo do planejamento experimental.

Após o primeiro ciclo, o catalisador foi filtrado a vácuo e seco na estufa a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ até massa constante, sendo pesado novamente com o intuito de definir a quantidade de catalisador perdida no processo de recuperação. Esta nova massa de catalisador foi utilizada para definir o volume de solução da próxima batelada, respeitando a proporcionalidade definida pela dosagem de catalisador apontada como condição ótima. Dessa forma, os ciclos se repetiram como ilustrado na Figura 9, considerando um tempo reacional de 270 min.

Figura 9 – Representação esquemática da dinâmica de reuso do catalisador



Fonte: Autoria própria (2021)

4.9 Análise econômica: custo de produção do catalisador e rendimento

Para avaliar a viabilidade econômica da recuperação e síntese do material ZnMn_2O_4 das pilhas zinco-carbono, foi realizada a análise dos custos relacionados a esse processo. Para isso, considerou-se os custos das etapas de lavagem ácida, filtração à vácuo, secagem e calcinação, que englobam os reagentes empregados e os gastos energéticos dos equipamentos utilizados em cada etapa.

Pelo desmantelamento da pilha ser um processo meticuloso, é importante conhecer o rendimento do material de interesse para avaliar a viabilidade desta metodologia. Com esse propósito, foi feita a aferição em triplicata da massa dos componentes da pilha após o desmantelamento, assim como após as etapas de síntese do catalisador. Dessa forma, definiu-se quantas pilhas são necessárias para produzir uma quantidade específica de catalisador.

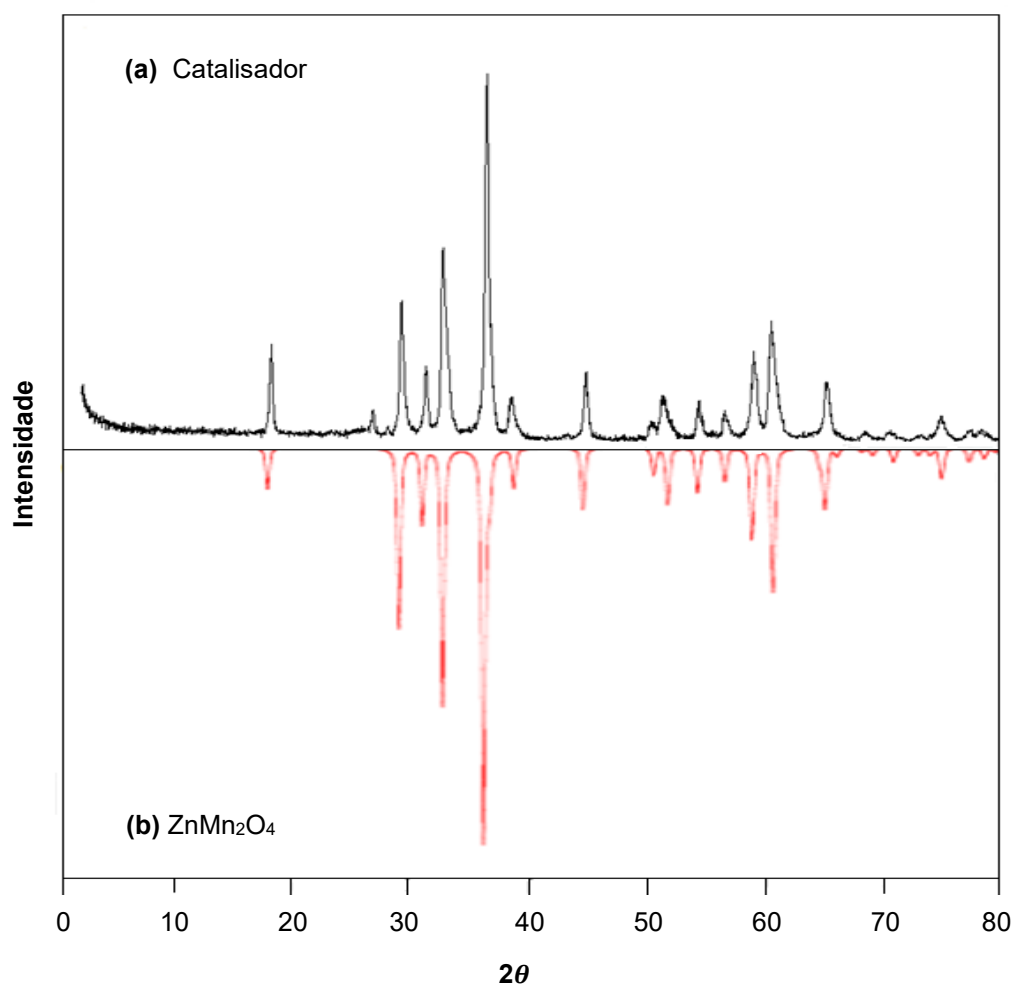
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do catalisador

5.1.1 Difração de Raios X (DRX)

O resultado da análise de DRX para o catalisador sintetizado é apresentado na Figura 10a, juntamente com o difratograma catalogado pelo *software Crystallographica Search-Match* do composto ZnMn_2O_4 (Figura 10b) para fins de comparação. Ao observar a Figura 10, fica evidente a semelhança entre os picos difratográficos dos compostos, o que indica que o catalisador sintetizado apresenta uma estrutura típica de ZnMn_2O_4 .

Figura 10 – Difratograma de raios X do (a) catalisador sintetizado e do (b) composto ZnMn_2O_4 oriundo do *software*

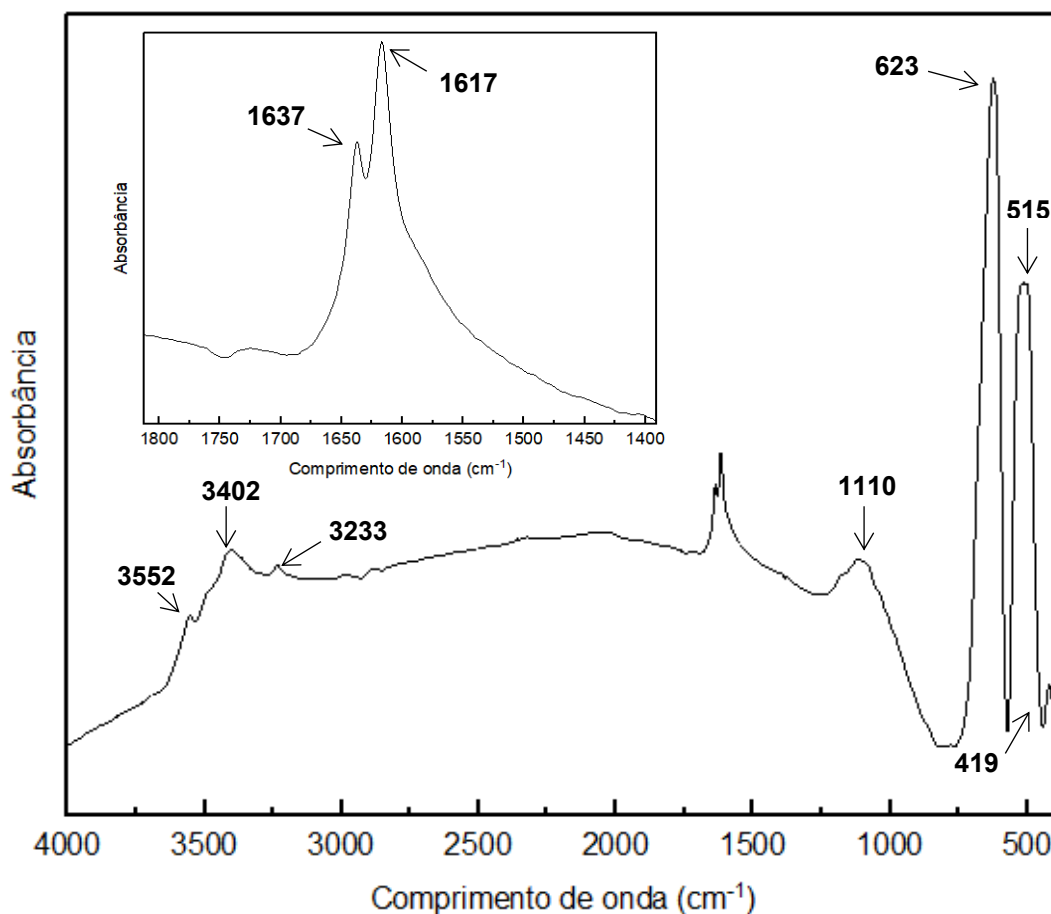


Fonte: Autoria própria (2022)

5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro FTIR do catalisador sintetizado pode ser observado na Figura 11. Nesta análise é necessário atentar-se aos picos do gráfico, pois eles podem ser relacionados a grupos funcionais presentes na superfície do composto em estudo. Dessa forma, na Tabela 2 são apresentados os grupos funcionais característicos das principais bandas identificadas.

Figura 11 – Espectro de FTIR do catalisador sintetizado



Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 2 – Bandas características do espectro FTIR conforme dados da literatura

Faixa de comprimento de onda (cm ⁻¹)	Grupos funcionais característicos	Referência
3350 - 3650	Grupamento OH	BONIFÁCIO <i>et al.</i> , 2017; DEEPTY <i>et al.</i> , 2019; SEDKY; ALI; ALGARNI, 2022
1600 - 1680	Alongamento C-C	KATAOKA, 2011
1000 - 1350	Alongamento Mn-O-OH	SARANYA; SELLADURAI, 2018
600 – 650	Grupamento ZnO	BONIFÁCIO <i>et al.</i> , 2017; SARANYA; SELLADURAI, 2018
500 – 450	Grupamento MnO	JURABLU; FARAHMANDJOU; FIROOZABADI, 2015; ZHANG <i>et al.</i> , 2011
450 – 350	Complexo Zn ²⁺ e Mn ²⁺	DEEPTY <i>et al.</i> , 2019

Fonte: Autoria própria (2022)

Ao se observar a Figura 11, primeiramente constata-se grande semelhança com espectros de FTIR para o mesmo composto em outros trabalhos da literatura (ZHANG *et al.*, 2011; SARANYA; SELLADURAI, 2018; SHAMITHA *et al.*, 2017; CAI *et al.*, 2022b). Com relação aos picos característicos da amostra, os mais evidentes são observados no intervalo entre 750 e 450 cm⁻¹, com uma banda mais forte com pico em 623 cm⁻¹ e uma banda mais fraca em 515 cm⁻¹. Nessa região do espectro, bandas fortes representam a interação entre metais e oxigênio (EL-DENGLAWAY *et al.*, 2021). Neste caso, conforme a Tabela 2, tais picos confirmam a presença das vibrações dos óxidos metálicos ZnO e MnO.

Atentando-se agora aos picos de menor intensidade, por meio dos dados apresentados na Tabela 2, constata-se uma pequena quantidade de água na amostra, sendo evidenciada pela a posição de picos característicos do grupamento OH (3552, 3402 e 3233 cm⁻¹).

A presença dos picos nos comprimentos de onda de 1637 e 1617 cm⁻¹, típicos do alongamento das vibrações C-C, pode ser atribuída a uma pequena quantidade de resíduos na amostra, oriundos do bastão de grafite que está em contato direto no interior da pilha com o material de síntese do catalisador.

Ainda observa-se a presença do alongamento Mn-O-OH no pico de 1110 cm⁻¹, que também pode ser associado com uma ligação metal-oxigênio-metal (KHALIQ

et al., 2022). Já o pequeno pico no comprimento de onda 419 cm^{-1} pode ser atribuído aos complexos Zn^{2+} e Mn^{2+} .

Em suma, os picos do espectro do catalisador analisado são típicos das vibrações de ZnMn_2O_4 , o que confirma, juntamente com a análise de DRX, o êxito da formação do composto.

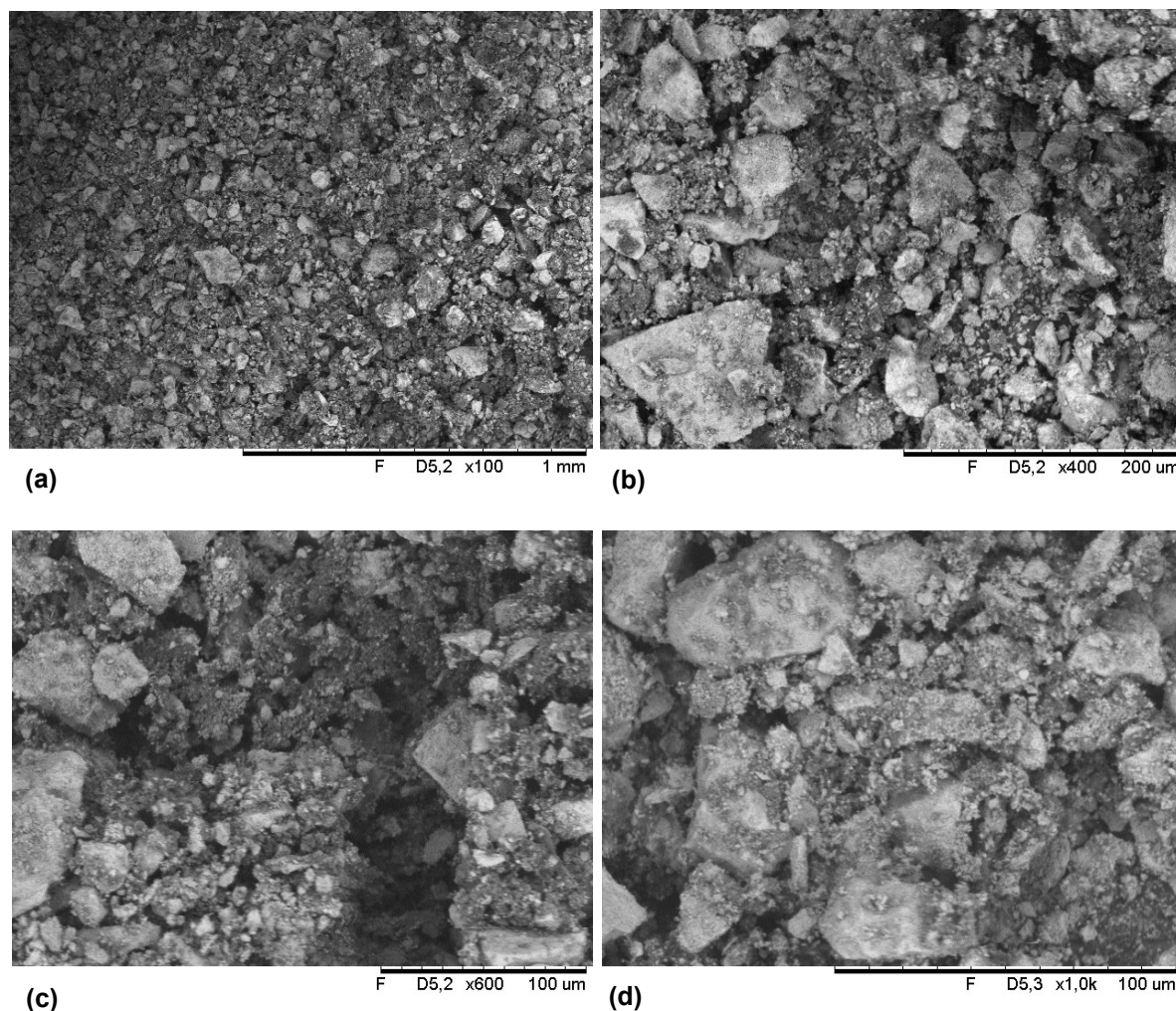
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise caracterização de MEV, relacionada ao estudo morfológico da amostra, é apresentada na Figura 12. Ao observá-la é possível constatar que o catalisador apresenta formas irregulares, com partículas de tamanhos bastante distintos, caracterizando uma estrutura heterogênea. Verifica-se também que sobre a superfície das partículas maiores há inúmeras partículas menores.

Além da morfologia heterogênea, constata-se certa porosidade na amostra, sendo observada também em outros estudos morfológicos desse mesmo composto (ZHANG *et al.*, 2017). No entanto, seriam necessárias análises de caracterização adicionais para uma investigação mais ampla dessa propriedade considerada tão importante na reação catalítica.

O composto ZnMn_2O_4 já foi sintetizado por diferente rotas e em diferentes formatos, buscando melhorar as suas propriedades oxidativas, incluindo nanobastões, estruturas esféricas, cúbicas e hexagonais (ZHAO; LI; ZHAO, 2013; ZHENG *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2017, CHEN *et al.*, 2020; LIANG *et al.*, 2021; CAI *et al.*, 2022). No entanto, neste caso não é possível ter tal controle sobre a estrutura, por se tratar de um material sintetizado através de resíduos. Em comparação com o trabalho de Neto (2015) que utilizou a mesma matéria-prima residual para síntese, observa-se grande semelhança na morfologia do material.

Figura 12 – Análise MEV para o catalisador sintetizado com aumento de (a) 100, (b) 400, (c) 600 e (d) 1000 vezes



Fonte: Autoria própria (2022)

5.2 Curva de calibração

Para que fosse possível observar o avanço da reação catalítica ao longo do tempo nos ensaios de cinética de degradação, previamente foram construídas curvas de calibração para ambos os corantes estudados. Sendo assim, foi possível conhecer a concentração de corante (C) da amostra analisada, em mg L^{-1} , por meio da sua relação com a absorbância medida (Abs). As Equações (12) e (13) representam as curvas de calibração dos corantes azul reativo 5G ($R^2 = 0,9966$) e vermelho reativo 4B ($R^2 = 0,9995$), respectivamente.

$$C = 44,627 Abs \quad (12)$$

$$C = 54,643 \text{ Abs} \quad (13)$$

5.3 Ensaio de avaliação do efeito do pH inicial da solução

Como ensaio preliminar, buscou-se avaliar a faixa de pH da solução em que o catalisador ZnMn_2O_4 é eficaz na degradação dos corantes azul reativo 5G e vermelho reativo 4B, testando os valores de pH iguais a 2, 4, 6 e 8. Os resultados foram semelhantes para ambos os corantes, onde os valores de pH 4, 6 e 8 não obtiveram degradação significativa (<10 %). No entanto, para pH 2 (Tabela 3), as porcentagens de degradação no equilíbrio atingiram valores de aproximadamente 87 % para o corante azul reativo 5G e 98 % para o vermelho reativo 4B, indicando a boa eficiência de degradação neste valor de pH.

Tabela 3 – Resultados da cinética de degradação dos corantes azul reativo 5G e vermelho reativo 4B em pH 2

Tempo (min)	Concentração (mg L ⁻¹)		Degradação (%)	
	Azul reativo 5G	Vermelho reativo 4B	Azul reativo 5G	Vermelho reativo 4B
0	94,61	110,93	0,00	0,00
5	60,21	75,08	36,36	32,32
15	44,00	52,07	53,49	53,05
30	31,15	27,27	67,08	75,42
60	21,96	7,16	76,79	93,55
90	16,56	3,72	82,50	96,65
120	15,40	3,33	83,73	97,00
150	14,41	3,17	84,76	97,14
270	11,96	2,30	87,36	97,93

Fonte: Autoria própria (2022)

Os resultados obtidos são condizentes com dados da literatura, onde o desempenho da degradação de corantes azo é significativamente enfraquecido com o aumento do pH (TANG *et al.*, 2020; SI *et al.*, 2022). Segundo Zhu *et al.* (2021b), a quebra das estruturas químicas dos corantes do tipo azo é favorecida pela adição de

ácidos orgânicos ao sistema. No entanto, o meio ácido por si só não apresentou a descoloração dos corantes estudados.

A partir disso, gerou-se a hipótese de que a combinação entre o catalisador $ZnMn_2O_4$ e o ácido podem gerar espécies ativas com poder oxidante, como Mn^{3+} , que conduzem à rápida degradação de poluentes orgânicos como os corantes. Como a maioria das águas residuais originais contendo corantes azo é alcalina ou neutra (DIHOM *et al.*, 2022), além de investigar essa suposição, em trabalhos futuros sugere-se o estudo do aprimoramento dessa condição para valores de pH dentro uma faixa mais ampla de trabalho, melhorando o processo em termos de aplicabilidade.

5.4 Dados experimentais e análise estatística

O planejamento experimental do tipo fatorial, também conhecido como delineamento do composto central rotacional (DCCR), tem como principal objetivo a otimização de sistemas, sendo amplamente utilizado em experimentos com variáveis independentes, como é o caso do pH e a dosagem de catalisador. Os resultados dos ensaios do DCCR realizado são apresentados na Tabela 4 para o azul reativo 5G e na Tabela 5 para o vermelho reativo 4B.

Tabela 4 – Resultados do DCCR 2² para a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de catálise

Ensaio	pH	Dosagem de catalisador (g L ⁻¹)	Concentração inicial (mg L ⁻¹)	Concentração final (mg L ⁻¹)	Degradação (%)
1	1,5	0,50	92,02	11,34	87,03
2	1,5	1,50	88,41	8,57	90,31
3	2,5	0,50	93,14	22,76	75,56
4	2,5	1,50	94,83	17,63	81,41
5	1,3	1,00	87,56	7,68	91,23
6	2,7	1,00	89,48	27,80	68,93
7	2,0	0,29	92,87	19,23	79,29
8	2,0	1,71	92,87	13,30	85,68
9	2,0	1,00	88,09	13,08	85,16
10	2,0	1,00	92,87	13,08	85,92
11	2,0	1,00	92,02	13,43	85,40

Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 5 – Resultados do DCCR 2² para a porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B pelo processo de catálise

Ensaio	pH	Dosagem de catalisador (g L ⁻¹) ₁	Concentração inicial (mg L ⁻¹)	Concentração final (mg L ⁻¹)	Degradação (%)
1	1,5	0,50	95,41	13,50	85,85
2	1,5	1,50	95,41	6,07	93,64
3	2,5	0,50	95,08	24,10	74,66
4	2,5	1,50	95,08	31,86	66,49
5	1,3	1,00	92,24	6,28	93,19
6	2,7	1,00	92,18	43,44	52,87
7	2,0	0,29	93,71	16,83	82,04
8	2,0	1,71	93,71	8,56	90,85
9	2,0	1,00	93,71	8,03	91,43
10	2,0	1,00	93,71	8,14	91,31
11	2,0	1,00	93,71	8,74	90,67

Fonte: Autoria própria (2022)

Os ensaios 9, 10 e 11 apresentados nas Tabelas 4 e 5, representam a triplicata do ponto central do planejamento experimental, com pH igual a 2 e dosagem de catalisador 1 g L⁻¹. A repetição deste ponto é considerada bastante eficaz na melhoria da qualidade do processo em termos de exatidão e precisão. Pois, através desses ensaios, pode-se avaliar a variação do erro experimental quando não se tem dados de repetição também para os outros pontos do DCCR (TEODOSIO, 2015). Dessa forma, pode-se constatar um bom nível de reprodutibilidade dos resultados ao se considerar um desvio padrão de 0,3885 % para o corante azul reativo 5G e 0,4086 % para o vermelho reativo 4B.

Em outra perspectiva, analisou-se os dados experimentais com enfoque à influência que as variáveis independentes causam sobre a variável dependente. Primeiramente, por meio dos resultados apresentados nas Tabelas 3 e 4, o modelo matemático do DCCR foi ajustado, seguindo-se os valores dos seus coeficientes lineares e quadráticos, conforme a Equação (3). Através do ajuste dos coeficientes, aplicou-se o teste t de *Student* ao nível de 5 % de significância, a fim de verificar quais parâmetros mostraram-se estatisticamente significativos.

Para a degradação do corante azul reativo 5G, a média e os termos lineares relativos às variáveis pH e dosagem de catalisador foram considerados significativos estatisticamente ao nível de 5 % de significância ($p < 5\%$), conforme os valores

apresentados em itálico e negrito na Tabela 6. Logo, o modelo matemático pode ser representado pela Equação (14), onde a variável de resposta R corresponde à porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G e as variáveis q_1 e q_2 aos parâmetros pH e dosagem de catalisador, respectivamente.

Tabela 6 – Efeitos para os fatores avaliados e desvio padrão correspondente para a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de catálise

Fatores	Coefficiente	Valor	Desvio padrão	$t_{\text{calculado}}$	p (%)
<i>Média</i>	<i>a₀</i>	<i>85,4933</i>	<i>1,3282</i>	<i>64,3686</i>	<i>0,00</i>
<i>pH (q₁)</i>	<i>a₁</i>	<i>-12,9770</i>	<i>1,6267</i>	<i>-7,9776</i>	<i>0,50</i>
pH (q ₁) ²	b ₁₁	-4,2656	1,9361	-2,2032	78,78
<i>Dosagem de catalisador (q₂)</i>	<i>a₂</i>	<i>4,5428</i>	<i>1,6262</i>	<i>2,7927</i>	<i>3,83</i>
Dosagem de catalisador (q ₂) ²	b ₂₂	-1,8618	1,9361	-0,9616	38,04
q ₁ x q ₂	b ₁₂	1,2853	2,3005	0,5587	60,05

Fonte: Autoria própria (2022)

$$R = 85,4933 - 12,9770 q_1 + 4,5428 q_2 \quad (14)$$

Os termos quadráticos do modelo e a interação entre os fatores não foram estatisticamente expressivos, por isso estes não têm efeito sobre o processo e não são considerados na Equação (14). É importante ressaltar que o sinal negativo dos fatores relacionados ao pH é consequência da sua relação inversa com a variável resposta do estudo, ou seja, quanto menor o pH, maior a porcentagem de degradação do corante.

As mesmas considerações foram feitas para o DCCR correspondente ao corante vermelho reativo 4B. Pelo teste t de *Student*, somente o intercepto e a variável pH, com seus termos linear e quadrático, foram estatisticamente significativos ao nível de 5 % de significância, conforme a Tabela 7. Sendo assim, a dosagem de catalisador não influenciou expressivamente na porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B do ponto de vista estatístico. O modelo matemático que descreve os resultados pode levar em consideração os termos e valores dos coeficientes apresentados na Equação (15).

Tabela 7 – Efeitos para os fatores avaliados e desvio padrão correspondente para a porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B pelo processo de catálise

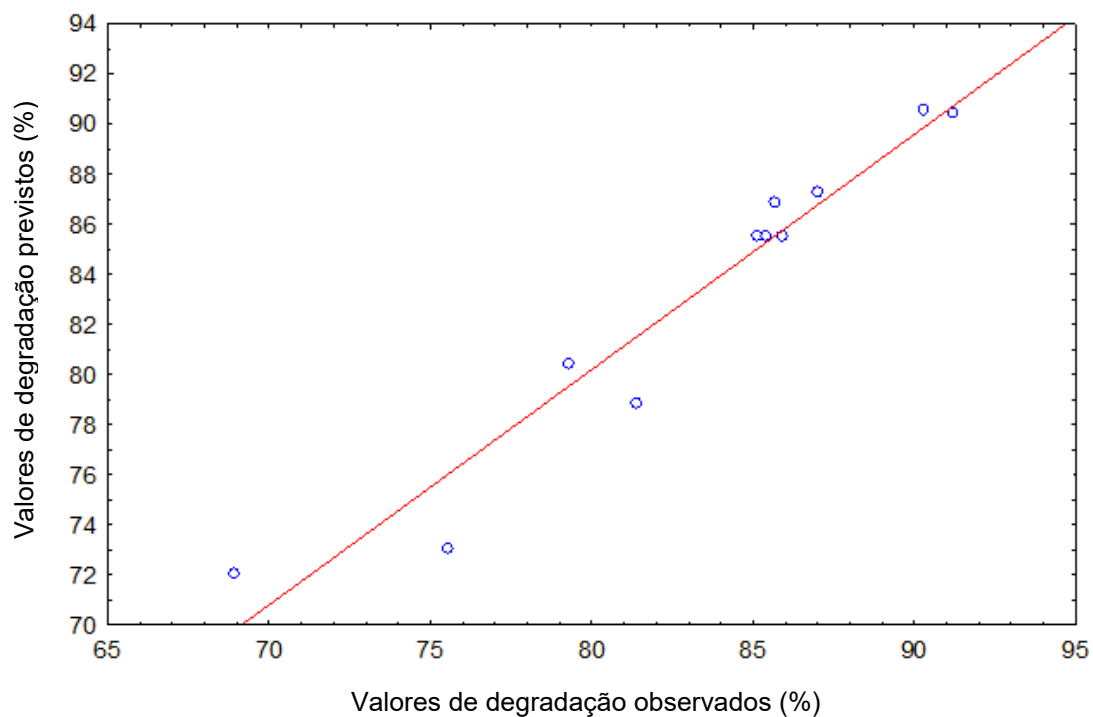
Fatores	Coefficiente	Valor	Desvio padrão	t_{calculado}	p (%)
<i>Média</i>	<i>a₀</i>	<i>91,1370</i>	<i>2,0783</i>	<i>43,8520</i>	<i>0,00</i>
<i>pH (q₁)</i>	<i>a₁</i>	<i>-23,8392</i>	<i>2,5454</i>	<i>-9,3657</i>	<i>0,02</i>
<i>pH (q₁)²</i>	<i>b₁₁</i>	<i>-17,8938</i>	<i>3,0296</i>	<i>-5,9063</i>	<i>0,20</i>
Dosagem de catalisador (q ₂)	a ₂	3,0200	2,5454	1,1865	28,87
Dosagem de catalisador (q ₂) ²	b ₂₂	-4,4818	3,0296	-1,4793	19,91
q ₁ x q ₂	b ₁₂	-7,9751	3,5997	-2,2155	7,76

Fonte: Autoria própria (2022)

$$R = 91,1370 - 23,8392 q_1 - 17,8938 q_1^2 \quad (15)$$

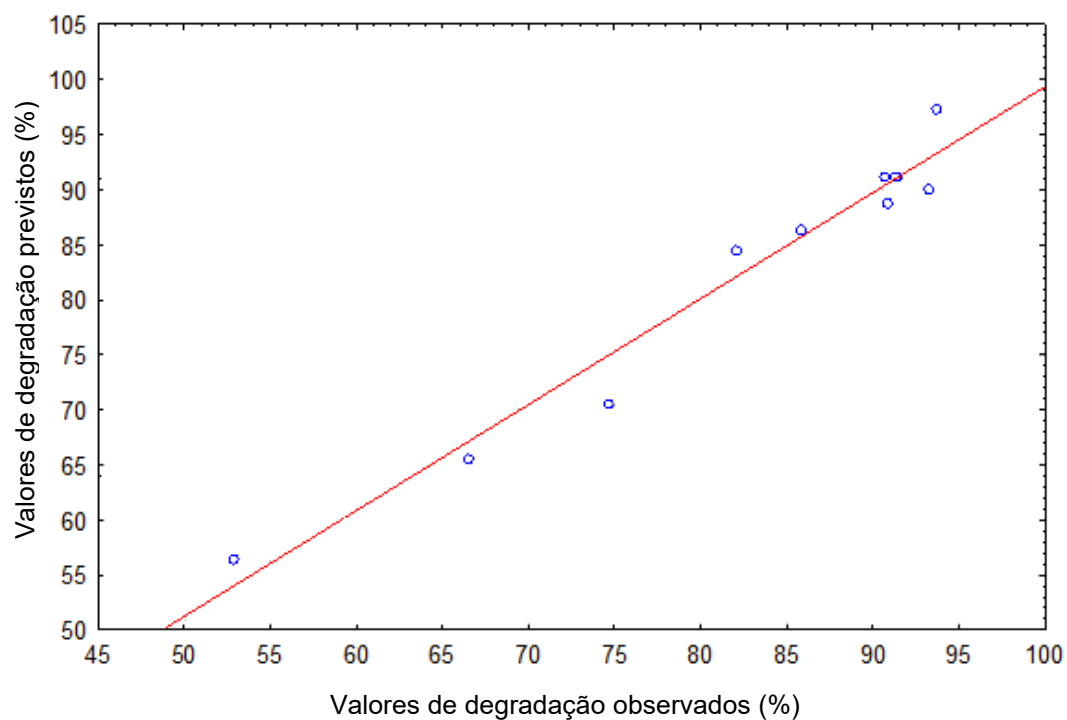
Para prosseguir nas análises dos modelos, a verificação da suposição de normalidade dos resíduos é essencial. Para isso, na Figura 13 pode-se visualizar o gráfico normal probabilístico dos resíduos do modelo para a degradação do corante azul reativo 5G, da mesma forma como na Figura 14 para o corante vermelho reativo 4B. A distribuição de resíduos apresenta a relação entre os valores observados experimentalmente e os valores previstos pelo modelo.

Figura 13 — Distribuição dos resíduos: valores observados nos experimentos versus valores previstos pelo modelo para porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 14 — Distribuição dos resíduos: valores observados nos experimentos versus valores previstos pelo modelo para porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B



Fonte: Autoria própria (2022)

Por meio da análise das Figuras 13 e 14, pode-se constatar que os valores observados aparecem em média próximos à reta identidade para ambos os modelos matemáticos propostos, com R^2 de 0,866 para o corante azul reativo 5G e R^2 de 0,901 para o corante vermelho reativo 4B. Observa-se também que os desvios dos dados experimentais apresentam tantos valores positivos quanto negativos, sendo assim distribuídos normalmente em relação ao que é previsto pelos modelos. Conseqüentemente, não se observa padrões detectáveis que possam indicar um comportamento tendencioso.

Ademais, para validar os modelos apresentados nas Equações (14) e (15) foi aplicada a análise de variância (ANOVA). Segundo esta análise, para que o modelo seja considerado válido, o fator resultante ($F_{\text{calculado}}$) deve ser maior que o fator encontrado na Tabela F de Fisher para 95 % de confiança (F_{tabelado}). As análises de variância para ambos os modelos são apresentadas na Tabela 8 para o azul reativo 5G e na Tabela 9 para o vermelho reativo 4B.

Tabela 8 – Análise de variância do modelo para porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de catálise

Fatores	Graus de liberdade	Soma dos quadrados (SQ)	Média dos quadrados (MQ)	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado} (5% de significância)	p (%)
Regressão	2	378,08	189,04	35,72	5,79	0,11
Falta de ajuste	3	32,23	10,74	2,03	5,41	22,84
Erro puro	5	26,46	5,29			
Resíduos	8	58,69	7,34			
Total	10	436,77	43,68			

Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 9 – Análise de variância do modelo para porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B pelo processo de catálise

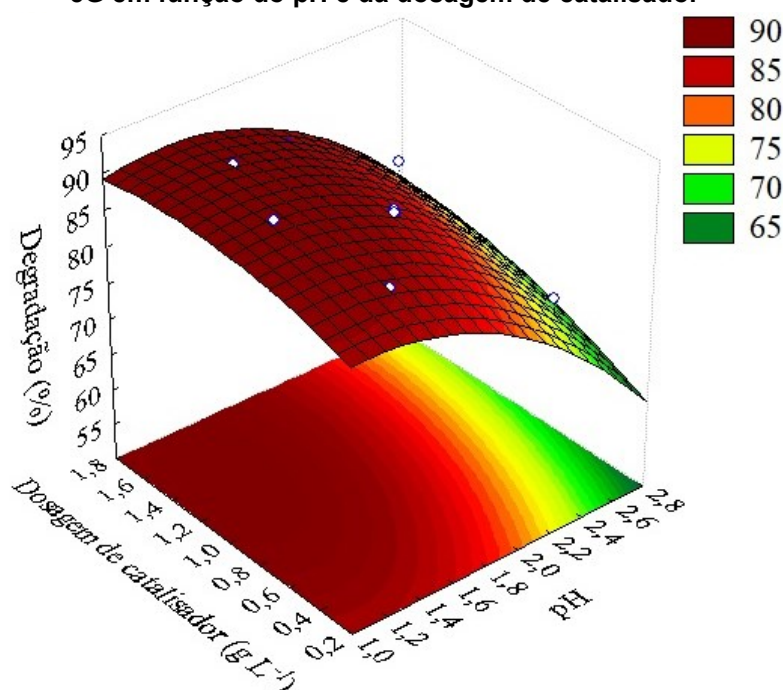
Fatores	Graus de liberdade	Soma dos quadrados (SQ)	Média dos quadrados (MQ)	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado} (5% de significância)	p (%)
Regressão	2	1588,65	794,32	61,30	5,79	0,03
Falta de ajuste	3	110,20	36,73	2,83	5,41	14,59
Erro puro	5	64,79	12,96			
Resíduos	8	174,99	21,87			
Total	10	1763,63	176,36			

Fonte: Autoria própria (2022)

Ao analisar a Tabela 8, verifica-se que o valor de $F_{\text{calculado}}$ de 35,72 é maior que o F_{tabelado} de 5,79, com um nível de significância de 5 % ($p < 5\%$), definindo o modelo como válido. Da mesma forma, com os dados apresentados na Tabela 9, o modelo de degradação do corante vermelho reativo 4B também foi validado ($F_{\text{calculado}} = 61,30$ e $F_{\text{tabelado}} = 5,79$). A validade dos modelos é reforçada tendo em vista que a falta de ajuste não foi significativa (ao nível de 5 % de significância), com o valor do $F_{\text{calculado}}$ neste caso menor que o F_{tabelado} para ambos os modelos.

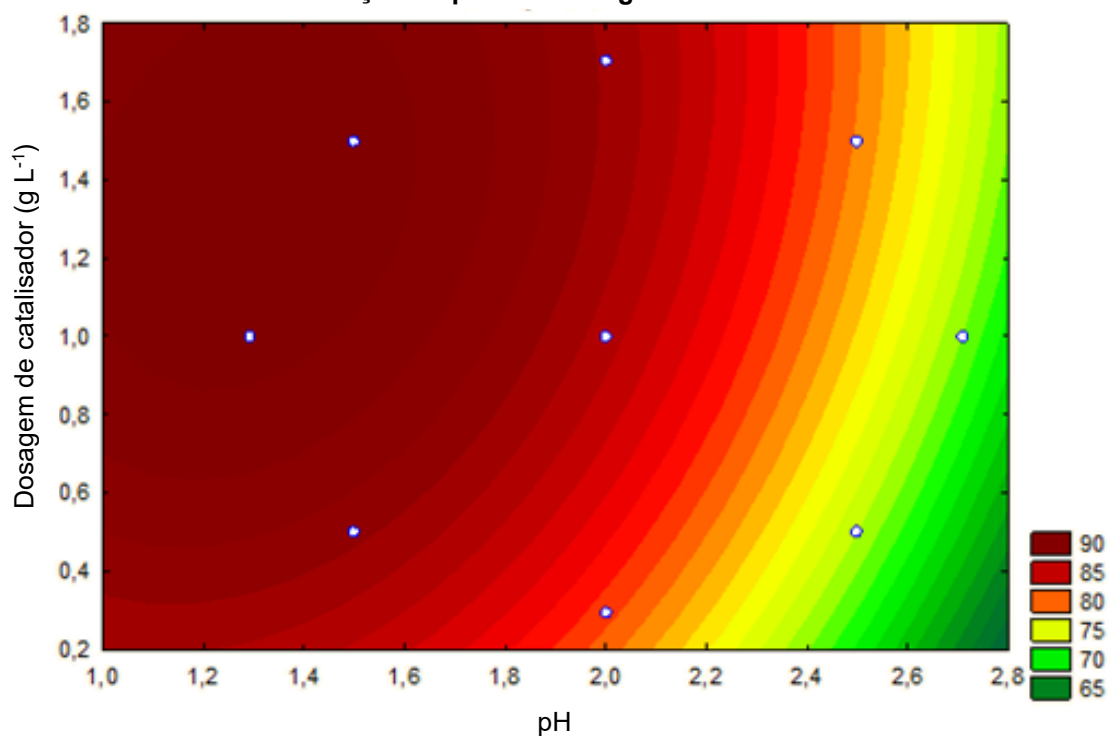
Realizou-se ainda a análise da superfície de resposta a partir dos dados obtidos no planejamento experimental, onde é possível visualizar como essa resposta (degradação de corante) é influenciada pelos dois fatores estudados (pH e dosagem de catalisador). A superfície de resposta também pode ser apresentada considerando um corte no plano dos fatores, chamado de perfil de resposta. Nas Figuras 15 e 16, pode-se observar a superfície e o perfil de resposta, respectivamente, do corante azul reativo 5G.

Figura 15 – Superfície de resposta para a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G em função do pH e da dosagem de catalisador



Fonte: Autoria própria (2022)

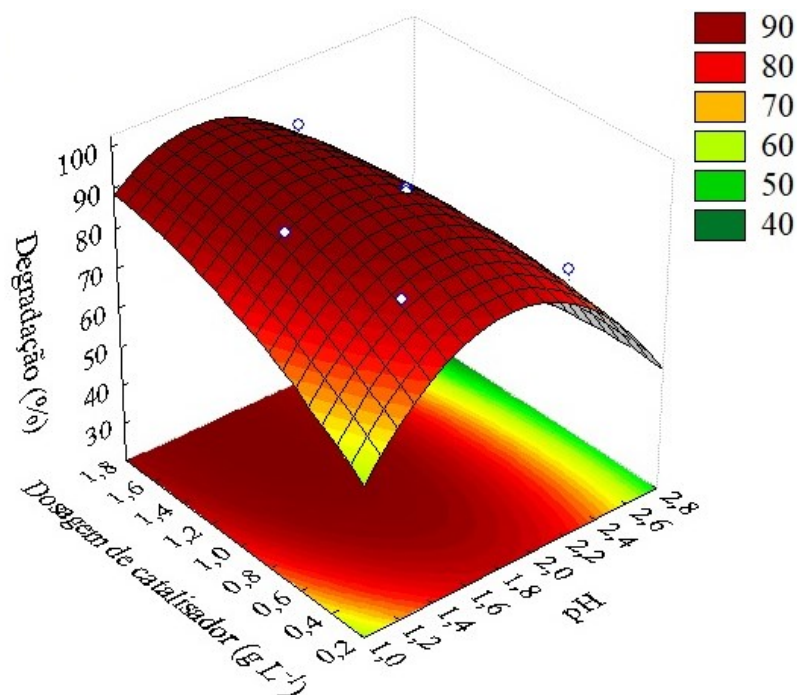
Figura 16 – Perfil de resposta para a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G em função do pH e da dosagem de catalisador



Fonte: Autoria própria (2022)

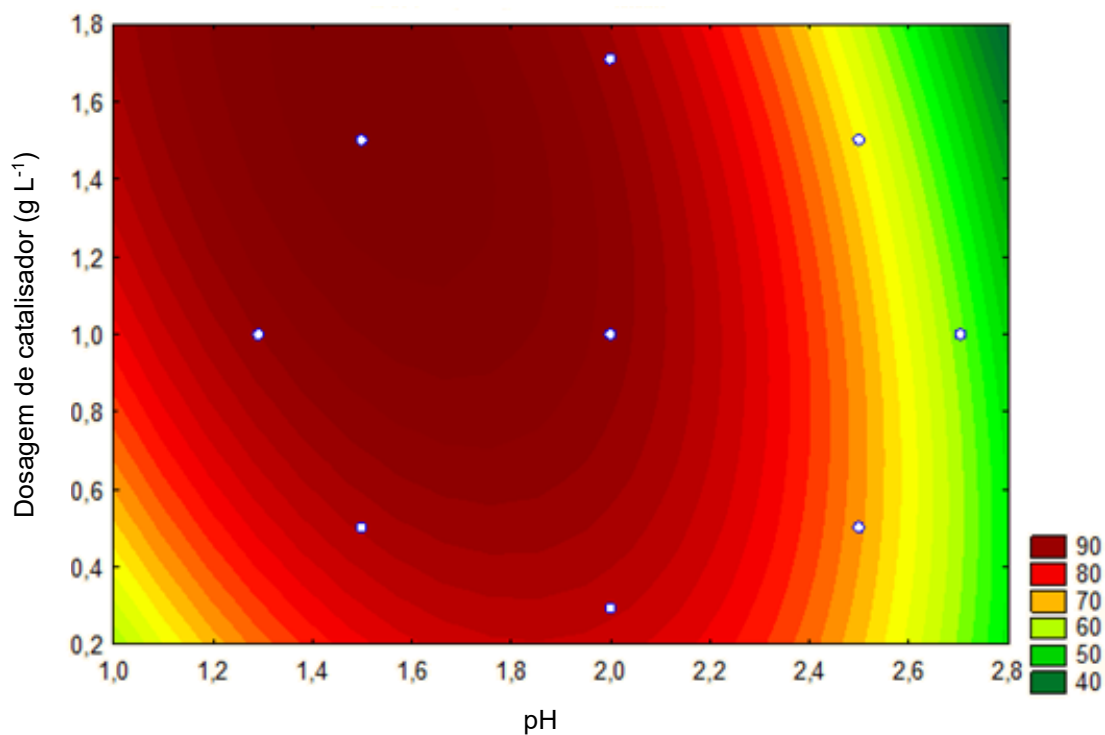
Analisando as Figuras 15 e 16, é possível observar que o pH exerce maior influência no processo em relação a dosagem de catalisador, pois com a sua variação percebe-se uma maior inclinação da superfície, assim como há mais níveis no perfil de resposta. Ademais, com dosagens de catalisador acima de $0,6 \text{ g L}^{-1}$ e pH inferior a 2, já se tem altas porcentagens de degradação do corante azul reativo 5G, superiores a 90 %. A mesma análise é feita considerando a superfície (Figura 17) e o perfil (Figura 18) de resposta para o corante vermelho reativo 4B.

Figura 17 – Superfície de resposta para a porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B em função do pH e da dosagem de catalisador



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 18 – Perfil de resposta para a porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B em função do pH e da dosagem de catalisador



Fonte: Autoria própria (2022)

No processo de degradação do corante vermelho reativo 4B, conforme as Figuras 17 e 18, observou-se porcentagens de degradação superiores a 90 % na faixa de pH entre 1,5 e 2. Para a variável dosagem de catalisador, de forma similar aos resultados obtidos para corante azul reativo 5G, a degradação do corante vermelho reativo 4B foi superior a 90 % para qualquer valor acima de 0,6 g L⁻¹. Embora essa variável não tenha sido considerada estatisticamente significativa (ao nível de 5 % de significância) para o processo de degradação do corante vermelho reativo 4B, experimentalmente percebeu-se uma menor homogeneização no meio reacional com valores muito baixos, ocasionando a diminuição da eficiência do processo.

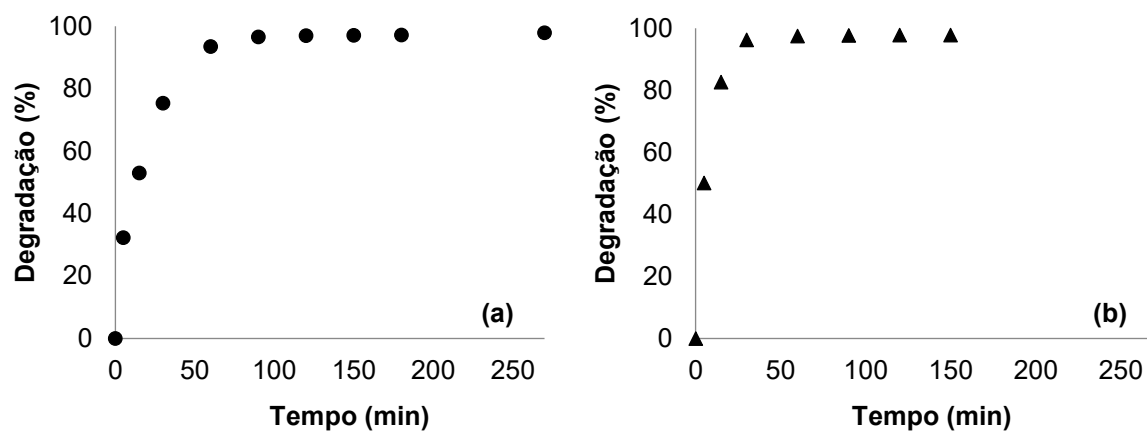
Por fim, o planejamento experimental indicou um ponto ótimo referente à combinação das variáveis independentes em estudo que maximizam a degradação do corante, dentro das faixas avaliadas. Para o corante azul reativo 5G, os valores ótimos correspondem ao pH inicial de 1,29 e a dosagem de catalisador de 1,37 g L⁻¹. Já para o corante vermelho reativo 4B, o ponto ótimo é indicado pelo valor de pH e dosagem de catalisador de 1,54 e 1,58 g L⁻¹, respectivamente. Logo, foram realizados ensaios para avaliar a cinética de degradação nas condições otimizadas para ambos os corantes, como pode ser observado na Tabela 10 e Figura 19.

Tabela 10 – Resultados da cinética de degradação dos corantes azul reativo 5G e vermelho reativo 4B no ponto ótimo indicado pelo delineamento experimental DCCR 2²

Tempo (min)	Concentração (mg L ⁻¹)		Degradação (%)	
	Azul reativo 5G	Vermelho reativo 4B	Azul reativo 5G	Vermelho reativo 4B
0	90,01	97,26	0,00	0,00
5	18,92	48,47	78,98	50,17
15	14,19	16,88	84,23	82,60
30	12,27	3,55	86,37	96,35
60	10,67	2,40	88,15	97,53
90	9,87	2,19	89,04	97,75
120	8,57	2,13	90,48	97,81
150	8,00	2,13	91,08	97,81
270	5,67	2,08	93,70	97,87

Fonte: Autoria própria (2022)

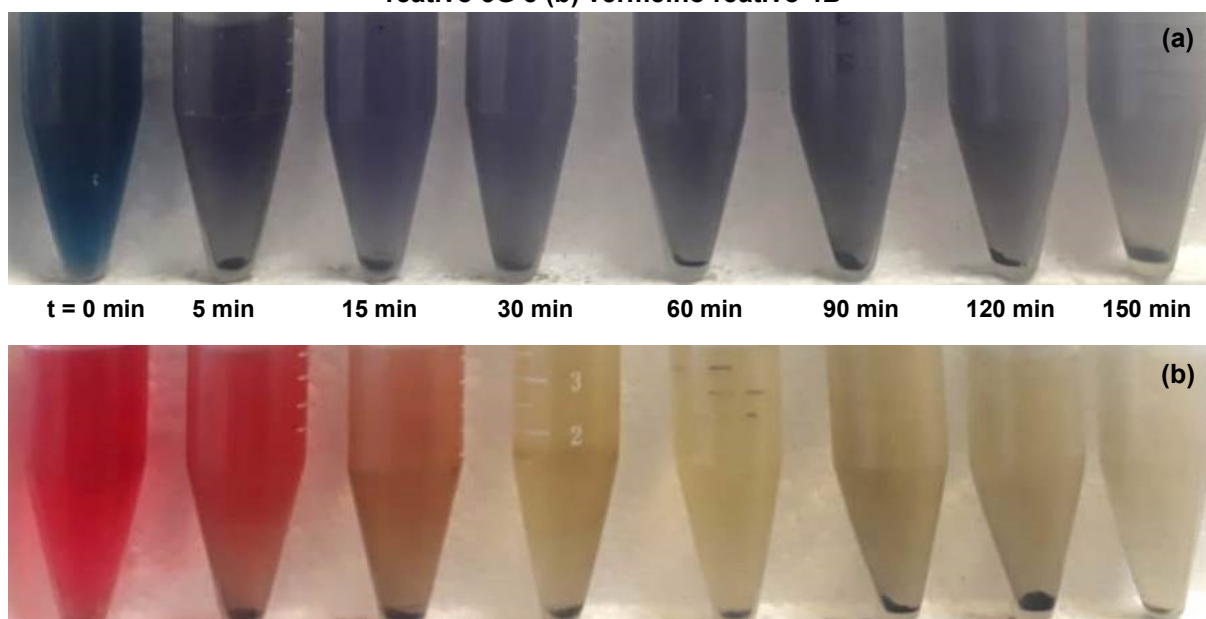
Figura 19 – Cinética de degradação catalítica do (a) corante azul reativo 5G e (b) corante vermelho reativo 4B para o ponto ótimo indicado pelo delineamento experimental DCCR 2²



Fonte: Autoria própria (2022)

Para o corante azul reativo 5G, conforme a Figura 19a, a degradação catalítica observada nas condições ótimas alcançou uma porcentagem de aproximadamente 94 %, com o equilíbrio estabelecido após 270 min de reação. De maneira semelhante, na análise cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B no ponto ótimo (Figura 19b), o equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 60 min de reação, com porcentagem de degradação de cerca de 98 %. Na Figura 20, pode-se observar a evolução do processo através da descoloração das amostras de solução de corante no decorrer do tempo.

Figura 20 – Amostras dos ensaios de cinética nas condições ótimas para o (a) corante azul reativo 5G e (b) vermelho reativo 4B



Fonte: Autoria própria (2022)

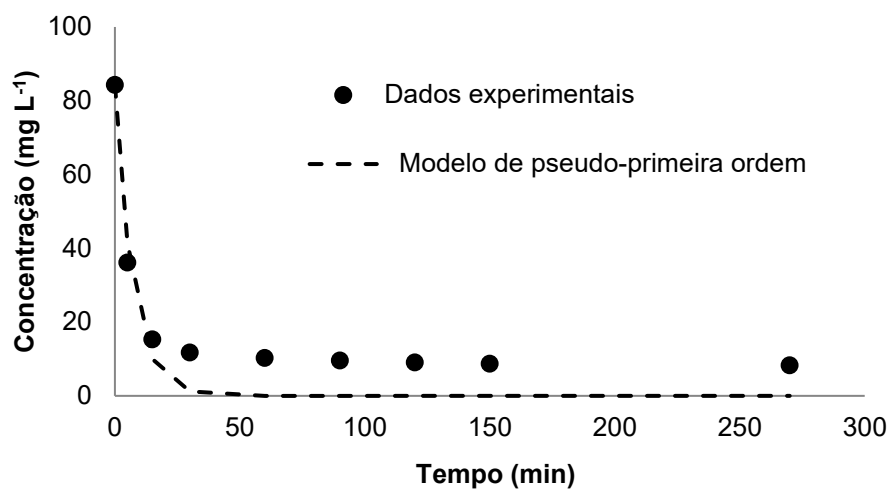
Analisando a Figura 20 percebe-se a diminuição sucessiva da coloração de ambos os corantes no intervalo de tempo de estudo. É possível notar também como a reação continua ocorrendo enquanto há a interação entre o catalisador e a solução de corante, observando a região do tubo em que as fases estão em contato. Dessa forma, se prevê que o processo só terminará quando não houver mais corante no meio para ser degradado.

5.5 Modelagem matemática

Os dados experimentais da cinética de degradação catalítica dos corantes azul reativo 5G e vermelho reativo 4B foram avaliados considerando o modelo da lei de velocidade de pseudo-primeira ordem, representado pela Equação (4), e o modelo proposto a partir do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, apresentado na Equação (7). Ambos os modelos foram derivados em termos da concentração de corante em função do tempo, conforme as Equações (5) e (10), com a posterior aplicação do método dos Mínimos Quadrados, tendo a função objetivo minimizada pelo método de Evolução Diferencial.

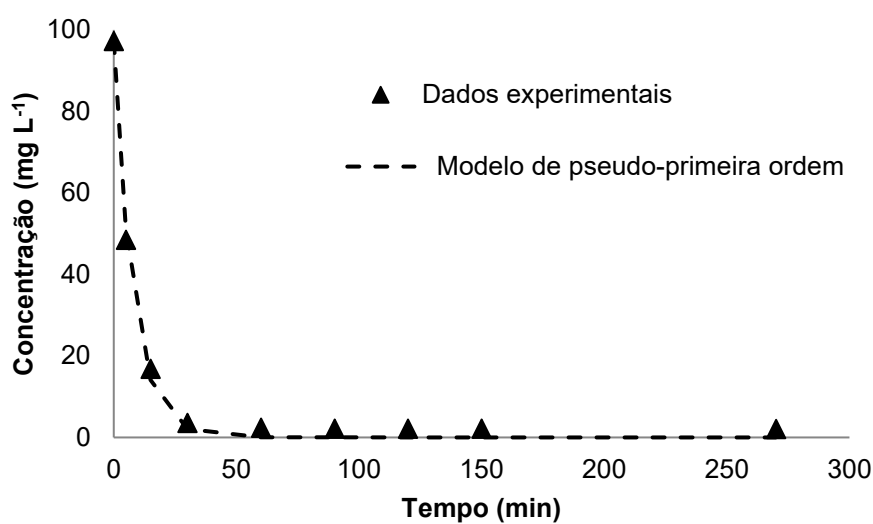
Na Figura 21, verifica-se o ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem aos dados experimentais de cinética de degradação do corante azul reativo 5G, enquanto na Figura 22 são apresentados os resultados para o corante vermelho reativo 4B. A constante cinética da lei de velocidade foi o parâmetro ajustado deste modelo, sendo apresentadas na Tabela 11 juntamente com os coeficientes de determinação R^2 .

Figura 21 – Ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem à cinética de degradação do corante azul reativo 5G



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 22 – Ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem à cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B



Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 11 – Ajuste do parâmetro do modelo da lei de velocidade de pseudo-primeira ordem

Corante	k_1 (min ⁻¹)	R^2
Azul reativo 5G	0,1423	0,9829
Vermelho reativo 4B	0,1286	0,9986

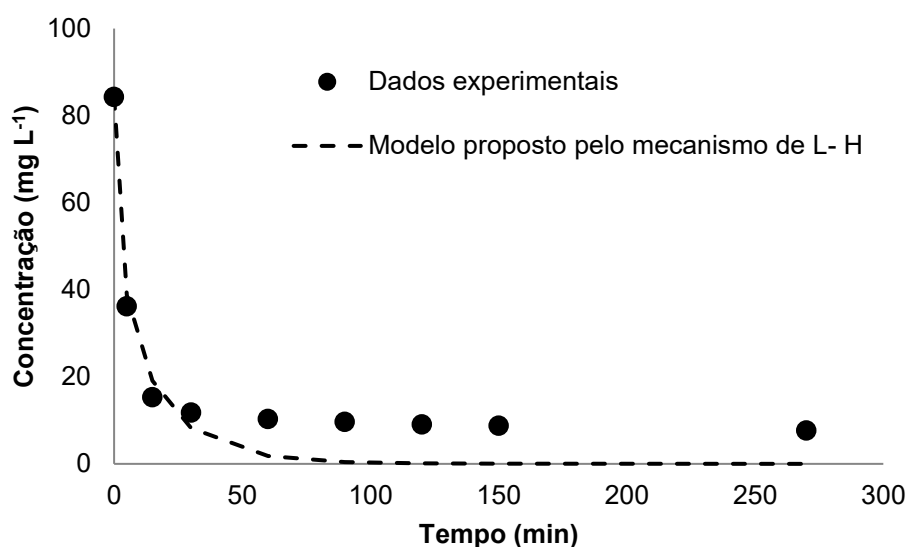
Fonte: Autoria própria (2022)

Com os dados apresentados nas Figuras 21 e 22 e na Tabela 11, observa-se que a cinética de degradação do corante azul reativo 5G é mais rápida em comparação à do corante vermelho reativo 4B, tendo uma constante cinética mais elevada e uma diminuição da concentração mais acentuada nos primeiros minutos reacionais. Apesar de apresentar uma cinética mais rápida, observa-se que a reação começa a estabilizar em concentrações de corante azul reativo 5G mais altas, podendo representar um equilíbrio químico reacional.

Para o corante vermelho reativo 4B o modelo representou melhor os dados experimentais. No entanto, supõe-se que o desvio entre os dados experimentais do corante azul reativo 5G e os previstos pelo modelo na região de estabilidade pode ter ocorrido pelo método de otimização empregado cair em uma solução de mínimo local. Ainda assim, para ambos os corantes o modelo apresentou um bom ajuste, com valor de R^2 superior a 0,98.

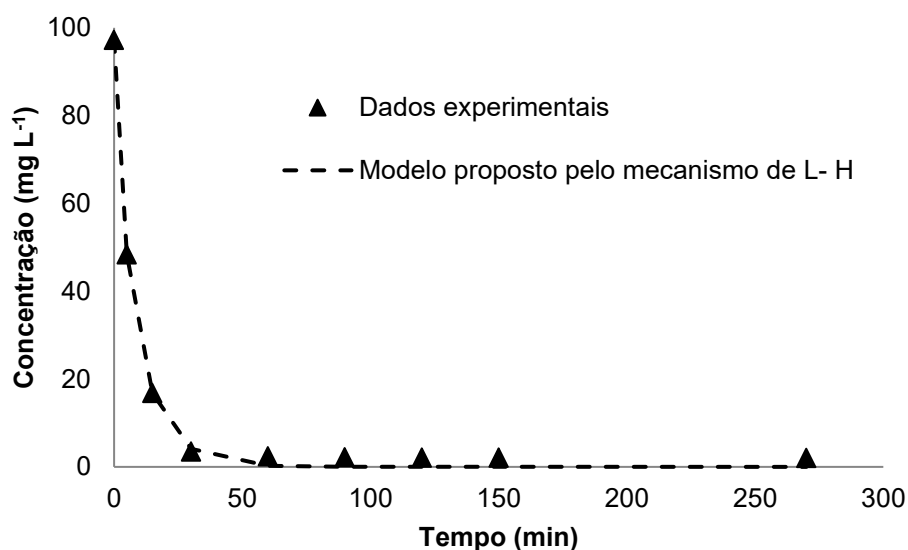
Ainda ajustou-se o modelo da lei de velocidade que foi proposto a partir do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) aos dados cinéticos de degradação dos corantes estudados. Na Figura 23, este ajuste é apresentado para o corante azul reativo 5G e na Figura 24 para o corante vermelho reativo 4B. Os ajustes dos dois parâmetros k_{LH} e K_{LH} do modelo podem ser observados na Tabela 12, assim como os valores de R^2 das curvas.

Figura 23 – Ajuste do modelo proposto à cinética de degradação do corante azul reativo 5G



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 24 – Ajuste do modelo proposto à cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B



Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 12 – Ajuste dos parâmetros do modelo da lei de velocidade proposta pelo mecanismo de L-H

Corante	k_{LH} (min ⁻¹)	K_{LH} (L mg ⁻¹)	R^2
Azul reativo 5G	0,0476	- 0,0118	0,9204
Vermelho reativo 4B	0,0901	- 0,0050	0,9974

Fonte: Autoria própria (2022)

Ao analisar os resultados apresentados nas Figuras 23 e 24, verifica-se um comportamento semelhante entre ambos os modelos estudados. As constantes ajustadas do modelo proposto são resultantes da união de outras constantes, conforme as Equações (8) e (9). Portanto, o valor negativo do parâmetro K_{LH} demonstra que a constante de equilíbrio de adsorção do produto (K_P) é maior que a constante de equilíbrio de adsorção do corante (K_C).

Conforme os valores de R^2 apresentados na Tabela 12, o modelo proposto se ajustou melhor aos dados cinéticos da degradação do corante vermelho reativo 4B. Também há um bom ajuste aos dados do corante azul reativo 5G, observando-se novamente a possibilidade do método de otimização estar apresentando uma solução mínima local da função analisada.

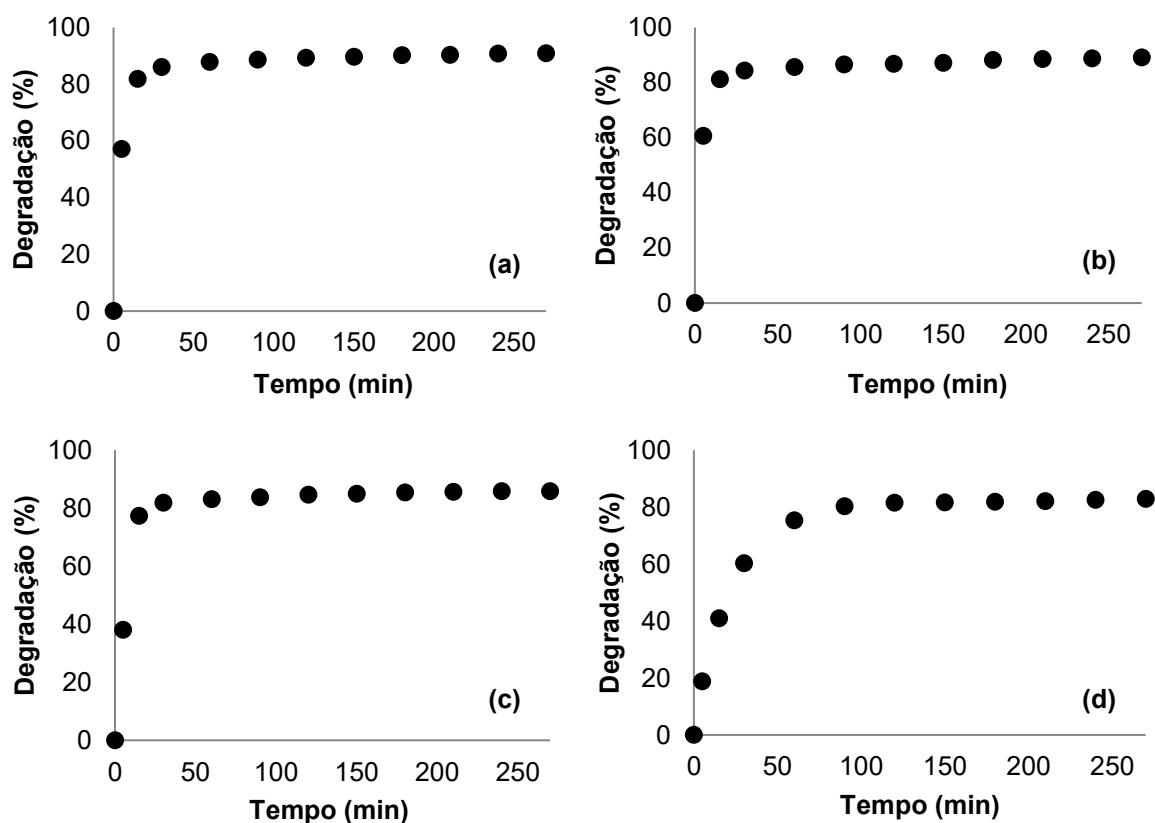
Apesar do modelo de pseudo-primeira ordem também ter descrito de maneira satisfatória os dados experimentais, o modelo proposto a partir do mecanismo de

Langmuir-Hinshelwood apresenta justamente a vantagem de ser oriundo de teorias embasadas nas etapas da catálise, descrevendo o processo de maneira mais ampla. Ainda seria possível trabalhar na sua melhoria adicionando os efeitos das transferências de massa externa e interna, que também são relevantes ao processo catalítico.

5.6 Reutilização do catalisador

O catalisador $ZnMn_2O_4$ sintetizado foi reutilizado por 15 ciclos de degradação catalítica do corante azul reativo 5G e vermelho reativo 4B. Para isso, foram mantidas as mesmas condições operacionais e avaliou-se individualmente cada corante. Os resultados dessa análise são demonstrados na Figura 25 para o corante azul reativo 5G e na Figura 26 para o vermelho reativo 4B, onde são apresentadas as cinéticas de degradação do 1º, 5º, 10º e 15º ciclo.

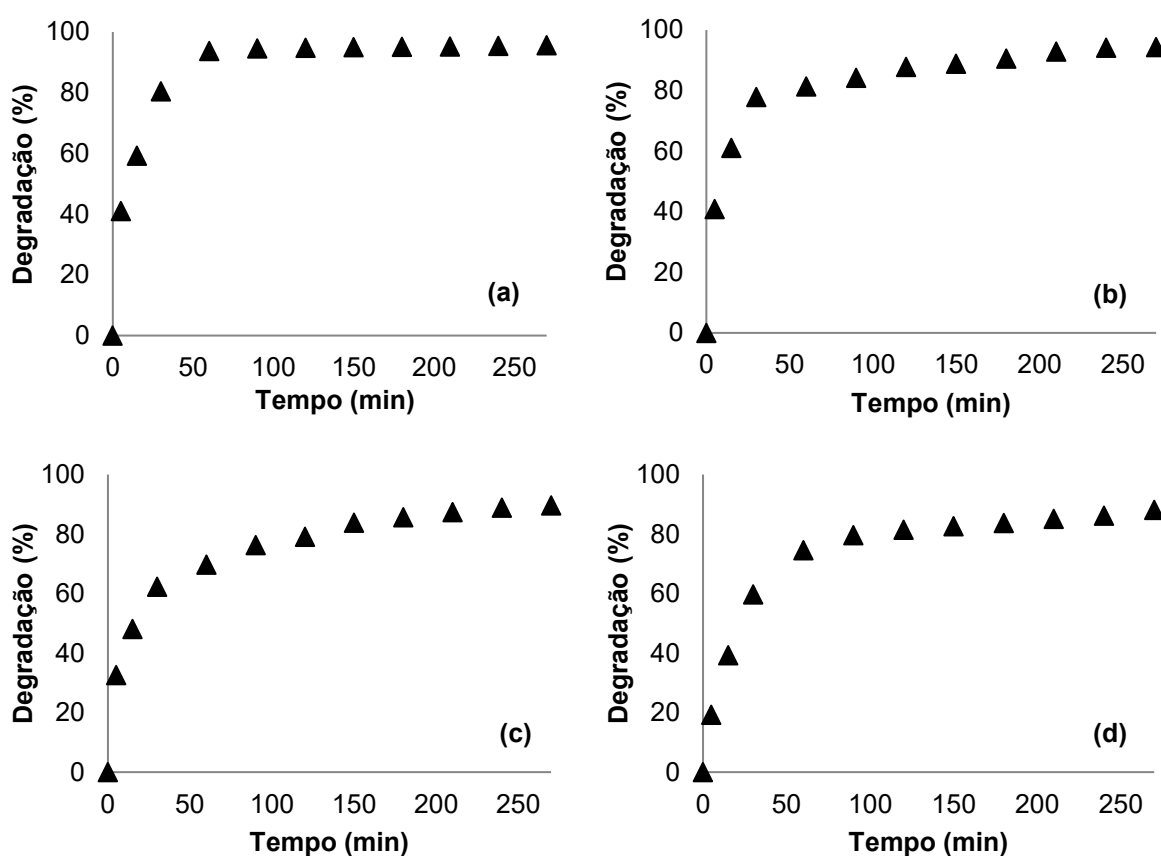
Figura 25 – Cinética de degradação catalítica do corante azul reativo 5G no (a) 1º, (b) 5º, (c) 10º e (d) 15º ciclo



Fonte: Autoria própria (2022)

Ao se analisar os dados experimentais obtidos nos 15 ciclos de degradação do corante azul reativo 5G, percebe-se que os primeiros 10 ciclos apresentam o mesmo comportamento cinético. Conforme a Figura 25a, 25b e 25c, o equilíbrio é alcançado rapidamente após 15 minutos de reação, com porcentagens de degradação entre 91 e 87 %. Todavia, nos próximos ciclos percebeu-se uma diminuição da cinética nos primeiros minutos reacionais, chegando-se ao equilíbrio após 60 minutos e degradando aproximadamente 83 % do corante no tempo analisado, como pode ser observado na Figura 25d.

Figura 26 – Cinética de degradação catalítica do corante vermelho reativo 4B no (a) 1º, (b) 5º, (c) 10º e (d) 15º ciclo



Fonte: Autoria própria (2022)

A cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B ao longo dos 15 ciclos comportou-se de maneira semelhante, como pode ser observado na Figura 26. Nos primeiros ciclos reacionais, alcançou-se o equilíbrio após 30 minutos de reação, com altas porcentagens de degradação entre 96 e 94 % (Figura 26a). Da mesma forma como foi observado para o corante azul reativo 5G, após o 5º ciclo percebe-se

uma cinética mais lenta, com o equilíbrio sendo alcançado após 60 minutos e com porcentagens de degradação entre 92 e 88 % (Figura 26b,c,d).

Uma hipótese que pode justificar tal diminuição da cinética de degradação catalítica é que a massa perdida na recuperação do catalisador diz respeito às suas partículas de menor granulometria. Assim sendo, a proporção de área por massa de catalisador diminuiria e, conseqüentemente, há o decréscimo da velocidade de reação. Para validar essa possibilidade, seria necessário avaliar a granulometria inicial do catalisador e após a sua reutilização.

Entretanto, após 15 ciclos reacionais, o catalisador $ZnMn_2O_4$ apresentou uma redução de 8,82 % da sua eficiência inicial para os ensaios de degradação do corante azul reativo 5G e 7,91 % para o corante vermelho reativo 4B. Estes resultados evidenciam um bom potencial de reuso desse catalisador, além de sustentar o pressuposto de que se trata de um processo catalítico de degradação dos corantes.

Em trabalhos futuros, ainda é possível testar o catalisador em mais ciclos de degradação, a fim de constatar até em quantos ciclos ele pode ser reutilizado antes de alcançar a sua desativação catalítica. Também pode-se estipular uma diminuição máxima da sua eficiência e trabalhar em maneiras de regenerá-lo. Além disso, em decorrência do potencial catalítico desse material, há a possibilidade de testá-lo em sistemas contínuos de tratamento.

5.7 Análise econômica

5.7.1 Custo de produção do catalisador

Na estimativa do custo da síntese do catalisador $ZnMn_2O_4$ considerou-se os gastos com reagentes e o consumo de energia dos equipamentos utilizados em escala laboratorial. É importante ressaltar que a matéria-prima é oriunda de um resíduo e, sendo assim, não é considerada nessa análise. O gasto energético dos equipamentos foi calculado em um simulador de consumo de energia da Companhia Paranaense de Energia (COPEL, 2022). No Quadro 2, são apresentados os custos estimados para a produção de 1 kg de catalisador, que necessitaria de 140 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 P.A Anidrol 98 %), com equipamentos consumindo cerca de 40 kWh de energia.

Quadro 2 – Estimativa dos custos de produção do catalisador ZnMn₂O₄

Etapa	Reagente/Equipamento	Custo (R\$)
Lavagem ácida	Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄ 98%)	28,00
Filtração a vácuo	Bomba a vácuo	38,25
Secagem	Estufa	
Calcinação	Forno mufla	
Total		66,25

Fonte: Autoria própria (2022)

O custo da produção do catalisador apresentado no Quadro 2 é uma estimativa, podendo sofrer variações. É importante ressaltar que não foram considerados os custos com mão de obra da produção do catalisador e que não foi possível determinar o preço comercial para comparações.

Todavia, constata-se que o valor é relativamente baixo, o que evidencia o potencial econômico da metodologia de síntese do catalisador apresentada. Para uma produção economicamente viável em grande escala, sugere-se estudos adicionais focados na minimização desse parâmetro, principalmente voltados a formas de desmantelamento não manuais.

5.7.2 Rendimento

A pasta eletrolítica das pilhas zinco-carbono constitui em média 40 % do peso total da pilha, apresentando a maior proporção mássica em relação aos outros componentes, conforme a Tabela 13. Esse material de interesse passa pelos processos de lavagem ácida, filtração a vácuo, secagem e calcinação para se tornar o catalisador ZnMn₂O₄. Ao final destas etapas de síntese, perde-se aproximadamente 30 % do material catalítico, em média, principalmente no processo de filtração a vácuo. Para diminuir tal perda, pode-se trabalhar com a filtração a vácuo com o uso de membrana, que retém menos material que o papel filtro comum que foi utilizado.

Tabela 13 – Proporção mássica média das partes das pilhas zinco-carbono desmanteladas

Componente da pilha	Quantidade mássica (%)
Pasta eletrolítica	39,32
Invólucro metálico externo	20,02
Invólucro de zinco	18,47
Camada de papelão	7,55
Bastão de grafite	6,49
Resíduos plásticos	6,28
Perdas no desmantelamento	1,87

Fonte: A autoria própria (2022)

Considerando todos os testes de degradação catalítica realizados neste estudo, foram necessárias 6 pilhas zinco-carbono exauridas. Essa quantidade pode ser extrapolada para a produção de 1 kg de catalisador, que necessitaria de 210 pilhas. Tais valores conferem um bom rendimento ao processo de recuperação e síntese do catalisador através de pilhas zinco-carbono e, somando-se ao grande volume desses resíduos sólidos descartados, evidenciam a viabilidade operacional da sua aplicação.

6 CONCLUSÃO

Através das análises de caracterização realizadas, confirmou-se a síntese do composto $ZnMn_2O_4$ de pilhas zinco-carbono exauridas, com a indicação de uma estrutura heterogênea e porosa. Este material mostrou-se eficiente como acelerador da reação de degradação dos corantes azul reativo 5G e vermelho reativo 4B, com melhor desempenho em um meio reacional ácido, com valores de pH inferiores a 2. Dessa forma, em trabalhos futuros sugere-se estudar formas de trabalho com este material em meio neutro, aumentando a sua viabilidade operacional.

A partir do planejamento experimental DCCR 2², observou-se que o pH é a variável estudada que mais afeta o processo de catálise. O DCCR ainda indicou as condições experimentais que maximizam a degradação dos corantes como sendo o pH igual a 1,29 e dosagem de catalisador de $1,37 \text{ g L}^{-1}$ para o azul reativo 5G, assim como os valores de 1,54 e $1,58 \text{ g L}^{-1}$ para o vermelho reativo 4B. Os resultados da cinética de degradação catalítica com tais condições indicaram uma porcentagem de degradação de aproximadamente 94 % para o corante azul reativo 5G e 98 % para o corante vermelho reativo 4B, com concentração inicial de 100 mg L^{-1} .

Na modelagem matemática da cinética da catálise, tanto o modelo de pseudo-primeira ordem quanto o modelo proposto a partir do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood demonstraram bom ajuste aos dados experimentais ($R^2 > 0,9$). No entanto, o segundo modelo apresenta como vantagem um maior embasamento teórico considerando as etapas do processo de catálise.

Em relação aos testes de reutilização, uma característica vital para o uso para fins comerciais, o catalisador $ZnMn_2O_4$ foi efetivo na degradação dos corantes estudados por 15 ciclos reacionais, com perda de eficiência inferiores a 10 %. Sendo assim, sugere-se testá-lo em mais ciclos de degradação e trabalhar na sua regeneração. Além disso, por tal potencialidade, pode-se avaliar a possibilidade de implementação de um reator em sistema de operação contínuo.

O catalisador também foi analisado em termos de custo e rendimento, a fim de avaliar o potencial econômico da sua recuperação e síntese. Os resultados demonstraram um baixo custo de produção, considerando os gastos energéticos e com reagentes. Ademais, a matéria-prima do catalisador corresponde a maior parte em termos mássicos da pilha zinco-carbono, conferindo um bom rendimento a esta metodologia de síntese de $ZnMn_2O_4$.

Por fim, se dá ênfase ao desenvolvimento de uma estratégia de gerenciamento de resíduos com benefícios duplos, unindo a recuperação e utilização de metais provenientes de pilhas zinco-carbono com a sua aplicação no tratamento de efluentes líquidos com corantes têxteis. Esse ciclo pode representar uma alternativa de gestão com potencialidades ambientais, operacionais e econômicas.

REFERÊNCIAS

- AKRAM, N. *et al.* Enhanced synergistic catalysis of novel Ag₂O/CuO nanosheets under light illumination for the photodecomposition of three dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 104824, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104824>.
- ALCARAZ, L. *et al.* New photocatalytic materials obtained from the recycling of alkaline and Zn/C spent batteries. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, ed. 3, p. 2809-2818, 2019.
- ANANDH, G. *et al.* Reuse assessment of WEEE: Systematic review of emerging themes and research directions. **Journal of Environmental Management**, v. 287, 112335, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112335>.
- ANDERSEN, S. L. F. **Aplicação de óxidos de ferro produzidos a partir da drenagem ácida de mina na combustão catalítica de compostos orgânicos voláteis**. 2011. 144p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.
- AO, X. *et al.* Peracetic acid-based advanced oxidation processes for decontamination and disinfection of water: A review. **Water Research**, v. 188, 116479, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116479>.
- ARAUJO, M. E. S. *et al.* Eletroquímica. **Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação**, v. 7, n. 10, p. 1478-1483, 2021.
- ARAUJO, R. L. **Evolução Diferencial para Problemas de Otimização com Restrições Lineares**, 2016. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2016.
- ARTIFON, W. *et al.* Dyestuffs from textile industry wastewaters: Trends and gaps in the use of biofloculants. **Process Biochemistry**, v. 111, p. 181-190, 2021.
- ARYA, S. *et al.* Evaluation of soil contamination due to crude E-waste recycling activities in the capital city of India. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 152, p. 641-653, 2021.
- BASHIR, A. *et al.* Catalytic propensity of biochar decorated with core-shell nZVI@Fe₃O₄: A sustainable photo-Fenton catalysis of methylene blue dye and reduction of 4-nitrophenol. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, 107401, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107401>.
- BEZERRA, K. C. H. *et al.* Reuse of water from real reactive monochromic and trichromic wastewater for new cotton dyes after efficient treatment using H₂O₂ catalyzed by UV light. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 105731, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105731>.

BHARDWAJ, D.; BHARADVAJA, N. Phycoremediation of effluents containing dyes and its prospects for value-added products: A review of opportunities. **Journal of Water Process Engineering**, v. 41, 102080, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102080>.

BONIFÁCIO, M. A. R. et al. Nanoparticles of ZnO doped with Mn: Structural and morphological characteristics. **Materials Research**, v. 20, 2017.
<http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0765>.

BRASIL. **Lei 12.305/2010. Lei 12.305/2010 - Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS**, p. 21, 2010.

BRISNA, J.; SINAGRA, E.; BLUNDELL, R. Heavy metals pollution in the environment and their toxicological effects on humans. **Heliyon**, v. 6, e04691, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>.

CAI, K. *et al.* Sol-gel synthesis of nano block-like $ZnMn_2O_4$ using citric acid complexing agent and electrochemical performance as anode for lithium-ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 909, 164882, 2022a.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164882>.

CAI, K. *et al.* Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis and improved electrochemical performance of micro rhombus $ZnMn_2O_4$ anodes for Li-ion batteries. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 912, 116237, 2022b.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116237>.

CALIN, L. *et al.* A corona-electrostatic technology for zinc and brass recovery from the coarse fraction of the recycling process of spent alkaline and zinc-carbon batteries. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, 123477, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123477>.

CELIK, S. *et al.* Microbial cells immobilized on natural biomatrix as a new potential ecofriendly biosorbent for the biotreatment of reactive dye contamination. **Journal of Water Process Engineering**, v. 39, 101731, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101731>.

CHEN, C. *et al.* Preparation of C, Sn modified $ZnMn_2O_4$ porous microsphere and its electrochemical performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 889, 161654, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161654>.

CHEN, Y. *et al.* Biomass-mediated synthesis of carbon-supported $ZnMn_2O_4$ nanoparticles as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. **Colloids and Surfaces A**, v. 600, 124941, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124941>.

CHUNG, K. Azo dyes and human health: a review. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 34, p. 233-261, 2016.

COMPANHIA PARANAENSE DE ENERGIA – COPEL. **Meu Simulador de Consumo**. Disponível em: <https://www.copel.com/scnweb/simulador/inicio.jsf>. Acesso em: 05 de mai. de 2022.

CORTINOVIS, G. F. **Desenvolvimento da obtenção do etanoato de 2-butoxietila a partir de etanoato de 2-etoxietila e 2-butoxietanol**. 2013. 126 p. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

COSTA, M. C. S. **Uma convergência entre a história da ciência e ensino de química: o caso da pilha de Daniell**. 2021. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

CRESPÃO, L. M. P. **Biossorção do corante têxtil vermelho 4B utilizando resíduos agroindustriais após colonização fúngica**. 2017. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2017.

DEEPTY, M. *et al.* XRD, EDX, FTIR and ESR spectroscopic studies of co-precipitated Mn-substituted Zn-ferrite nanoparticles. **Ceramics International**, v. 45, p. 8037-8044, 2019.

DIHOM, H. R. *et al.* Photocatalytic degradation of disperse azo dyes in textile wastewater using green zinc oxide nanoparticles synthesized in plant extract: A critical review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, 102705, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102705>.

DURRANT, J. **Nanostructured Photocatalysts from Materials to Applications in Solar Fuels and Environmental Remediation**. 1. ed. Amsterdam, Oxford: Elsevier, 2020. ISBN 978-0-12-817836-2.

EBIN, B. *et al.* Effect of gas flow rate on zinc recovery rate and particle properties by pyrolysis of alkaline and zinc-carbon battery waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 121, p. 333-341, 2016.

EL-DENGLAWAY, A. *et al.* Rapid response in recovery time, humidity sensing behavior and magnetic properties of rare earth (Dy & Ho) doped Mn-Zn ceramics. **Ceramics International**, v. 47, n. 20, p. 28614-28622, 2021.

EUROPEN PORTABLE BATTERY ASSOCIATION (EPBA). **The collection of waste portable batteries in Europe in view of the achievability of the collection targets set by Batteries Directive 2006/66/EC**, 2020. Disponível em: <https://www.epbaeurope.net/>. Acesso em: 31 de out. de 2021.

FARDOOD, S. T.; MORADNIA, F.; RAMAZINI, A. Green synthesis and characterization of ZnMn₂O₄ nanoparticles for photocatalytic degradation of Congo red dye and kinetic study. **Micro & Nano Letters**, v. 14, p. 986-991, 2019.

FENG, T. *et al.* Microemulsion synthesis of ZnMn₂O₄/Mn₃O₄ sub-microrods for Li-ion batteries and their conversion reaction mechanism. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 31, p. 265-276, 2021.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015. 853 p. ISBN 978-85-216-1716-7.

FORTI, V. *et al.* **The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential**. United Nations University (UNU)/United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) – co-hosted SCYCLE Programme, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), 2020.

FRANCO, C. R.; SILVA, J. O.; FARIAS, R. F. Adsorção de corantes em solução aquosa com montmorilonita. **Química dos Materiais**, v. 4, p. 23-28, 2014.

GHERBI, R.; BENAMIRA, M.; BESSEKHOUD, Y. Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties of Mg- doped ZnMn₂O₄. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 851, 156797, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156797>.

GESTORA PARA RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS NACIONAL – GREEN ELETRON. **Resíduos Eletrônicos no Brasil – 2021**. 2021a. Disponível em: <https://www.greeneletron.org.br/pesquisa>. Acesso em: 30 de out. de 2021.

GESTORA PARA RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS NACIONAL – GREEN ELETRON. **Saiba a diferença entre pilhas comuns, alcalinas e recarregáveis**. 2021b. Disponível em: <https://greeneletron.org.br/blog/saiba-a-diferenca-entre-pilhas-comuns-alcaldas-e-recarregaveis/>. Acesso em: 30 de out. de 2021.

GUAN, J. *et al.* Highly efficient piezo-catalysis of the heat-treated cellulose nanocrystal for dye decomposition driven by ultrasonic vibration. **Separation and Purification Technology**, v. 286, 120450, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120450>.

HAQUE, M. S.; NAHAR, N.; SAYEM, S. M. Industrial water management and sustainability: Development of SIWP tool for textile industries of Bangladesh. **Water Resources and Industry**, v. 25, 100145, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2021.100145>.

HASSAN, K.; FARZANA, R.; SAHAJWALLA, V. In-situ fabrication of ZnO thin film electrode using spent Zn-C battery and its electrochemical performance for supercapacitance. **SN Applied Sciences**, v. 302, 2019. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0302-1>.

HASSAN, K. *et al.* Microrecycled zinc oxide nanoparticles (ZnO NP) recovered from spent Zn-C batteries for VOC detection using ZnO sensor. **Analytica Chimica Acta**, v. 1165, 338563, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338563>.

HASSAN, M. M.; CARR, C. M. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. **Chemosphere**, v. 209, p. 201-219, 2018.

HELENE, O. **Método dos Mínimos Quadrados**. 1 ed. São Paulo: Livraria da Física, 2006. 102 p. ISBN 978-85-883-2554-8.

HOANG, H. G. *et al.* Human health risk simulation and assessment of heavy metal contamination in a river affected by industrial activities. **Environmental Pollution**, v. 285, 117414, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117414>.

ISLAM, M. T. *et al.* A global review of consumer behavior towards e-waste and implications for the circular economy. **Journal of Cleaner Production**, v. 316, 128297, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128297>.

JOO, J.; KWON, E. E.; LEE, J. Achievements in pyrolysis process in E-waste management sector. **Environmental Pollution**, v. 287, 117621, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117621>.

JURABLU, S.; FARAHMANDJOU, M.; FIROOZABADI, T. P. Sol-gel synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles: Study of structural and optical properties. **Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran**, v. 26, n. 3, p. 281-285, 2015.

KAKAEI, K.; ESRAFILI, M. D.; EHSANI, A. **Interface Science and Techonology**, v. 27, p. 1-445, London: Elsevier, 2019. ISBN 978-0-12-814523-4.

KALAIARASAN, S. *et al.* The degradation profile of high molecular weight textile reactive dyes: A daylight induced photocatalytic activity of ZnO/carbon quantum dot photocatalyst. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 15, 100423, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100423>.

KALIYAVARADHAN, S. K. *et al.* Effective utilization of e-waste plastics and glasses in construction products: A review and future research directions. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 176, 105936, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105936>.

KANNADASAN, N. *et al.* Sustainable biotreatment of textile dye effluent water by using earthworms through vermifiltration. **Journal of King Saud University – Science**, v. 33, 101615, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101615>.

KAPOOR, R. T. *et al.* Exploiting microbial biomass in treating azo dyes contaminated wastewater: Mechanism of degradation and factors affecting microbial efficiency. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, 102255, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102255>.

KATAOKA, F. P. **Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2011.

KHALIQ, N. *et al.* Zn e Mn doped $Ba_{1-x}Zn_xFe_{12-y}Mn_yO_{19}$ as highly photoactive under visible light with enhanced electrochemical and dielectric properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 139, 106324, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106324>.

LIU, X. *et al.* Heavy metals in soil-vegetable system around E-waste site and the health risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 779, 146438, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146438>.

MEDEIROS, A. R. S. *et al.* Análise granulométrica e DRX para caracterização do rejeito de caulim da região do Seridó da Paraíba visando uma nova rota de beneficiamento. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 6, p. 33575-33588, 2020.

MELO, N. H. *et al.* Evaluation of the adsorption process using activated bone char functionalized with magnetite nanoparticles. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 10, p. 427-434, 2018.

METHNENI, N. *et al.* Persistent organic and inorganic pollutants in the effluents from the textile dyeing industries: Ecotoxicology appraisal via battery of biotests. **Environmental Research**, v. 196, 110956, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110956>.

MOHARANA, A. *et al.* **Nanostructured Photocatalysts**. 1. ed., p. 145-167. Amsterdam, Oxford, Cambridge: Elsevier, 2021. ISBN 978-0-12-823007-7.

MUSA, E.; DOHERTY, F.; GOLDSMITH, B. R. Accelerating the structure search of catalysts with machine learning. **Current Opinion in Chemical Engineering**, V. 35, 100771, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100771>.

NASIR, A. M. *et al.* A review on floating nanocomposite photocatalyst: Fabrication and applications for wastewater treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, 101300, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101300>.

NETO, A. V. **Utilização de resíduos de pilhas na degradação oxidativa e redutiva de poluentes orgânicos em solução aquosa**. 2015. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

OKO INSTITUTE, Institute for Applied Ecology. **Initial results of the study in support of the assessment of the Batteries Directive - Measure 4: Restriction of primary batteries**. Presentation during the stakeholder meeting of the European Commission on the revision of the Battery Directive on the 5th of May 2020. Disponível em: <https://www.epbaeurope.net/policy-areas/eu-battery-directive/primary-batteries-restriction/>. Acesso em: 4 de nov. de 2021.

OLIVEIRA, C. R. S. *et al.* Textile Re-Engineering: Eco-responsible solutions for a more sustainable industry. **Sustainable Production and Consumption**, v. 28, p. 1232-1248, 2021.

- PALISOC, S. T. *et al.* Electrochemical determination of tannic acid graphite electrodes sourced from waste zinc-carbon batteries. **Sensing and Bio-Sensing Research**, v. 28, 100326, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2020.100326>.
- PARAJULY, K. *et al.* **Future E-waste Scenarios**. StEP (Bonn), UNU ViE-SCYCLE (Bonn) & UNEP IETC (Osaka), 2019.
- PATEL, M. J.; TANDEL, R. C. Dyeing and printing study of synthesized reactive dyes using phenyl urea bifunctional reactive dyes on cotton fabric. **Materials Today: Proceedings**, [in press], 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.23>.
- PETERS, G.; LI, M.; LENZEN, M. The need to decelerate fast fashion in a hot climate – A global sustainability perspective on a garment industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 295, 126390, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126390>.
- PRIYANKA, J. V. *et al.* Bioremediation of soil contaminated with toxic mixed reactive azo dyes by co-cultured cells of *Enterobacter cloacae* and *Bacillus subtilis*. **Environmental Research**, v. 204, 112136, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112136>.
- RAHIMI, B.; RAHIMI, N. R.; EBRAHIMI, A. Catalytic reduction of hazardous acid orange 10 dye by BiVO₄/TiO₂ nanocrystalline heterojunction and influence of aeration, FeSO₄, H₂O₂ and FeCl₃ on removal efficiency: A novel and environmentally friendly process. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 8, 104003, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104003>.
- RANASINGHE, L.; JAYASOORIYA, V. M. Ecolabelling in textile industry: A review. **Resources, Environment and Sustainability**, v. 6, 100037, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.resenv.2021.100037>.
- RAUTELA, R. *et al.* E-waste management and its effects on the environment and human health. **Science of the Total Environment**, v. 773, 145623, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145623>.
- RODRIGUES, J. C. **Fotodegradação dos corantes da indústria têxtil: RB 19, RB 21 E RY 145, empregando a catálise heterogênea em fotorreatores: Experimental, modelagem matemática dos sistemas e otimização**. 2020. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2020.
- SADEGHI, S. M.; JESUS, J.; SOARES, H. M. V. A critical updated review of the hydrometallurgical routes for recycling zinc and manganese from spent zinc-based batteries. **Waste Management**, v. 113, p. 342-350, 2020.
- SALVIA, G. *et al.* The wicked problem of waste management: An attention-based analysis of stakeholder behaviours. **Journal of Cleaner Production**, v. 326, 129200, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129200>.
- SANTOS, D. H. S. *et al.* Electrochemical degradation and toxicity evaluation of reactive dyes mixture and real textile effluent over DSA electrodes. **Chemical**

Engineering & Processing: Process Intensification, v. 153, 107940, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107940>.

SARANYA, P. E.; SELLADURAI, S. Efficient electrochemical performance of ZnMn₂O₄ nanoparticles with rGO nanosheets for electrodes in supercapacitor applications. **Journal of Material Science: Materials in Eletronics**, v. 29, n. 10854, p. 3326-3339, 2018.

SARILMAZ, A. *et al.* Effect of doping on thin film solar cell efficiency based on ZnMn₂O₄ nanocrystals. **Materials Today: Proceedings**, v. 18, p. 1861-1867, 2019.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores aplicação na engenharia química: teoria e exercícios**. 3. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2017. 680 p. ISBN 978-85-684-8341-1.

SEDKY, A.; ALI, A. M.; ALGARNI, H. Structural, FTIR, optical and magnetic investigation of Zn_{1-x}Mn_xO ceramics with M=Cu, Mn: Comparative study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 912, 165139, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165139>.

SENTHILKUMAR, N. *et al.* Studies on electrochemical properties of heterolite (ZnMn₂O₄) nanostructure for supercapacitor application. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 106, p. 121–126, 2019.

SHAMITA, C. *et al.* Sol-gel electrospun mesoporus ZnMn₂O₄ nanofibers with superior specific surfasse área. **Journal of Materials Science: Materials in Eletronics**, v. 28, p. 15846-15860, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7479-0>.

SHARMA, J.; SHARMA, S.; SONI, V. Classification and impacto f synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. **Regional Studies in Marine Science**, v. 45, 101802, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101802>.

SHEAM, M. M. *et al.* Mycoremediation of reactive red HE7B dye by *Aspergillus salinarus* isolated from textile effluents. **Current Research in Microbial Sciences**, v. 2, 100056, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.crmicr.2021.100056>.

SI, J. *et al.* Intrinsic fast kinetics on the degradation of azo dye by iron in alkaline condition. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 11, 100321, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100321>.

SILVA, E. K. S. *et al.* Extração e quantificação de zinco, grafite, dióxido de manganês e cloreto de amônia a partir de pilhas. **Anais do Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 7, 2019. ISSN 2318-7603.

TANG, X. *et al.* Sulfidation modified Fe₃O₄ nanoparticles as an efficient Fenton-like catalyst for azo dyes degradation at wide pH range. **Powder Technology**, v. 376, p. 42-51, 2020.

TEODOSIO, J. R. **Estudo e otimização do processo de tratamento de efluentes líquidos contendo hidroquinona por processo oxidativos avançado com peróxido de hidrogênio**. 2015. 94 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-

graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

TEXPAL, Química Ltda. **Lavanderia Industrial – Corantes Reativos BF**, 2021. Disponível em: <http://www.texpal.com.br/index.html>. Acesso em: 4 de nov. de 2021.

TOMA, H. E. **Química de coordenação, organometálica e catálise**. Coleção de Química Conceitual, v. 4. São Paulo: Blucher, 2013. ISBN 978-85-212-0787-0.

VARJANI, S. *et al.* Microbial degradation of dyes: An overview. **Bioresource Technology**, v. 314, 123728, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123728>.

VÉDRINI, J. C. **Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis**. 1. ed. p. 551-569. Amsterdam, Oxford, Cambridge: Elsevier, 2018. ISBN 978-0-12-811631-9.

YANG, Y. *et al.* Recent advances in application of graphitic carbon nitride-based catalysts for degrading organic contaminants in water through advanced oxidation processes beyond photocatalysis: A critical review. **Water Research**, v. 184, 116200, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116200>.

ZAERA, F. Molecular approaches to heterogeneous catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 448, 214179, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214179>.

ZHANG, P. *et al.* Synthesis and optical property of one-dimensional spinel ZnMn₂O₄ nanorods. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, p.323-331, 2011.

ZHANG, T. *et al.* Morphology-controllable synthesis of spinel zinc manganate with highly reversible capability for lithium ion battery. **Chemical Engineering Journal**, v. 326, p. 820-830, 2017.

ZHANG, Z. *et al.* Environmental impacts of hazardous waste, and management strategies to reconcile circular economy and eco-sustainability. **Science of the Total Environment**, v. 807, 150856, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150856>.

ZHAO, L.; LI, X.; ZHAO, J. Fabrication, characterization and photocatalytic activity of cubic-like ZnMn₂O₄. **Applied Surface Science**, v. 268, p. 274–277, 2013.

ZHAO, P. *et al.* Preparation of CuO/ γ -Al₂O₃ catalyst for degradation of azo dyes (reactive brilliant red X-3B): Na optimization study. **Journal of Cleaner Production**, v. 328, 129624, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129624>.

ZHENG, Z. *et al.* Improved electrochemical properties of graphene-wrapped ZnMn₂O₄ nanorods for lithium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 1, p. 149-154, 2014.

ZHU, F. *et al.* Visible-light-driven activation of sodium persulfate for accelerating orange II degradation using ZnMn₂O₄ photocatalyst. **Chemosphere**, v. 278, 130404, 2021a. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130404>.

ZHU, F. *et al.* Degradation of organic pollutants by ZnMn_2O_4 /organic acid system: Identification of active species. **Materials Letters**, v. 293, 129725, 2021b.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129725>.

ZIA, J.; AAZAM, E. S.; RIAZ, U. Facile synthesis of MnO_2 nanorods and ZnMn_2O_4 nanohexagons: a comparison of microwave-assisted catalytic activity against 4-nitrophenol degradation. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, ed. 5, p. 9709-9719, 2020.