

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

CAMILA DE ABREU ANTONIOLLI

**PROJETO DE REATOR FOTOCATALÍTICO E PRODUÇÃO DE CATALISADOR À
BASE DE COBALTO RECUPERADO DE BATERIAS ÍON-LÍTIO EXAURIDAS:
APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL**

FRANCISCO BELTRÃO

2021

CAMILA DE ABREU ANTONIOLLI

**PROJETO DE REATOR FOTOCATALÍTICO E PRODUÇÃO DE CATALISADOR À
BASE DE COBALTO RECUPERADO DE BATERIAS ÍON-LÍTIO EXHAURIDAS:
APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL**

**Design of photocatalytic reactor and production of cobalt-based catalyst
recovered from exhausted lithium-ion batteries: Application in the degradation
of textile dye**

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.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Paula de Oliveira
Schmitz

Coorientador: Prof. Me. Edilio Moacir Antonioli

FRANCISCO BELTRÃO

2021

CAMILA DE ABREU ANTONIOLLI

**PROJETO DE REATOR FOTOCATALÍTICO E PRODUÇÃO DE CATALISADOR À
BASE DE COBALTO RECUPERADO DE BATERIAS ÍON-LÍTIO EXAURIDAS:
APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL**

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: 21/maio/2021.

Ana Paula de Oliveira Schmitz
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Vilmar Steffen
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Jeconias Rocha Guimarães
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”, IN 01/2011;

FRANCISCO BELTRÃO

2021

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Sandra Antonioli, quem me deu a vida e todo o amor do mundo, pelo apoio e carinho, sempre me incentivando a conquistar meus sonhos.

Ao meu pai, professor Me. Edilio Moacir Antonioli pela colaboração e ajuda no desenvolvimento do projeto, que fez com que a ideia se tornasse realidade.

Às minhas irmãs Karina, Eduarda e Ediane pelo companheirismo, risos e amizade.

Ao meu namorado Jhefferson pela paciência, amor e apoio.

À professora Dr^a. Ana Paula de Oliveira Schmitz pela orientação, disponibilidade, colaboração e paciência, desde quando começamos a trabalhar juntas em 2017 em projetos de iniciação científica. Foram três trabalhos de iniciação científica completados, e agora também o Trabalho de Conclusão de Curso. Foi uma honra trabalhar esses anos de minha graduação com uma profissional tão competente e carinhosa.

Ao professor Me. Wagner da Silveira pela ajuda, disponibilidade e esclarecimentos.

Ao professor Dr. Vilmar Steffen e professor Dr. Jeconias Rocha Guimarães pela participação na banca examinadora de qualificação e pelas sugestões que contribuíram para este trabalho.

Às amigas que a faculdade me trouxe, Andrini, Jaqueline e Jenifer pelas histórias, risadas, choros, jantares e momentos vividos.

Aos técnicos de laboratório da COEXP da UTFPR - Câmpus Francisco Beltrão.

Ao professor Dr. Eduardo Ceretta Moreira, pelas análises realizadas na Unipampa - Câmpus Bagé.

Ao Professor Dr. Robert A. Burrow da UFSM - Câmpus Santa Maria, pelo auxílio nas análises de caracterização.

À Central analítica da UNIOESTE - Câmpus Toledo e à Central de análises da UTFPR - Câmpus Pato Branco.

À UTFPR - Câmpus Francisco Beltrão e Medianeira, que proporcionaram as melhores estruturas e professores que contribuíram na minha formação acadêmica.

RESUMO

No presente trabalho, teve-se como objetivo a recuperação de cobalto a partir de baterias íon-lítio exauridas para aplicação na degradação do corante azul reativo 5G e o projeto de um reator fotocatalítico solar. O material catódico retirado das baterias de aparelhos celulares e o catalisador produzido foram caracterizados pelas técnicas TXRF, FTIR, Raman, DRX, MEV e Fisissorção de N₂, sendo indicada a formação de um composto a base de óxido de cobalto. O catalisador produzido (Co-Ox) foi aplicado no processo de fotocátalise para a degradação do corante azul reativo 5G. Os ensaios de fotocátalise foram conduzidos em um reator batelada de bancada com luz UV, onde avaliou-se o potencial de degradação do catalisador Co-Ox. Foi empregado um planejamento experimental DCCR 2² para que fossem avaliadas as condições operacionais de dosagem de catalisador e tempo de adsorção que maximizam a degradação do corante. Os ensaios cinéticos de fotocátalise, fotólise e catálise foram realizados nas melhores condições apontadas pelo planejamento experimental, sendo tempo de adsorção de 19 min e dosagem de catalisador 1,53 g L⁻¹ para a degradação de 200 mL de uma solução de corante azul reativo 5G, com pH 2,0 e concentração inicial de 100 mg L⁻¹. A degradação do corante foi determinada a partir da concentração avaliada por leituras em espectrofotômetro UV-Vis (614 nm) no intervalo de 0 a 240 min de reação. Realizou-se, também a avaliação da influência do pH na taxa de degradação do corante. Para isso, utilizou-se o catalisador Co-Ox e empregou-se nos ensaios os valores de pH: 2,0, 2,5 e 3,0. Constatou-se o meio ácido (pH 2,0) é a condição que mais favorece o processo de fotocátalise na degradação do corante azul reativo 5G. Para descrever os dados experimentais da catálise e fotocátalise, sugeriu-se o modelo de Langmuir-Hinshelwood, que apresentou bom ajuste aos dados experimentais, indicando valores de constante cinética de 0,042 ± 0,008 min⁻¹ e de 0,065 ± 0,008 min⁻¹ para os processos de catálise e fotocátalise, respectivamente. O reator fotocatalítico solar apresentou bom funcionamento na degradação do corante azul reativo 5G. Com isto, este estudo destaca a aplicação de um material proveniente da reciclagem de um resíduo sólido contendo materiais tóxicos e o atribui a possibilidade de utilização em processos de tratamento de efluentes líquidos industriais.

PALAVRAS-CHAVE: reciclagem; resíduos sólidos; fotocátalise; degradação; corantes têxteis.

ABSTRACT

In the present work, the objective was to recover cobalt from exhausted lithium-ion batteries for application in the degradation of reactive blue 5G dye and the design of a solar photocatalytic reactor. The cathodic material taken from cell phone batteries and the catalyst produced were characterized by the techniques TXRF, FTIR, Raman, DRX, MEV and N₂ Physisorption, indicating the formation of a compound based on cobalt oxide. The produced catalyst (Co-Ox) was applied in the photocatalysis process for the degradation of the reactive blue 5G dye. The photocatalysis tests were conducted in a batch reactor with UV light, where the potential for degradation of the Co-Ox catalyst was evaluated. An experimental DCCR 2² planning was employed to evaluate the operational conditions of catalyst dosage and adsorption time that maximize the degradation of the dye. The kinetic tests of photocatalysis, photolysis and catalysis were performed under the best conditions indicated by the experimental planning, with an adsorption time of 19 min and catalyst dosage of 1.53 g L⁻¹ for the degradation of 200 mL of a reactive blue 5G dye solution, with pH 2,0 and initial concentration of 100 mg L⁻¹. Dye degradation was determined from the concentration evaluated by absorbance readings on a UV-Vis spectrophotometer (614 nm) in the range of 0 to 240 min of reaction. An evaluation of the influence of pH on the dye degradation rate was also carried out. For this, the Co-Ox catalyst was used and the pH values used in the tests were: 2,0, 2,5 and 3,0. It was found that the acid medium (pH 2,0) is the condition that most favors the photocatalysis process in the degradation of the reactive blue 5G dye. To describe the experimental data of the catalysis and photocatalysis, the Langmuir-Hinshelwood model was suggested, which presented a good fit to the experimental data, indicating kinetic constant values of $0.042 \pm 0.008 \text{ min}^{-1}$ and $0.065 \pm 0.008 \text{ min}^{-1}$ for the catalysis and photocatalysis processes, respectively. The solar photocatalytic reactor showed a good performance in the degradation of the reactive blue 5G dye. With this, this study highlights the application of a material from the recycling of a solid waste containing toxic materials and attributes it to the possibility of use in industrial liquid effluent treatment processes.

KEYWORDS: recycling; solid waste; photocatalysis; degradation; textile dyes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Classificação de processos oxidativos avançados..... | 21 |
| Figura 2 - Fluxograma da obtenção do catalisador Co-Ox..... | 26 |
| Figura 3 - Projeto do reator de bancada utilizado..... | 30 |
| Figura 4 - Projeto do reator tubular solar construído..... | 35 |
| Figura 5 - Circuito elétrico com Arduino aplicado ao controle de operação do reator fotocatalítico solar. | 36 |
| Figura 6 - Pseudo-algoritmo utilizado na automatização e controle das bombas de recirculação do reator fotocatalítico solar..... | 37 |
| Figura 7 - Espectros FTIR para: (a) material catódico e (b) catalisador Co-Ox..... | 41 |
| Figura 8 - Espectro Raman para o material catódico. | 42 |
| Figura 9 - Espectro Raman para o catalisador produzido Co-Ox..... | 43 |
| Figura 10 - Difratoograma do (a) material catódico utilizado como matéria-prima para a produção do catalisador Co-Ox e da (b) base de dados fornecida pelo software para o composto LiCoO_2 | 44 |
| Figura 11 - Difratoograma do (a) catalisador Co-Ox e da base de dados do software para o composto Co_3O_4 , e (b) do catalisador Co-Ox e da base de dados do software para o composto $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_{0,11}\text{H}_2\text{O}$ | 45 |
| Figura 12 - Análise morfológica por MEV: material catódico com ampliação de (a) 500 vezes e (b) 1000 vezes; catalisador Co-Ox com ampliação de (c) 500 vezes e (d) 1000 vezes..... | 46 |
| Figura 13 - Distribuição dos resíduos: valores previstos pelo modelo em relação aos valores experimentais para a degradação do corante azul reativo 5G utilizando o catalisador Co-Ox..... | 51 |
| Figura 14 - Superfície de resposta da avaliação da porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G para o catalisador Co-Ox em função da dosagem de catalisador e tempo de adsorção. | 52 |
| Figura 15 - Perfil de resposta para avaliação da porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G para o catalisador Co-Ox em função da dosagem de catalisador e tempo de adsorção. | 53 |
| Figura 16 - Comparação entre diferentes métodos de degradação do corante azul reativo 5G ($C_{\text{inicial}} \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$, $t_{\text{ads}} = 19 \text{ min}$, $m_{\text{cat}} = 1,53 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,0$). | 54 |
| Figura 17 - Cinética de degradação do corante azul reativo 5G utilizando o catalisador | |

| | |
|---|----|
| Co-Ox ($C_{\text{inicial}} \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$, $t_{\text{ads}} = 19 \text{ min}$, $m_{\text{cat}} = 1,53 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,0$). | 56 |
| Figura 18 - Efeito do pH na degradação do corante azul reativo 5G utilizando o catalisador Co-Ox pelo processo de fotocatalise ($C_{\text{inicial}} \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$, $t_{\text{ads}} = 19 \text{ min}$, $m_{\text{cat}} = 1,53 \text{ g L}^{-1}$). | 57 |
| Figura 19 - Reator fotocatalítico solar com: (a) Disposição dos tubos de vidro borossilicato vazios e (b) com a solução de corante azul reativo 5G antes da fotocatalise ($C_{\text{inicial}} \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$). | 58 |
| Figura 20 - Disposição das bombas de recirculação do reator fotocatalítico solar. | 58 |
| Figura 21 - Ajuste da inclinação dos tubos de vidro do reator fotocatalítico solar. | 59 |
| Figura 22 - (a) Componentes eletrônicos implementados no reator fotocatalítico solar construído, e (b) posicionamento do sistema eletrônico. | 60 |
| Figura 23 - Amostras dos ensaios experimentais de fotocatalise para degradação do corante azul reativo 5G utilizando reator fotocatalítico solar construído. | 61 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Composição química de baterias íon-lítio. | 15 |
| Tabela 2 - Valores codificados e reais para as variáveis do delineamento experimental. | 31 |
| Tabela 3 - Matriz do Delineamento Experimental (DCCR) para 2 variáveis independentes..... | 32 |
| Tabela 4 - Concentrações elementares contidas no material catódico e no catalisador Co-Ox produzido. | 39 |
| Tabela 5 - Resultados do Delineamento Experimental (DCCR) com 2 variáveis independentes para ensaios de degradação do corante azul reativo 5G utilizando catalisador Co-Ox..... | 48 |
| Tabela 6 - Análise dos efeitos das variáveis do planejamento DCCR 2 ² na variável resposta porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G..... | 49 |
| Tabela 7 - Comparação entre os valores de degradação experimental e preditas pelo modelo. | 50 |
| Tabela 8 - ANOVA para a degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de fotocatalise utilizando o catalisador Co-Ox. | 50 |
| Tabela 9 - Valores dos parâmetros ajustados do modelo de Langmuir-Hinshelwood de pseudoprimeira ordem para o catalisador Co-Ox..... | 56 |

SUMÁRIO

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 12 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 15 |
| 2.1 | Baterias íon-lítio | 15 |
| 2.1.1 | Geração de resíduos de baterias íon-lítio..... | 16 |
| 2.1.2 | Processos de recuperação de metais de baterias íon-lítio | 17 |
| 2.2 | Corantes têxteis | 18 |
| 2.3 | Catálise | 20 |
| 2.4 | Processos oxidativos avançados (POA) | 21 |
| 2.4.1 | Fotólise | 22 |
| 2.4.2 | Fotocatálise | 22 |
| 2.4.3 | Aplicações de catalisadores à base de cobalto na degradação de corantes | 23 |
| 3 | PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS | 25 |
| 3.1 | Recuperação de cobalto e produção do catalisador | 25 |
| 3.2 | Análises de caracterização do material catódico e do catalisador | 26 |
| 3.2.1 | Fluorescência de raios X por Reflexão Total (TXRF) | 26 |
| 3.2.2 | Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) . | 27 |
| 3.2.3 | Espectroscopia Raman | 27 |
| 3.2.4 | Difração de raios X (DRX) | 28 |
| 3.2.5 | Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) | 28 |
| 3.2.6 | Fisissorção de N ₂ | 28 |
| 3.3 | Preparo e determinação da concentração de corante | 29 |
| 3.4 | Ensaio de fotocatalise | 29 |
| 3.4.1 | Planejamento experimental e análise estatística..... | 31 |
| 3.4.2 | Comparação entre os processos de catálise, fotólise e fotocatalise na degradação do corante | 33 |
| 3.4.3 | Modelagem matemática da cinética de degradação catalítica | 34 |
| 3.5 | Projeto do reator fotocatalítico solar | 34 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 39 |
| 4.1 | Análises de caracterização do material catódico e do catalisador | 39 |
| 4.1.1 | Fluorescência de raios X por Reflexão Total (TXRF) | 39 |
| 4.1.2 | Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) . | 40 |
| 4.1.3 | Espectroscopia Raman | 41 |
| 4.1.4 | Difração de raios X (DRX) | 43 |
| 4.1.5 | Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) | 45 |
| 4.1.6 | Fisissorção de N ₂ | 47 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 4.2 | Determinação da concentração de corante | 47 |
| 4.3 | Ensaio de fotocatalise..... | 48 |
| 4.3.1 | Planejamento experimental e análise estatística..... | 48 |
| 4.4 | Comparação entre os processos de catálise, fotólise e fotocatalise na degradação do corante..... | 54 |
| 4.5 | Teste de pH | 56 |
| 4.6 | Reator fotocatalítico solar | 57 |
| 4.6.1 | Construção do reator fotocatalítico solar | 57 |
| 4.6.2 | Testes de fotocatalise e funcionamento do reator | 60 |
| 5 | CONCLUSÃO | 62 |
| | REFERÊNCIAS | 64 |
| | ANEXO A – CÓDIGO PARA PROGRAMAÇÃO DAS BOMBAS..... | 72 |

1 INTRODUÇÃO

Com novas tecnologias sendo introduzidas no mercado de eletrônicos, grande parte de produtos torna-se obsoleta rapidamente. Ao passo que os equipamentos deixam de ser utilizados, devido a sua substituição ou inutilização, são gerados volumes crescentes de resíduos eletroeletrônicos. Este tipo de resíduos compreendem uma ampla e crescente gama de dispositivos eletrônicos, incluindo telefones celulares, *tablets*, computadores, aparelhos de televisão, geladeiras, condicionadores de ar e diversos outros produtos. Ressalta-se que esses produtos apresentam expressivo espectro de materiais em sua composição, que muitas vezes não são destinados corretamente (DUMAN et al., 2019).

Em meio os componentes de vários desses equipamentos eletroeletrônicos, podemos destacar como de grande periculosidade os resíduos gerados de baterias e pilhas, utilizadas como fonte de energia para estes. Atualmente, as baterias íon-lítio estão entre os tipos mais empregados em dispositivos portáteis, conseqüentemente representando volumes significativos desses produtos inutilizados e que requerem uma destinação adequada (GANter et al., 2014; ZHENG et al., 2018). A disposição de baterias íon-lítio em locais inadequados pode representar alto risco ao meio ambiente, visto que esses materiais sob ação das condições ambientais podem lixiviar metais como cobalto, lítio, níquel, alumínio, entre outros. Além desses metais contaminarem o solo, por meio da precipitação pluviométrica podem ser percolados até atingirem os recursos hídricos. Assim, essa poluição pode atingir vários compartimentos ambientais, contaminando a fauna, flora e até mesmo os seres humanos, visto a característica de bioacumulação na cadeia alimentar que os metais apresentam (MOSSALI et al., 2020; SONG & LI, 2014).

No entanto, a poluição ambiental também se evidencia crescente em decorrência de outros tipos de contaminantes, provenientes de diversos setores industriais, como é o caso dos resíduos líquidos gerados por indústrias têxteis, que apresentam corantes em sua composição (LAS et al., 2018).

A presença de corantes nos recursos hídricos causa alteração na coloração natural da água e diversos problemas ambientais. Estas substâncias prejudicam a capacidade de oxigenação do ambiente aquático pelo aumento da carga de matéria orgânica a ser degradada no meio, consumindo oxigênio para tal, e também

prejudicam a atividade fotossintética dos organismos pela dificuldade de penetração de luz. Além disso, alguns corantes podem ser tóxicos para humanos e animais devido às suas características cancerígenas e mutagênicas (WANG et al., 2020; CRUZ et al., 2019). Portanto, destaca-se a importância de remover os corantes antes da liberação de efluentes industriais em corpos hídricos.

Embora os métodos tradicionais, como coagulação/floculação, filtração por membranas, adsorção, troca iônica e processos biológicos, sejam empregados para o tratamento de águas residuais, alguns destes podem apresentar alto custo e muitas vezes envolvem apenas a transferência de poluentes da fase líquida para a sólida. Isso pode gerar poluentes secundários, portanto, requerendo tratamento ou destinação adicional (NÚÑEZ et al., 2019).

A fotocatalise apresenta-se como uma maneira promissora de degradar poluentes orgânicos de águas residuais sem produzir compostos prejudiciais. Neste processo, reações fotoquímicas (na presença de luz) ocorrem na superfície do catalisador (geralmente materiais metálicos semicondutores). Estas reações envolvem simultaneamente processos de oxidação e redução, convertendo os contaminantes orgânicos em produtos sem potencial tóxico como o CO_2 e H_2O , pela ação principalmente de radicais hidroxila (GOSWAMI, 2020; JELOKHANI et al., 2020). Porém, a fotocatalise apresenta-se em constante aperfeiçoamento e, visando aumentar a potencialidade de emprego deste método, busca-se o desenvolvimento de catalisadores com atratividade econômica e ambiental (WANG et al., 2014).

Tendo em vista a preocupação crescente com o potencial de lixiviação de metais perigosos contidos em baterias íon-lítio pelo descarte inadequado, sugere-se que compostos de cobalto possam ser sintetizados a partir destes resíduos. Ademais, apresenta-se uma destinação sustentável ao material recuperado, por ser passível de aplicação como catalisador na degradação de corantes comumente encontrados em efluentes industriais líquidos (SARAVAN et al., 2020; ADEKUNLE et al., 2020). Com isso, promove-se uma destinação adequada a estes metais provenientes de resíduos sólidos com elevada toxicidade ao meio ambiente e a saúde humana e auxilia-se na redução de custos para a aquisição do catalisador, para o tratamento de resíduos líquidos por fotocatalise (SANTANA et al., 2017).

Neste âmbito, neste trabalho propõem-se ações motivadoras do comprometimento cíclico de proteção ambiental no descarte de resíduos sólidos e líquidos perigosos. Pelo modelo de gerenciamento proposto, promove-se uma

destinação potencial para as baterias íon-lítio de aparelhos celulares com a recuperação de compostos de cobalto, os quais podem ser empregados como catalisador. Atua-se ainda na viabilização do tratamento de resíduos líquidos, também prejudiciais ao meio ambiente, pelo emprego do reator fotocatalítico solar com o catalisador produzido.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Baterias íon-lítio

As baterias de íon-lítio são usadas como armazenamento de energia para vários dispositivos portáteis como telefones celulares, *laptops*, *tablets*, câmeras filmadoras e máquinas fotográficas, ferramentas e até em carros elétricos (PINNA et al., 2017). Essas baterias substituíram as baterias de níquel-cádmio ou níquel-hidreto metálico na maioria das aplicações portáteis devido à sua alta densidade de energia, baixa taxa de descarga automática, ausência de efeito memória e excelente ciclo de vida (COSTA et al., 2015).

Uma bateria íon-lítio é composta pelo cátodo, ânodo, eletrólito orgânico, separador e o invólucro metálico (LAIN, 2001). Tipicamente, o cátodo é composto de óxido de lítio cobalto (LiCoO_2) aderido a uma folha de alumínio (Al) e o ânodo feito de grafite aderido a uma folha de cobre (Cu). A separação dos eletrodos geralmente é realizada por um filme polimérico, que é coberto por um invólucro de metal envolto em outro filme polimérico. Os eletrodos são embebidos em um eletrólito, cuja composição depende da marca e/ou modelo da bateria. Os eletrólitos mais comumente usados são LiClO_4 , LiBF_4 e LiPF_6 , dissolvidos em solvente orgânico (como carbonato de etileno e carbonato de dimetil) (LIU et al., 2019; MEDIC et al., 2020). Na Tabela 1, apresenta-se um exemplo de composição química de bateria íon-lítio. Porém, essa pode variar de acordo com o fabricante e a funcionalidade da bateria.

Tabela 1 - Composição química de baterias íon-lítio.

| Componentes da bateria | Composição química | Percentual mássico (%) |
|------------------------|---|------------------------|
| Invólucro externo | Liga Fe-Ni | 20 - 26 |
| | Al | 10 |
| Separador polimérico | | 4 - 10 |
| Cátodo | | 25 - 30 |
| Fita de alumínio | Al | 5 - 8 |
| Aglutinante | Fluoreto de polivinilideno (PVDF) | 1 - 2 |
| Óxido metálico | LiCoO_2 | 5 - 20 |
| Eletrólito | | 10 - 15 |
| Sais de lítio | LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 | 1 - 2 |
| Solventes orgânicos | Etileno-carbonato, dimetil-carbonato | 1 - 2 |
| Ânodo | | 15 - 25 |
| Fita de cobre | Cu | 8 - 10 |
| Aglutinante | Fluoreto de polivinilideno (PVDF) | 1 - 2 |
| Grafite | | 15 - 17 |

Fonte: Adaptado de Mossali et al. (2020).

2.1.1 Geração de resíduos de baterias íon-lítio

O rápido crescimento econômico resultou em um aumento da produção de equipamentos elétricos e eletrônicos, como telefones celulares, veículos elétricos e dispositivos portáteis em geral. Concomitante a isso, há demanda cada vez maior de baterias recarregáveis de íon-lítio (GURGUL et al., 2018; LV et al., 2018).

A vida média de uma bateria íon-lítio em um telefone celular é entre 300 e 500 ciclos de carga e descarga, ou seja, aproximadamente dois anos em uso. Consequentemente, após atingirem seus ciclos de vida útil ou sofrerem algum dano durante o uso, as baterias de íon-lítio serão descartadas, constituindo um aumento na geração de resíduos eletrônicos (GU et al., 2017).

O gerenciamento de lixo eletrônico é um dos problemas de poluição de maior relevância em todo o mundo, dada a complexidade deste tipo de materiais. O lixo eletrônico contém metais tóxicos que podem contaminar o meio ambiente se não forem gerenciados de maneira adequada, sendo a bateria íon-lítio, um desses resíduos eletrônicos de grande periculosidade (BARIK et al., 2016).

Dentre os riscos associados ao descarte inadequado de baterias íon-lítio em aterros ou lixões, pode ocorrer a lixiviação de metais para o solo e percolação destes íons por meio da precipitação pluviométrica. Assim, os metais podem chegar às águas subterrâneas e superficiais, contaminando os recursos hídricos e gerando riscos aos seres vivos que tiverem contato com a água contaminada (DUTTA et al., 2018).

Essas baterias descartadas apresentam em sua composição significativas frações de metais de alto valor agregado tais como Co, Li, Cu, entre outros e produtos químicos orgânicos. Destaca-se que 5 a 15% da bateria é composta de cobalto presente no cátodo, apresentando significativa quantidade deste metal (FREITAS; GARCIA, 2007). A recuperação de cobalto é reconhecida como economicamente razoável, pois estima-se o seu valor comercial seja duas vezes superior ao níquel e 15 vezes maior que o cobre (MEDIC et al., 2020). Segundo Trading Economics (2020), o valor do quilo de cobalto em outubro de 2020, aproximou-se de \$34,00. A relevância da reciclagem e/ou reaproveitamento desses metais abrange além do valor econômico considerável, a disponibilidade de reservas naturais destes na natureza que estão se esgotando gradualmente (PENG et al., 2018). Além de proteger o meio ambiente, a reciclagem de baterias de íon-lítio diminui o uso de recursos naturais e pode contribuir para diminuir o custo de produção de baterias (BERTUOL et al., 2016).

2.1.2 Processos de recuperação de metais de baterias íon-lítio

Dentre os principais objetivos de desenvolvimento do processo de reciclagem/recuperação de baterias íon-lítio podemos citar o enriquecimento da fração metálica, redução de volumes de sucata e consumo de energia, melhoria da taxa de recuperação e gerenciamento de questões de segurança. Para tanto, tem-se explorado diferentes propriedades químicas e físicas dos componentes das baterias, e buscado o aperfeiçoamento dos métodos empregados (MOSSALI et al., 2020).

A fase preliminar na recuperação de metais a partir de baterias íon-lítio é direcionada à desativação da bateria, com o objetivo de diminuir os riscos associados ao manuseio e manipulação, devido à presença de energia residual armazenada. Subsequentemente, são empregados processos auxiliares que envolvem etapas como o desmantelamento, evaporação de solventes orgânicos, esmagamento e trituração, para somente então ser possível a realização de processos de recuperação de metais propriamente ditos (ZHENG et al., 2018).

Para recuperar metais, as baterias íon-lítio são geralmente submetidas a processamento mecânico, pirometalurgia, hidrometalurgia, ou a combinação dessas técnicas (DUTTA et al., 2018).

No processo pirometalúrgico as baterias íon-lítio, depois de desmontadas, são dispostas em um forno de alta temperatura, geralmente superior a 1400 °C (LIU et al., 2019), com um agente formador de escória que normalmente inclui calcário e areia. O eletrólito e o plástico separador queimam para fornecer parte da energia para a fundição, e os metais são reduzidos a uma liga de cobre, cobalto, níquel e ferro, sendo estes metais recuperados da liga por lixiviação. A escória contém lítio, alumínio, silício, cálcio e ferro presente no material do cátodo (GAINES, 2014). Embora a pirometalurgia tenha as vantagens de uma grande capacidade de processamento e operação simples (ZHAO et al., 2020), a reciclagem de alumínio ou lítio a partir da escória não é economicamente viável nem eficiente em termos energéticos. Além disso, é requerido tratamento dos gases tóxicos gerados no processo, para evitar a liberação de subprodutos potencialmente tóxicos ao meio ambiente (GAINES, 2014).

Por outro lado, a via hidrometalúrgica tem sido extensivamente estudada em função da alta eficiência de recuperação, alta seletividade e baixo consumo de energia. O método hidrometalúrgico baseia-se principalmente no emprego da lixiviação ácida para dissolução dos metais a serem recuperados (ZHAO et al., 2020).

Tradicionalmente, ácidos inorgânicos fortes, como ácido clorídrico (HCl), sulfúrico (H₂SO₄), nítrico (HNO₃) e fosfórico (H₃PO₄), são utilizados como agentes de lixiviação devido à capacidade de dissolver metais. Porém, antes do processo hidrometalúrgico, geralmente são requeridos pré-tratamentos pela alta seletividade dos agentes de lixiviação, impactada pela presença de impurezas, como Al e Cu provenientes das folhas de cátodo e ânodo, respectivamente (MESSALI et al., 2020).

A folha de alumínio recuperada do cátodo de baterias de íon-lítio exauridas tem o uso potencial para a preparação de suporte de catalisador ou o próprio material de catalisador (MARCOCCIA et al., 2020).

Nos últimos anos, a reciclagem de materiais do ânodo de grafite de resíduos de baterias íon-lítio também tem sido relatada, com potencialidade de emprego na produção de grafeno ou até mesmo na reutilização para a produção do próprio ânodo de baterias íon-lítio (LIU et al., 2020). Na pesquisa realizada por Natarajan e Bajaj (2016), realizou-se a recuperação de constituintes sólidos de baterias íon-lítio, como óxidos metálicos (a partir do cátodo) e grafite (a partir do ânodo) para aplicação na adsorção dos corantes azul de metileno e vermelho do congo de águas residuais.

Porém, a parte mais valiosa da reciclagem de baterias íon-lítio é o material catódico que inclui metais valiosos de cobalto e lítio, visto que os preços destes metais estão constantemente aumentando por causa da escassez destes na natureza (YU et al., 2019). Além disso, o cátodo é responsável por cerca de 30% de todo o custo de fabricação de uma bateria completa, por isso grande atenção tem sido dada na recuperação dos metais que compõe este (TANG et al., 2020).

Os produtos obtidos da reciclagem do cátodo de baterias íon-lítio, como o óxido de cobalto (Co₃O₄), podem ser utilizados em diversas aplicações. Dentre elas cita-se a produção de pigmentos, dispositivos de emissão de campo eletromagnético e armazenamento de energia como capacitores, circuitos integrados, sensores de gás, semicondutores, dispositivos de gravação magnética, várias ligas de alta resistência e na produção de catalisadores para descontaminação ambiental (GOURLEY et al., 2020; ADEKUNLE et al., 2020; XU et al., 2011).

2.2 Corantes têxteis

Entre os diversos problemas ambientais existentes atualmente, a poluição das águas superficiais e subterrâneas causada pela descarga de uma grande variedade

de contaminantes orgânicos e inorgânicos é de extrema relevância. Poluentes como produtos farmacêuticos, corantes têxteis e pesticidas, são exemplos de substâncias orgânicas de difícil remoção após entrar nos corpos d'água, causando grandes danos ambientais e à saúde humana (LUO et al., 2020). Entre as principais fontes geradoras destes resíduos estão as indústrias têxteis, que produzem expressivas quantidades de águas residuais que requerem tratamento antes de serem lançadas no ecossistema aquático (ZAZOU et al., 2019).

Em geral, a concentração de corantes nos efluentes têxteis varia de 50 a 1000 mg L⁻¹, entretanto, até mesmo baixas concentrações (10 a 50 mg L⁻¹) resultam em cor intensa. Estes, na maioria das vezes, são altamente solúveis em água e, portanto, tendem a passar por sistemas de tratamento convencionais sem serem completamente removidos (MATHEW et al., 2019).

Dentre os principais problemas acerca da presença de corantes em ambientes aquáticos podemos citar a elevação da carga orgânica do meio, reduzindo a disponibilidade de oxigênio dissolvido para os seres vivos que dependem deste ambiente (TALAIKHOZANI et al., 2020). Cita-se ainda a possibilidade de interferências nos processos naturais como a fotossíntese, pela dificuldade de penetração da luz solar. Adicionalmente, alguns corantes têxteis podem apresentar caráter tóxico, mutagênico e carcinogênico, assim como os metais pesados presentes na baterias íon-lítio citados anteriormente. No caso específico dos corantes da classe azo (-N = N-), sua estrutura possui compostos aromáticos e/ou heterocíclicos, que na presença de ambiente redutor favorável podem formar produtos tóxicos, como aminas aromáticas (LAS et al., 2018; LELLIS et al., 2019).

Dentre as metodologias convencionais de tratamento de efluentes têxteis podemos citar os processos biológicos, adsorção em carvão ativado, coagulação/floculação, ultrafiltração e osmose reversa. Apesar da reconhecida eficiência destes métodos, alguns deles geram grande quantidade de lodo e em todos os casos observa-se apenas a transferência de fase do poluente, sendo gerado um poluente secundário que requer destinação adequada posterior. Adicionalmente, em alguns casos estes apresentam elevado custo de operação (MUNIYASAMY et al., 2020), além de dificilmente reduzirem a matéria orgânica dissolvida e a concentração de corante a níveis exigidos pela legislação devido à natureza complexa do efluente têxtil e às propriedades intrínsecas dos corantes (SATHISHKUMAR et al., 2019).

Portanto, uma das alternativas existentes para degradar este tipo de poluente

orgânico, consta na utilização de reações catalíticas e Processos Oxidativos Avançados (POAs), nos quais os corantes são efetivamente degradados, sendo em geral completamente mineralizados (NEJUMAL et al., 2014).

2.3 Catálise

Uma reação catalítica é caracterizada pelo emprego de uma substância (catalisador) que não participa efetivamente da reação, porém, atua aumentando a velocidade que a mesma discorre. Dessa forma, diferentes substâncias podem ser avaliadas para o emprego como catalisador, sendo denominada de catálise heterogênea quando o catalisador empregado se encontra em fase sólida (LEVENSPIEL, 2000).

O regime cinético de uma reação catalítica heterogênea deve levar em conta basicamente sete etapas, sendo elas: transferência de massa dos reagentes (líquidos ou gasosos) na superfície externa do catalisador sólido; difusão das espécies reagentes no interior dos poros do catalisador; adsorção dos reagentes na superfície; reação na superfície; dessorção dos produtos formados; difusão dos produtos do interior dos poros do catalisador até a superfície externa do mesmo; e por fim a disponibilização dos produtos formados para o seio da fase fluida por meio da transferência de massa na superfície externa do catalisador (FOGLER, 2009).

A partir da resistência para que cada uma das etapas da catálise ocorra, pode-se avaliar quais são os principais fenômenos que impactam na cinética da reação, e conseqüentemente na lei de velocidade de reação. Em função da grande relevância industrial do emprego de catalisadores em reações químicas, grande esforço tem sido demandado para desenvolver teorias acerca de equações cinéticas para adequada compreensão dos processos. Além disso, o âmbito científico atua fortemente na investigação detalhada de mecanismos de reação e também nas características do catalisador (LEVENSPIEL, 2000; FOGLER, 2009).

O desenvolvimento e aprimoramento de catalisadores com morfologia, estabilidade, custo e eficiência desejáveis apresenta-se como uma tarefa desafiadora, na qual busca-se a maximização da atividade catalítica, criação de novos materiais a partir de matérias primas alternativas e ampliação das possibilidades de aplicação (EDLA et al., 2015).

Entre os diversos tipos de catalisadores, óxidos metálicos recebem destaque,

com materiais à base de Co_3O_4 de grande interesse principalmente devido a boa atividade catalítica para degradação de compostos orgânicos, mesmo em pH neutro (EDLA et al., 2015).

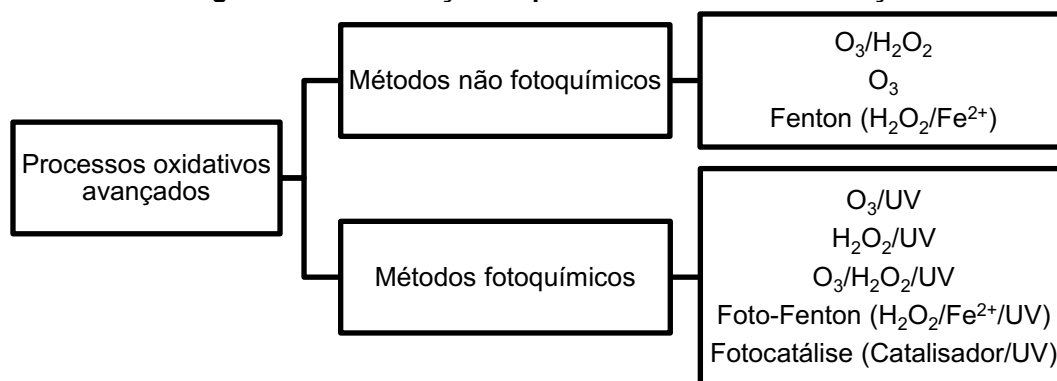
Patel et al. (2013), relataram a capacidade do catalisador de CO_3O_4 na degradação do corante azul de metileno, atingindo cerca de 25% de degradação com o processo de catálise decorrendo por 4 horas de reação. Porém, os autores relatam a significativa maximização da capacidade de degradação (90%) quando este processo é combinado com outros agentes como por exemplo a luz ultravioleta, caracterizando o processo de fotocatalise.

2.4 Processos oxidativos avançados (POA)

O princípio de ação de um processo oxidativo avançado está baseado no ataque oxidante de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) a estrutura do poluente orgânico. Neste processo ocorre a quebra da cadeia orgânica complexa do poluente em compostos simples, que após uma sequência de etapas reacionais podem ser convertidos em produtos atóxicos como CO_2 e H_2O (KAUSLEY et al., 2018).

Os POAs são comumente classificados em dois grupos principais, dependendo de seu modo de ativação: métodos fotoquímicos (necessitam irradiação UV) e não fotoquímicos (sem irradiação UV). Alguns exemplos são: ozonização, Fenton, Foto-Fenton, fotocatalise, oxidação eletroquímica e fotólise (SAMSAMI et al., 2020). Na Figura 1, apresenta-se a classificação de alguns dos principais POAs.

Figura 1 - Classificação de processos oxidativos avançados.



Fonte: Adaptado de SHARMA et al. (2018).

2.4.1 Fotólise

Dentre os vários métodos de tratamentos utilizados na degradação de poluentes, um destes é o processo de fotólise - um tipo de POA, no qual estão envolvidas espécies com alto poder oxidante como o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), podendo estes serem gerados a partir de H_2O_2 , por exemplo. Entretanto, o agente característico deste processo consta na exposição do efluente líquido à luz ultravioleta de alta intensidade (EDLA et al., 2015).

Segundo Qin et al. (2018), a fotodegradação de corantes conduzida por luz ultravioleta tem sido considerada uma alternativa de proteção ambiental por meio da sua eficácia e baixos impactos ambientais.

2.4.2 Fotocatálise

As técnicas fotocatalíticas têm atraído grande interesse, uma vez que são capazes de oxidar poluentes orgânicos em produtos não tóxicos (LIMA et al., 2015). Basicamente, um processo fotocatalítico é constituído de uma fonte de luz (geralmente UV) e um catalisador.

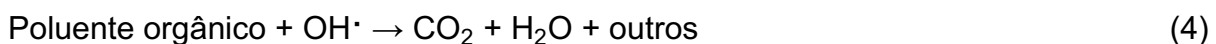
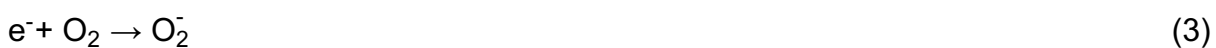
Lâmpadas de vapor de mercúrio são um tipo de fonte de luz UV comumente utilizada em POAs (MARTÍNEZ et al., 2020), mas também sendo possível a utilização da radiação solar. A energia solar é uma fonte de energia inesgotável, renovável, não poluente e que não impacta nos custos para operação do sistema (IRFAN et al., 2017).

A localização geográfica do Brasil favorece elevados índices de irradiação em quase todo o território nacional. Adicionalmente, a proximidade à linha do Equador faz com que haja pouca variação na incidência solar ao longo do ano, de modo que, mesmo no inverno, podem haver bons níveis de irradiação (SILVA, 2019). O uso da radiação solar para ativar o fotocatalisador apresenta vantagens econômicas e ambientais, permitindo o projeto de estações de tratamento de efluentes com relativa simplicidade, robusta e de baixo custo de montagem e operação (LIMA et al., 2015).

Em contrapartida, muitas vezes o elevado custo dos catalisadores utilizados na fotocatalise, pode impactar negativamente na atratividade do processo. Catalisadores metálicos têm sido amplamente usados para ativar oxidantes afim de gerar radicais reativos. Geralmente, estes são classificados como catalisadores homogêneos (íons de metal de transição dissolvidos, ácidos ou bases) e catalisadores

heterogêneos (metal e óxidos de metal como Co_2O_3 e Co_3O_4) (AO et al., 2020).

Basicamente, a fotocatalise heterogênea envolve as etapas de coleta de luz, excitação de carga, separação e transferência de carga e reações fotocatalíticas de superfície (WEN et al., 2017). Quando o catalisador é exposto à luz, este absorve energia e cria dois tipos de portadores de carga: elétrons (e^-) na banda de condução e lacunas (h^+) na banda de valência. Estes elétrons possuem alta capacidade de redução e as lacunas alta capacidade de oxidação. Enquanto as lacunas atuam na superfície do fotocatalisador oxidando a água adsorvida para gerar o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) e o próton (H^+), os elétrons excitados reduzem o oxigênio para produzir o radical superóxido ativo (O_2^-). Este último por sua vez, interage com dois prótons e um elétron para produzir peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que também se divide em dois radicais $\text{OH}\cdot$. Então, os poluentes orgânicos são decompostos pela reação com radicais altamente reativos como os radicais O_2^- ou $\text{OH}\cdot$. Nas Equações (1) à (4), exemplifica-se o mecanismo básico de um processo fotocatalítico (MARIEN et al., 2019).



2.4.3 Aplicações de catalisadores à base de cobalto na degradação de corantes

No estudo apresentado por Adekunle et al. (2020), avaliou-se a degradação do corante preto de eriocromo T, utilizando Co_3O_4 como fotocatalisador. O percentual de degradação observado foi de 39,4%, nas condições de concentração da solução de corante 50 mg L^{-1} , $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador e 30 min de exposição à luz solar.

Saravan et al. (2020) estudaram o potencial fotocatalítico do Co_3O_4 , obtendo-se uma taxa de fotodegradação máxima de 92% e 64% para os corantes violeta de metila e violeta cristal, respectivamente, no período de 45 min. Os melhores resultados obtidos no estudo foram com as condições de 1 g L^{-1} de catalisador, solução de 10 mg L^{-1} de corante e utilização de luz solar.

Koli et al. (2018) estudaram a degradação do corante Eosina, obtendo-se uma degradação de 92%, sendo as condições indicadas para a remoção do corante:

concentração da solução de corante de 40 mg L^{-1} , massa de catalisador de $0,8 \text{ g L}^{-1}$ e pH 7,5, utilizando-se luz UV artificial.

No estudo realizado por Santana et al. (2017), avaliou-se a degradação do corante azul de metileno utilizando uma mistura de Co_3O_4 e o LiCoO_2 como fotocatalisador. Foi verificada eficiência de degradação de 90% após 10 h e 100% após 24 h de irradiação com luz UV artificial. Neste caso, a concentração inicial da solução de corante foi de 3 mg L^{-1} em pH 3,0 e utilizando-se 3 mg de catalisador para cada 50 mL de solução.

3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

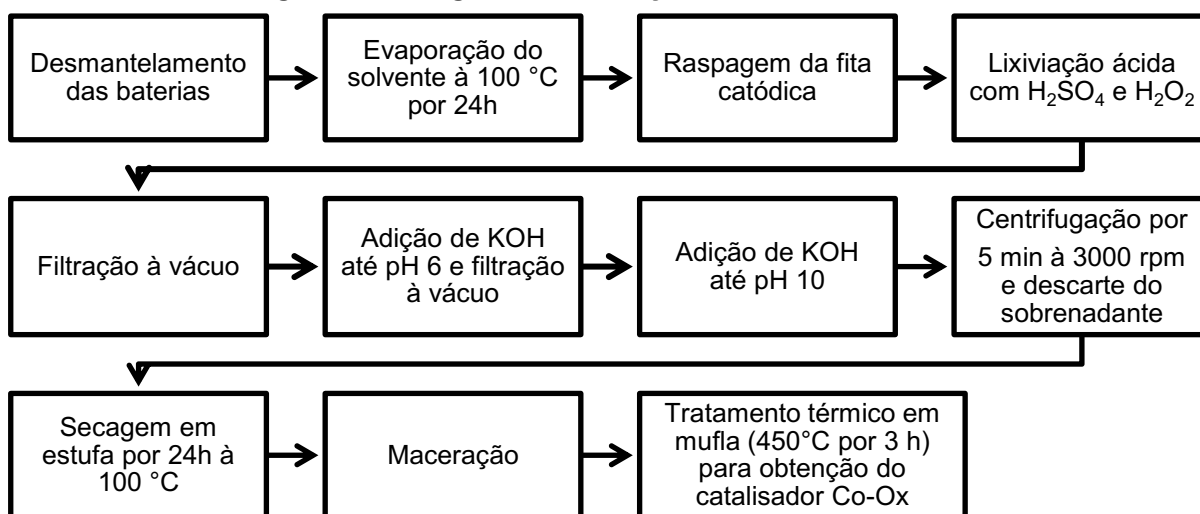
3.1 Recuperação de cobalto e produção do catalisador

A metodologia seguida neste trabalho seguiu procedimentos descritos por Rocha (2017) com adaptações. Foram utilizadas 10 baterias de celular inutilizadas da marca Samsung® (3,8 V), obtidas em assistências técnicas na cidade de Francisco Beltrão-PR. Antes de iniciar o desmantelamento, foi feita uma verificação da existência de carga nas baterias utilizando-se um multímetro. Caso estivessem carregadas, foi conectado um micromotor elétrico de 12V na bateria para consumo da carga. Apenas as baterias não estufadas foram utilizadas, para evitar riscos de explosão. Assim, as baterias foram desmanteladas manualmente com auxílio de alicate. Os componentes cátodo, ânodo, separador e capa metálica foram separados. As fitas catódicas foram levadas a estufa (100 °C por 24 h) para volatilizar quaisquer solventes orgânicos residuais. Para separar o material do cátodo da folha de alumínio, realizou-se raspagem da fita, retirando-se apenas o material de interesse (material catódico).

Subsequentemente, foi realizada a lixiviação ácida, em que 9 g do cátodo foram dissolvidos em 25 mL de H₂SO₄ (6 mol L⁻¹), 25 mL de H₂O₂ (36% v/v) e 500 mL de água destilada, e a mistura mantida sob agitação à 80 °C por 2 h. Após a lixiviação a solução foi filtrada para retirar materiais insolúveis.

Para obtenção do catalisador, adotou-se o método de precipitação química, em que o pH da solução de lixiviação do cátodo foi ajustado para 6 adicionando-se hidróxido de potássio (KOH), afim de fazer os íons de impurezas precipitarem (EBRAHIMZADE et al., 2017). A solução foi filtrada e o pH ajustado para 10 com KOH para que acontecesse precipitação de hidróxido de cobalto. Após isso, a solução foi centrifugada para descartar o sobrenadante, e o material sólido foi seco em estufa (100 °C) e calcinado em forno mufla a 450 °C por 3 h para síntese do catalisador à base de cobalto Co-Ox. Na Figura 2, é apresentado um fluxograma sintetizando os procedimentos de obtenção do catalisador produzido, o qual espera-se ser um composto à base de óxido de cobalto (Co₃O₄).

Figura 2 - Fluxograma da obtenção do catalisador Co-Ox.



Fonte: Autoria própria (2021).

3.2 Análises de caracterização do material catódico e do catalisador

Amostras do material catódico e do catalisador Co-Ox produzido foram caracterizadas quimicamente e morfologicamente por meio das análises de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total, Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, Espectroscopia Raman, Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Fisissorção de N₂.

3.2.1 Fluorescência de raios X por Reflexão Total (TXRF)

Para determinação das concentrações elementares presentes nas amostras, foi utilizada a técnica TXRF (Marca: Bruker, Modelo: S2 PICOFOX), com a irradiação das amostras dispostas sob refletores de quartzo devidamente preparados. Estas análises foram realizadas na Central Analítica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Unioeste - Câmpus Toledo/PR.

Para o preparo das amostras, fez-se a homogeneização de 30 mg do material, previamente seco à 100 °C e moído na granulometria de 50 µm, em 2,5 mL de solução de Triton™ X-100 (Sigma Aldrich) à 1% e 150 µL de solução padrão de gálio (1000 mg L⁻¹).

Para o preparo dos refletores de quartzo, foram realizadas lavagens sequenciais com solução de RBS 50™ 5%, ácido nítrico 10%, água Milli-Q, sendo necessário aquecimento à 80°C em todas as etapas. Após as três etapas de lavagem,

os refletores foram submetidos a secagem em capela de fluxo laminar e em seguida, foram pipetados no centro destes 5 μL de silicone em isopropanol para fixação da amostra no centro do refletor. Logo após, 5 μL de amostra preparada foram pipetados no centro do refletor, sendo então secos por 12 h em temperatura ambiente.

Os refletores de quartzo foram irradiados por um feixe de raios X de uma fonte de molibdênio com energia de 20 keV durante 400 segundos. Os raios X característicos, emitidos pela amostra, foram coletados em um detector semicondutor. O número de contagens de raios X foi então convertido em concentração elementar, relacionando-se a sensibilidade e a intensidade relativa de cada elemento, e ainda a concentração do padrão interno adicionado na amostra.

3.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

Para determinação dos grupos funcionais presentes na superfície das amostras, foi realizada a análise FTIR. As amostras submetidas a leitura foram do material catódico e do catalisador produzido (Co-Ox). Foram preparadas pastilhas feitas pela mistura homogênea de 100 mg de KBr e 1 mg de amostra moída, previamente secas a 105°C por 24 h, com aplicação de pressão gradual de 5 toneladas. A varredura foi realizada em transmitância na faixa de 450 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações em um espectrofotômetro FTIR (Marca: Perkin Elmer, Modelo: Frontier), na Central de Análises da UTFPR - Câmpus Pato Branco/PR.

3.2.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos com um feixe de *laser* de excitação de 532 nm a 25 °C, utilizando um sistema de microposicionamento B&W Tek com um monocromador Andor Shamrock 303i. Um microscópio equipado com uma lente objetiva de 40x foi usado para focar o feixe nos filmes e coletar o sinal Raman na direção retroespalhada. A potência de excitação foi mantida em 0,023 mW μm . Todos os espectros foram coletados em cinco etapas de 60 s, sendo as análises realizadas no Laboratório de Espectroscopia da Universidade Federal do Pampa - Campus Bagé/RS.

3.2.4 Difração de raios X (DRX)

As amostras foram analisadas por DRX em um equipamento Bruker, modelo D2 PHASER, operando com $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, passo de $0,02\ \theta$, intervalo de $3-90\ 2\theta$, modo contínuo. Os resultados foram analisados utilizando o *software Crystallographica Search-Match* para identificar as estruturas cristalinas dos compostos e verificar semelhanças em suas estruturas. As análises foram realizadas na Central de análises da UTFPR - Câmpus Pato Branco.

3.2.5 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

Para análise de MEV, realizou-se uma varredura na superfície da amostra, possibilitando a amplificação da mesma em centenas de vezes. A amostra foi disposta em uma placa de ouro e inserida no equipamento. A incidência de um feixe de elétrons de 15 kV promove a interação com a amostra emitindo sinais que são detectados e amplificados para a composição das imagens características do material de forma ampliada, que traz informações acerca da sua morfologia e organização estrutural. Para a realização da análise, o material foi previamente seco a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, com amostras do material catódico e do catalisador Co-Ox. As análises foram realizadas na Central de análises da UTFPR - Câmpus Pato Branco/PR, com o equipamento da Marca Hitachi, modelo 3000.

3.2.6 Fisissorção de N_2

Para determinação da área superficial específica e porosidade dos materiais, as amostras foram analisadas pelo método de fisissorção de nitrogênio. Os dados de isotermas de fisissorção foram obtidos utilizando-se um analisador de superfície (Marca: Micromeritics, Modelo: ASAP 2020 Surface Area and Porosity Analyzer), variando a pressão relativa de 10^{-6} a $1\text{ cm}^3\text{ g}$.

O ajuste dos dados das isotermas de adsorção obtidas foi realizado de acordo com o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos. A área superficial específica foi avaliada pelo método BET (BRUNAUER et al., 1938). A morfologia dos materiais foi avaliada ainda pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT et al., 1951), com a

determinação do diâmetro médio de poros e pelo método do ponto único em p/p_0 0,995, para determinação do volume total de poros. Estas análises foram realizadas na Universidade Federal de Santa Maria - Câmpus Santa Maria/RS.

A área superficial específica foi avaliada pelo método BET (BRUNAUER et al., 1938). A morfologia dos materiais foi avaliada ainda pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT et al., 1951), com a determinação do diâmetro médio de poros e pelo método do ponto único em p/p_0 0,995, para determinação do volume total de poros. Estas análises foram realizadas na Universidade Federal de Santa Maria-Câmpus Santa Maria/RS.

3.3 Preparo e determinação da concentração de corante

O corante utilizado neste trabalho foi fornecido pela lavanderia industrial Arte e Cor, localizada em Ampére-/PR, sendo este o azul reativo 5G, produzido pela Texpal Química. A partir da dissolução do corante em pó em água destilada, foram preparadas soluções com a relação massa/volume apropriada para a concentração desejada. O ajuste para o pH requerido da solução foi realizado utilizando-se soluções 1 mol L⁻¹ de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio.

A concentração do corante antes e após os processos de tratamento foi avaliada por meio de análise por espectrofotometria UV-Vis. Foi realizado o procedimento de varredura na região de 200 à 900 nm, utilizando-se uma solução do corante azul reativo 5G (100 mg L⁻¹), a fim de que fosse determinado o comprimento de onda de maior absorção do corante. Os valores de absorbância aferidos no espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda definido na varredura e a concentração de corante foram correlacionados por meio da curva de calibração, construída a partir da relação linear da absorbância de soluções do corante em concentrações de 0 a 100 mg L⁻¹.

3.4 Ensaio de fotocatalise

Para realização dos ensaios de fotocatalise, utilizou-se uma solução de corante azul reativo 5G na concentração inicial de 100 mg L⁻¹ e pH 2,0. Os ensaios foram realizados em reator batelada de bancada, sendo este um recipiente de vidro com ampla área superficial e formação de uma fina camada do conteúdo reacional. O volume de solução de corante contido no reator foi de 200 mL. A massa de catalisador

foi adicionada de acordo com o planejamento experimental.

A mistura reacional contida no reator de bancada foi mantida sob agitação constante, sendo o reator disposto em uma caixa de madeira fechada para evitar a exposição do operador à luz UV. Para cada ensaio, foi estabelecido um valor para o tempo da etapa de adsorção do corante no catalisador, no qual a mistura solução de corante e o catalisador ficou no escuro (EDLA et al., 2015; CHEN et al., 2017). Posteriormente, a lâmpada UV foi ligada e o reator exposto a radiação UV (lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, 250 W, Marca Osham, sem o bulbo de proteção). A reação fotocatalítica aconteceu por 120 min. Após cada teste de fotocatalise, a fase líquida (solução de corante) foi separada da fase sólida (catalisador) por centrifugação à 3000 rpm por 5 min. A concentração de corante residual foi determinada em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de maior absorção do corante (614 nm). Na Figura 3 apresenta-se o esquema do reator fotocatalítico de bancada utilizado.

Figura 3 - Projeto do reator de bancada utilizado.



Fonte: Autoria própria (2021).

Foi avaliado ainda o potencial fotocatalítico do catalisador produzido em diferentes valores de pH (2,0; 2,5 e 3,0), afim de verificar a influência do pH inicial do meio na degradação do corante. A atividade catalítica foi avaliada pela degradação do corante azul reativo 5G, utilizando-se soluções de 200 mL com concentração de 100 mg L^{-1} e dosagem de catalisador $1,53 \text{ g L}^{-1}$ em cada batelada, com tempo de adsorção no escuro de 19 min. Após decorrida esta etapa preliminar, a mistura

reacional foi exposta à luz UV em reator de bancada. Foram realizadas amostragens com diferentes intervalos de tempo durante cerca de 120 min de reação.

3.4.1 Planejamento experimental e análise estatística

A fim de se obter condições adequadas de operação para o processo de fotocatalise, foi realizado um planejamento experimental, utilizou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR) com 2 variáveis independentes (tempo de adsorção no escuro e dosagem de catalisador). Para tanto, foram delineados 11 ensaios, sendo 4 relativos ao planejamento fatorial 2^2 , com níveis -1 e +1, 4 ensaios com os pontos axiais, com níveis -1,41 e +1,41 e ainda realizada uma averiguação do erro experimental com triplicata no ponto central (nível 0). Na Tabela 2, são apresentadas as variáveis do delineamento experimental com seus respectivos níveis.

Tabela 2 - Valores codificados e reais para as variáveis do delineamento experimental.

| Variável operacional | Níveis | | | | |
|---|--------|-----|-----|-----|------|
| | -1,41 | -1 | 0 | 1 | 1,41 |
| Tempo de adsorção (min) | 29 | 90 | 180 | 270 | 331 |
| Dosagem de catalisador (g L ⁻¹) | 0,16 | 0,5 | 1 | 1,5 | 1,84 |

Fonte: Autoria própria (2021).

A partir dos níveis apresentados na Tabela 2, foi construída a matriz do delineamento com 11 combinações das variáveis independentes, resultando nos ensaios descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Matriz do Delineamento Experimental (DCCR) para 2 variáveis independentes.

| Ensaio | Variáveis codificadas | | Variáveis reais | |
|--------|-------------------------|---|-------------------------|---|
| | Tempo de adsorção (min) | Dosagem de catalisador (g L ⁻¹) | Tempo de adsorção (min) | Dosagem de catalisador (g L ⁻¹) |
| 1 | -1 | -1 | 5 | 0,5 |
| 2 | -1 | 1 | 5 | 1,5 |
| 3 | 1 | -1 | 25 | 0,5 |
| 4 | 1 | 1 | 25 | 1,5 |
| 5 | -1,41 | 0 | 1 | 1 |
| 6 | 1,41 | 0 | 29 | 1 |
| 7 | 0 | -1,41 | 15 | 0,29 |
| 8 | 0 | 1,41 | 15 | 1,71 |
| 9 | 0 | 0 | 15 | 1 |
| 10 | 0 | 0 | 15 | 1 |
| 11 | 0 | 0 | 15 | 1 |

Fonte: Autoria própria (2021).

Foi definida como variável dependente do delineamento (variável resposta) a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G. A porcentagem de degradação do corante (D) foi determinada de acordo com a Equação (5), levando-se em conta a concentração inicial da solução de corante ($C_{inicial}$) e após a degradação o processo de degradação do corante (C_{final}).

$$\text{Degradação (\%)} = \frac{C_{inicial} - C_{final}}{C_{inicial}} \cdot 100 \quad (5)$$

A avaliação do efeito das variáveis independentes (tempo de adsorção e massa de catalisador) foi representada matematicamente pela relação com a variável dependente (porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G), conforme modelo matemático apresentado na Equação (6).

$$D = a_0 + a_1 \cdot q_1 + a_2 \cdot q_2 + b_{12} \cdot q_1 \cdot q_2 + b_{11} \cdot q_1^2 + b_{22} \cdot q_2^2 \quad (6)$$

em que: D = resposta experimental (porcentagem de degradação do corante)

q_1 = valor de parâmetro operacional ajustado (tempo de adsorção)

q_2 = valor de parâmetro operacional ajustado (massa de catalisador)

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

Os resultados obtidos a partir do planejamento experimental foram submetidos a análise estatística apropriada. Assim, realizou-se a análise de variância (ANOVA) para investigação dos parâmetros significativos estatisticamente ao nível de 5% de significância, sendo indicada ainda a qualidade de predição dos dados experimentais pelo modelo matemático proposto. Os coeficientes do modelo foram testados pelo teste F de Fisher ao nível de 5% de significância. A análise estatística envolveu ainda a avaliação da superfície de resposta, curvas de níveis, distribuição dos resíduos e identificação das condições de operação otimizadas.

3.4.2 Comparação entre os processos de catálise, fotólise e fotocatálise na degradação do corante

Os ensaios de catálise (investigação do efeito apenas do catalisador na degradação do corante) foram realizados nas melhores condições operacionais apontadas pelo planejamento experimental (item 3.4.1). Para tanto, preparou-se 200 mL de uma solução de corante azul reativo 5G na concentração inicial de 100 mg L⁻¹ e pH 2,0. Os ensaios foram realizados em reator batelada de bancada (Figura 3), em um recipiente de vidro, sendo o catalisador Co-Ox ($m_{cat} = 1,53 \text{ g L}^{-1}$) adicionado à solução de corante a ser tratada. A mistura foi acondicionada em ambiente escuro (não foi ligada a luz UV) sob agitação magnética constante. Foram retiradas alíquotas de 4 mL do meio reacional em intervalos de tempo entre 0 e 240 min de reação. Em seguida, as amostras foram centrifugadas à 3000 rpm por 5 min para que fosse separado o catalisador da fase líquida, e então realizada a leitura da absorbância do sobrenadante em espectrofotômetro UV-Vis (614 nm).

Os ensaios de fotólise foram realizados a fim de investigar o efeito apenas da luz UV na degradação do corante, sem a adição do catalisador. Assim, preparou-se 200 mL de uma solução de corante azul reativo 5G na concentração inicial de 100 mg L⁻¹ e pH 2,0. Os ensaios de fotólise utilizando somente luz UV como componente do sistema de tratamento, foram realizados em reator batelada de bancada (Figura 3). Foi realizado ainda ensaio de fotólise utilizando luz solar, sendo este executado da mesma forma, porém em ambiente externo com exposição à luz solar em horário de maior incidência solar (entre 11 h e 15 h). Para ambos ensaios, adicionou-se a solução

de corante em um recipiente de vidro, sob agitação magnética constante por aproximadamente 240 min, sendo retiradas alíquotas do meio reacional em diferentes intervalos de tempo. Posteriormente, realizou-se a centrifugação das amostras (3000 rpm por 5 min) e leitura da absorbância da solução final em espectrofotômetro UV-Vis (614 nm).

3.4.3 Modelagem matemática da cinética de degradação catalítica

Para representação da cinética de degradação do azul reativo 5G e dos valores para as constantes cinéticas que regem os testes de fotocatalise e catálise, utilizou-se o modelo de Langmuir-Hinshelwood para ajuste aos dados experimentais. Para tanto, foi considerado que o processo em estudo segue uma cinética de degradação de pseudo-primeira ordem, considerando a degradação de apenas uma espécie (DAS et al., 2018). A equação do modelo foi obtida a partir do balanço molar no reator batelada, sendo esta apresentada na Equação (7), descrevendo o perfil de concentração em função do tempo (HERRMANN, 2010; BALBINO, 2015; CHEN et al., 2017).

$$C = C_0 \cdot e^{-k \cdot t} + a \quad (7)$$

em que: C_0 = concentração inicial (mg L^{-1})

k = constante cinética de reação (min^{-1})

C = concentração residual do corante após determinado tempo (mg L^{-1})

t = tempo (min)

a = correção para taxa de degradação não constante

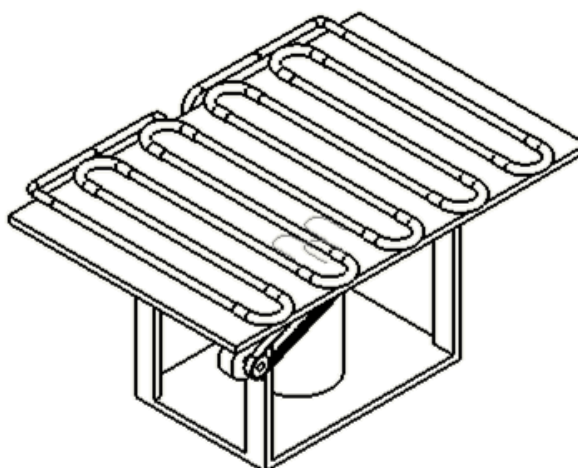
3.5 Projeto do reator fotocatalítico solar

Além dos ensaios realizados em reator batelada de bancada, este estudo visou ainda o projeto de um reator tubular em escala ampliada. O reator projetado utiliza sistema batelada com exposição a luz solar, com disposição do reator em ambiente externo com execução dos ensaios em horário de maior incidência solar (entre 11 h e 15 h). O reator solar foi constituído de 10 tubos de vidro borossilicato, de 1 mm de espessura e dimensões de 300 mm de comprimento por 10 mm de diâmetro,

conectados entre si por pedaços de mangueira trançada de 3/8 in de diâmetro interno. Os tubos conectados foram dispostos em uma estrutura de madeira, com barra metálica para ajuste de posição buscando a máxima incidência de luz solar.

A solução de corante, juntamente com o catalisador foram recirculados por bombeamento e armazenados em um reservatório de plástico. A mangueira utilizada na entrada e saída das bombas possui diâmetro interno de 1/4 in. Foram utilizadas duas mini bombas de água submersível (entrada 3-6 V; vazão 100 L h⁻¹), uma para a recirculação apenas no reservatório e outra para recirculação nos tubos de vidro. Além disso, um fino papel de alumínio foi disposto embaixo dos tubos de vidro para que a luz solar incidisse nos tubos, também por reflexão. Na Figura 4, apresenta-se o esquema do reator construído.

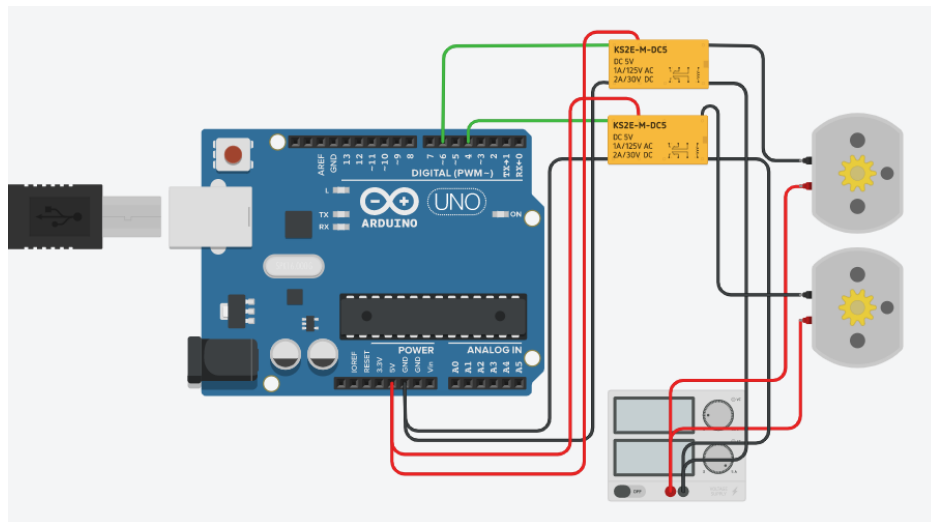
Figura 4 - Projeto do reator tubular solar construído.



Fonte: Autoria própria (2021).

Para a parte de automatização e controle das bombas de recirculação, foram utilizados dois módulos relé, um microcontrolador Arduino® Mega 2560, e duas fontes de 5 V, uma para ligar o microcontrolador e outra para ligar as bombas. Para esquematizar a montagem do circuito elétrico (Figura 5), utilizou-se um *software online* de simulação em Arduino, o *Tinkercad – Autodesk*.

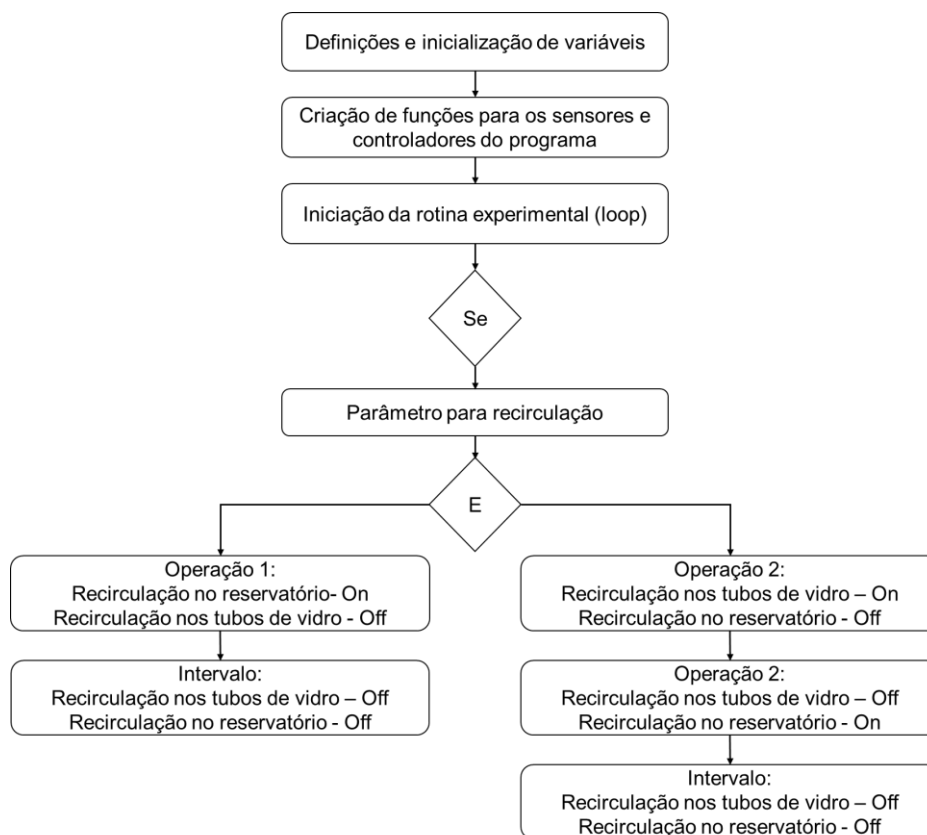
Figura 5 - Circuito elétrico com Arduino aplicado ao controle de operação do reator fotocatalítico solar.



Fonte: Autoria própria (2021).

A lógica de programação utilizada no Arduino está representada no pseudo-algoritmo da Figura 6.

Figura 6 - Pseudo-algoritmo utilizado na automatização e controle das bombas de recirculação do reator fotocatalítico solar.



Fonte: Autoria própria (2021).

Primeiramente, foram definidas e iniciadas as variáveis do programa e criação das funções para o circuito do módulo relé 1 e 2. Em seguida, inicia-se a rotina do loop, no qual o programa realiza a rotina pré-definida infinitamente.

Os parâmetros de recirculação têm a função, inicialmente, de homogeneizar o catalisador na solução de corante azul reativo 5G durante o processo de adsorção no escuro. Esse processo terá duração de 19 min, conforme apontado pelo planejamento experimental, intercalando-se entre agitação da mistura pela bomba e posterior desligamento e descanso da bomba para evitar o superaquecimento da mesma.

Passados os 19 min de agitações no escuro, iniciou-se a fotocatalise pela recirculação da mistura de solução de corante e catalisador nos tubos de vidro. Foi realizado o acionamento da bomba de recirculação nos tubos de vidro e após certo tempo, fez-se o desligamento para resfriamento do motor, e enquanto isso, foi ligada a bomba de recirculação no reservatório. Após o tempo de funcionamento da bomba de recirculação no reservatório, esta também ficou desligada para resfriamento. Logo

em seguida, a operação 2 foi repetida indefinidamente, até que a fonte de energia das bombas fosse desligada. A aplicação do fluxograma (Figura 6), encontra-se no código utilizado pelo reator, disponibilizado no anexo A.

Após a implementação da automatização das bombas, foram realizados ensaios para avaliação da eficiência de degradação do corante azul reativo 5G no reator fotocatalítico solar foram realizados empregando-se uma solução com concentração inicial de aproximadamente 100 mg L^{-1} e pH inicial igual a 2,0. Foram empregadas as condições de tempo de adsorção e dosagem de catalisador definidas no planejamento experimental como sendo as condições que maximizam a degradação do corante. A operação do reator foi priorizada em um dia de sol intenso, sem nebulosidade, sendo coletados os dados em um dia de outono.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises de caracterização do material catódico e do catalisador

4.1.1 Fluorescência de raios X por Reflexão Total (TXRF)

Esta análise de caracterização foi realizada com intuito de comparar as concentrações elementares presentes no material catódico e no catalisador sintetizado a partir do material catódico. Os principais elementos quantificados estão apresentados na Tabela 4, sendo possível verificar a presença de altas concentrações de cobalto (Co) tanto no cátodo como no catalisador produzido (Co-Ox). A presença de alumínio (Al) pode ser dada devido à etapa de raspagem para retirada do material catódico, onde pequenas frações do metal podem ter se misturado com o cátodo.

Tabela 4 - Concentrações elementares contidas no material catódico e no catalisador Co-Ox produzido.

| Elemento | Concentração no material catódico (mg kg ⁻¹) | Concentração no catalisador (mg kg ⁻¹) |
|----------|--|--|
| Al | 2121,135 ± 0,1 | 2081,9 ± 587,2 |
| S | ND | 67499,6 ± 177,7 |
| K | ND | 118438,2 ± 160,4 |
| Ca | 208,7 ± 18,1 | 533,9 ± 11,2 |
| Ti | 920,5 ± 14,6 | ND |
| V | ND | 16,6 ± 5,9 |
| Mn | 2080,3 ± 12,6 | 52940,9 ± 59,9 |
| Co | 515719,9 ± 666,9 | 227367,4 ± 196,6 |
| Cu | ND | 15,8 ± 1,1 |
| Zn | 61,2 ± 1,3 | 83,4 ± 1,0 |
| Se | ND | 7,4 ± 0,4 |
| Br | 2,0 ± 0,5 | 17,3 ± 0,4 |
| Rb | 3,9 ± 0,4 | 85,5 ± 0,7 |
| Sr | 2009,7 ± 5,2 | 705,2 ± 1,8 |
| Ba | 2121,0 ± 31,8 | 610,6 ± 15,6 |
| Pb | 317,5 ± 2,0 | 492,4 ± 1,8 |

*ND - Concentração abaixo do limite de detecção.

Fonte: Autoria Própria (2021).

Com relação aos elementos contidos na amostra do catalisador, verifica-se a retirada total ou parcialmente de interferentes, como titânio (Ti), estrôncio (Sr) e bário (Ba) por precipitação em pH 6, conforme Tabela 4. Por outro lado, observa-se que a

concentração de potássio (K) aumentou significativamente devido à utilização deste para ajuste de pH e retirada de interferentes, assim como o enxofre, proveniente do ácido sulfúrico usado na lixiviação ácida. Foi observado significativo aumento na concentração de manganês (Mn) após a síntese do catalisador, em comparação com a matéria prima utilizada para tal (material catódico). Por outro lado, observou-se a redução na concentração de cobalto (elemento de interesse). A presença dos demais elementos químicos identificados é justificada pela presença de impurezas no cátodo.

Apesar de ter sido verificada redução na concentração de cobalto após a síntese do catalisador, verifica-se ainda uma concentração elevada de Co, chegando a $227367,4 \pm 196,6 \text{ mg kg}^{-1}$. Porém, foi obtida uma porcentagem de apenas 44% de recuperação deste metal em comparação com o material catódico. Assim, sugere-se o estudo de possíveis aprimoramentos do processo de recuperação para maximizar a fração do metal recuperado.

4.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

Os dados FTIR estão apresentados na Figura 7 para o material catódico e catalisador. É possível visualizar a existência de diferenças estruturais entre o material catódico e o catalisador produzido Co-Ox.

Verifica-se um pico vibracional característico do material catódico, majoritariamente composto por Li, Co e O, localizado em aproximadamente 618 cm^{-1} , correspondendo ao alongamento das ligações Co - O (LAKSHMANAN et al., 2012).

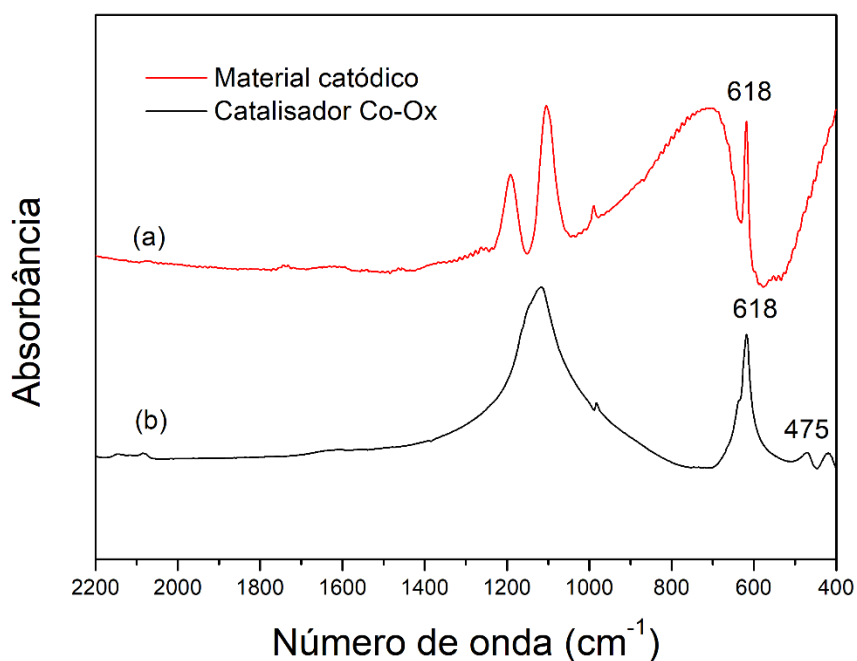
Para o catalisador Co-Ox, dados FTIR obtidos por Diallo et al. (2015) e por Xu et al. (2015) apresentaram dois picos de absorção relativamente intensos característicos do Co_3O_4 , centrados em aproximadamente 570 e 668 cm^{-1} . Esses picos correspondem às chamadas bandas de absorção ν_1 (565 cm^{-1}) e ν_2 (661 cm^{-1}), que se originam das vibrações de alongamento da impressão digital da ligação cobalto-oxigênio do óxido de cobalto. Mais precisamente, o pico observado em 570 cm^{-1} é característico da ligação O - Co com Co denotando o Co^{3+} no sítio octaédrico, enquanto a banda de 668 cm^{-1} é atribuível à vibração de Co^{2+} . Resultados similares foram obtidos por Patel et al. (2013), em que apresentaram a indicação, dentre outras, da banda de 660 cm^{-1} , sendo atribuída a fase Co_3O_4 .

Para o catalisador Co-Ox avaliado neste estudo, este pico na região de 668 cm^{-1} , não foi observado de forma nítida. Porém, é possível identificar na Figura 7 um

alargamento da banda de 618 cm^{-1} , emergindo da cauda deste o segundo pico, o qual não era observado para o material catódico, e que indica a sintetização, mesmo que parcial de um composto a base de Co_3O_4 .

Conforme Figura 7, verifica-se a existência de um destes picos bem localizado em 618 cm^{-1} , com um deslocamento médio, sugerindo que o material contém impurezas, como compostos de Si, que interferiram na obtenção dos dados FTIR, como relatado nas demais análises de caracterização, visto que nem todos os picos foram passíveis de clara identificação (PATEL et al., 2013).

Figura 7 - Espectros FTIR para: (a) material catódico e (b) catalisador Co-Ox.



Fonte: Autoria própria (2021).

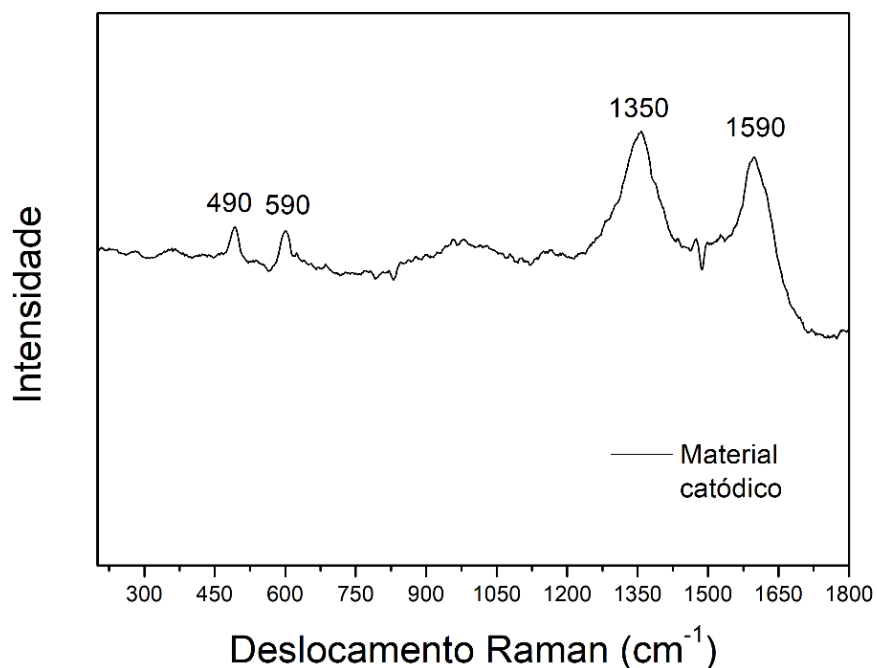
4.1.3 Espectroscopia Raman

Esta análise de caracterização foi realizada afim de confirmar a composição química dos materiais obtidos.

Para o material catódico, observam-se duas bandas Raman em 490 e 590 cm^{-1} na Figura 8, características do espectro Raman do óxido de lítio cobalto (LiCoO_2). Essas bandas podem ser atribuídas a vibrações de oxigênio envolvendo principalmente vibrações de alongamento de $\text{Co} - \text{O}$ e de flexão de $\text{O} - \text{Co} - \text{O}$. Ainda para o LiCoO_2 , as bandas Raman adicionais que aparecem em torno de 1350 e 1590

cm^{-1} podem estar atribuídas ao carbono de solventes orgânicos caso estes não estivessem totalmente volatilizados no momento em que as fitas catódicas foram raspadas (GROSS & HESS, 2014).

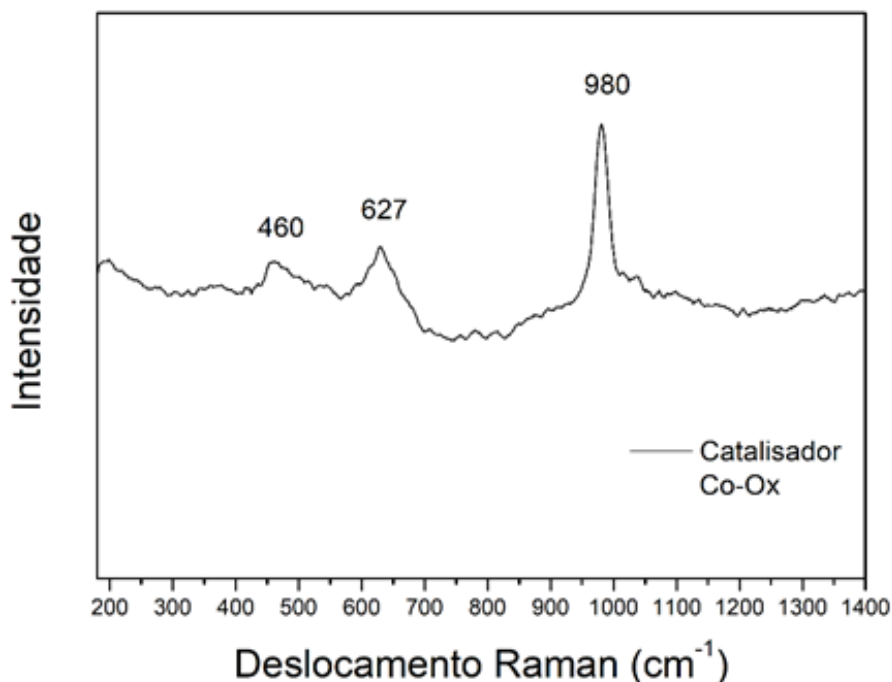
Figura 8 - Espectro Raman para o material catódico.



Fonte: Autoria Própria (2021).

Na Figura 9, apresenta-se o espectro Raman do catalisador Co-Ox produzido. É possível verificar três picos de forte intensidade bem definidos, localizados aproximadamente em 460 e 627 cm^{-1} , que podem ser associados com os picos característicos do Co_3O_4 (CHRISTY et al., 2011; EDLA et al., 2015), mas com um pequeno deslocamento. O pico em 980 cm^{-1} não está atribuído com os modos ativos do Co_3O_4 , sendo este associado à alguma impureza presente na amostra, ou à algum composto formado não identificado no estudo.

Figura 9 - Espectro Raman para o catalisador produzido Co-Ox.



Fonte: Autoria Própria (2021).

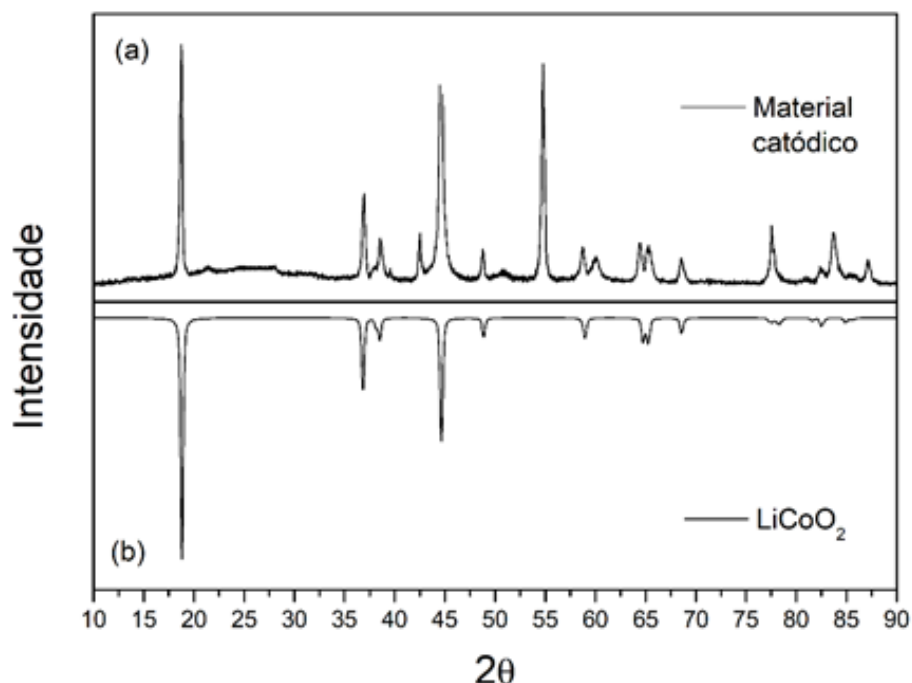
De acordo com Patel et al. (2013) as bandas observadas nos espectros FTIR são representativas da maior parte da amostra, decorrentes do sinal vibracional obtido no modo transmissão. Por outro lado, nos espectros Raman, são obtidas informações apenas da superfície. Dessa forma, pode-se sugerir que o processo de oxidação empregado na última etapa de síntese do catalisador pode ter propiciado a oxidação parcial do material apenas em sua superfície, visto que nos espectros Raman verifica-se a formação do Co_3O_4 , e nos espectros FTIR, apenas alguns indícios foram observados.

4.1.4 Difração de raios X (DRX)

Na Figura 10(a), é mostrado o difratograma para material catódico. Os resultados da análise DRX realizada foram comparados com a base de dados do *software Crystallographica Search-Match* para determinação de picos difratográficos. Na comparação entre o material em estudo e o material de referência (Figura 10(b)), observa-se que os picos das posições 18° , 36° e 45° são identificados para os dois casos, o que sugere a existência do composto óxido de lítio cobalto (LiCoO_2), sendo os outros picos causados por outros metais e/ou interferentes, conforme visto na

análise TXRF.

Figura 10 - Difratograma do (a) material catódico utilizado como matéria-prima para a produção do catalisador Co-Ox e da (b) base de dados fornecida pelo software para o composto LiCoO_2 .

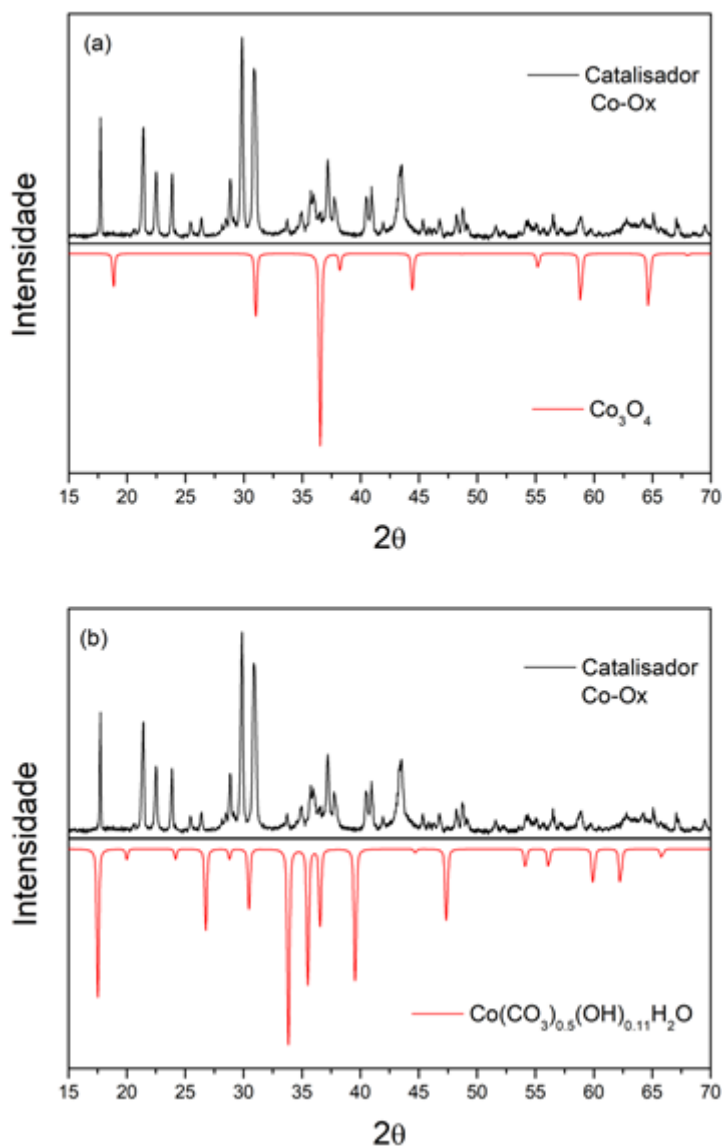


Fonte: Autoria própria (2021).

Para a amostra de catalisador, mediante os picos apresentados na Figura 11(a), em comparação com o difratograma de referência do composto Co_3O_4 , foi observada a possibilidade de existência de um óxido à base de cobalto. Conforme reportado por Edla et al. (2015), os picos observados podem ser decorrentes à estrutura cúbica do tipo espinélio de Co_3O_4 , confirmada pela exibição do espectro Raman (Figura 9), com vibrações atribuídas à fase Co_3O_4 .

Nem todos os picos correspondem com os picos da base de dados, devido aos diversos reagentes utilizados na produção do catalisador, como a lixiviação ácida e a adição de KOH, acrescida à presença de alguns metais, além do cobalto. Além disso, o processo de síntese do óxido de cobalto pode ter ocorrido de forma incompleta, sendo formados outros compostos como o exemplo apresentado na Figura 11(b) (EDLA et al., 2015).

Figura 11 - Difratoograma do (a) catalisador Co-Ox e da base de dados do software para o composto Co_3O_4 , e (b) do catalisador Co-Ox e da base de dados do software para o composto $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_{0,11}\text{H}_2\text{O}$.



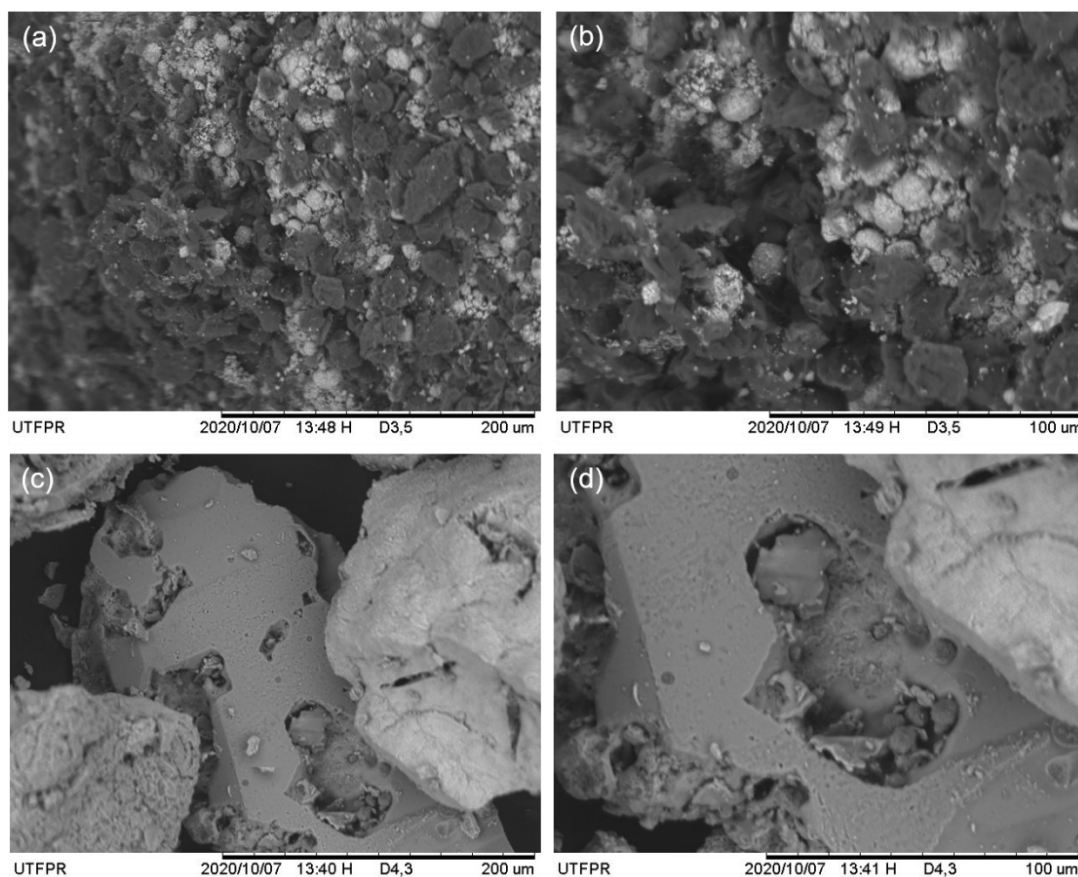
Fonte: Autoria própria (2021).

4.1.5 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

Afim de analisar modificações na morfologia do material catódico, ao ser utilizado para a produção do catalisador à base de cobalto, realizou-se a análise de microscopia de varredura eletrônica. Nas Figuras 12(a) e 12(b) apresenta-se a caracterização microestrutural do material catódico da bateria íon-lítio, com ampliações de 500 vezes e 1000 vezes, respectivamente. Como pode ser visto, em ambas as imagens, o material catódico apresenta formas irregulares e morfologia

aglomerada, com a presença de relativa porosidade, conforme também relatado por Li et al. (2014).

Figura 12 - Análise morfológica por MEV: material catódico com ampliação de (a) 500 vezes e (b) 1000 vezes; catalisador Co-Ox com ampliação de (c) 500 vezes e (d) 1000 vezes.



Fonte: Autoria própria (2021).

A estrutura morfológica do catalisador Co-Ox (Figura 12(c) e 12(d)) apresenta partículas maiores do que as encontradas no material catódico. Verifica-se também que após o tratamento térmico, apareceram fissuras devido à dessorção da água e das impurezas e à reação de desidroxilação de hidróxido de cobalto para formação de um composto óxido de cobalto (BARBIERI et al., 2014). Nas Figuras 12(c) e 12(d), observa-se ainda um aumento no tamanho de partícula, bem como a formação de aglomerados na estrutura do catalisador. Nota-se, novamente, a presença de porosidade na amostra, porém com características distintas quando comparado com o material catódico.

4.1.6 Fisissorção de N₂

Ao analisar os dados de fisissorção de N₂, obteve-se área superficial específica para o catalisador Co-Ox de 5,215 m² g⁻¹, sendo o diâmetro médio dos poros de 21,6 nm. Em relação ao volume total de poros, obteve-se um valor de 0,0282 cm³ g⁻¹. A formação de nano partículas à base de óxido de cobalto (24 ± 4 nm) também foi relatada por Edla et al. (2015), com aplicação satisfatória deste para a degradação fotocatalítica de corantes.

O tamanho dos poros pode ser relacionado de acordo com a classificação estabelecida pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Existem três classes, sendo: os microporos, que possuem diâmetro inferior a 2 nm; mesoporos, com diâmetros entre 2 e 50 nm; e macroporos, de diâmetros superiores a 50 nm (IUPAC, 1994). Assim, sugere-se a presença de mesoporos na estrutura do catalisador Co-Ox produzido, o que pode favorecer o processo de catálise e fotocatalise, visto que existe uma menor barreira física para que a molécula de corante acesse a estrutura interna do catalisador.

4.2 Determinação da concentração de corante

A partir da varredura realizada em espectrofotômetro UV-Vis, determinou-se o comprimento de onda de maior absorção para o corante azul reativo 5G como sendo 614 nm, sendo este utilizado para as leituras de absorbância em todos os experimentos e para a curva de calibração.

A equação que relaciona de forma linear a concentração da solução aquosa de corante (Conc) com a absorbância (Abs) é representada pela Equação (8). A partir desta equação foram determinadas as concentrações das amostras de corante analisadas neste estudo, utilizando valores de absorbância obtidos.

$$\text{Conc} = 40,465 \cdot \text{Abs} \quad (8)$$

O valor do coeficiente de correlação (R²) foi determinado por análise de regressão linear, obtendo-se uma boa correlação dos dados (R² = 0,9985).

4.3 Ensaios de fotocatalise

4.3.1 Planejamento experimental e análise estatística

O planejamento experimental para os ensaios de fotocatalise foi realizado afim de identificar as condições operacionais adequadas, a partir da metodologia de delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^2 composto por 11 ensaios. Assim, as variáveis operacionais estudadas foram: tempo de adsorção (t_{ads}) e dosagem de catalisador (m_{cat}), sendo a degradação do corante azul reativo 5G utilizada como variável resposta do sistema. Os resultados obtidos nos ensaios são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados do Delineamento Experimental (DCCR) com 2 variáveis independentes para ensaios de degradação do corante azul reativo 5G utilizando catalisador Co-Ox.

| Ensaio | Tempo de adsorção (min) | Dosagem de catalisador ($g L^{-1}$) | Degradação (%) |
|--------|-------------------------|---------------------------------------|----------------|
| 1 | 5 | 0,5 | 83,17 |
| 2 | 5 | 1,5 | 94,10 |
| 3 | 25 | 0,5 | 90,18 |
| 4 | 25 | 1,5 | 97,07 |
| 5 | 0,9 | 1 | 77,13 |
| 6 | 29 | 1 | 97,44 |
| 7 | 15 | 0,29 | 90,62 |
| 8 | 15 | 1,71 | 97,05 |
| 9 | 15 | 1 | 97,80 |
| 10 | 15 | 1 | 95,36 |
| 11 | 15 | 1 | 97,58 |

Fonte: Autoria própria (2021).

Dentre os experimentos realizados, as condições avaliadas nos ensaios 9, 10 e 11 representam o ponto central ($t_{ads} = 15$ min, $m_{cat} = 1$ $g L^{-1}$). Nesta triplicata realizada no ponto central, foi possível verificar porcentagens de degradação do corante superiores a 95%. Esta triplicata no ponto central é realizada com o intuito de averiguação dos erros experimentais associados ao sistema, sendo observada boa reprodutibilidade dos resultados com desvio padrão de 1,35 %. Conforme os dados da Tabela 5, observaram-se elevadas taxas de degradação do corante (superior a 90%) para os ensaios: 2, 3, 4, 6, 7 e 8. Deste modo, sugere-se que há influência de

ambas as variáveis tempo de adsorção e dosagem de catalisador na eficiência de degradação do corante azul reativo 5G.

No entanto, ao serem empregados baixos valores de tempo de adsorção e dosagem de catalisador (ensaios 1 e 5), conforme Tabela 5, foi identificada significativa redução na capacidade de degradação do corante. Esta influência das variáveis independentes sobre a variável dependente foi então averiguada por meio de análise estatística apropriada.

Na Tabela 6, são apresentados os valores dos coeficientes lineares e quadráticos do modelo matemático ajustado para a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G.

Tabela 6 - Análise dos efeitos das variáveis do planejamento DCCR 2² na variável resposta porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G.

| Fatores | Coeficientes do modelo | Efeitos | Desvio padrão | Coeficientes ajustados | p | t |
|---|------------------------|--------------|---------------|------------------------|---------------|-------------|
| Intercepto | <i>a₀</i> | 96,91 | 1,96 | 96,91 | 0,0000 | 49,4 |
| Tempo de adsorção (t) | <i>a₁</i> | 9,68 | 2,40 | 4,84 | 0,0100 | 4,0 |
| Tempo de adsorção (t) ² | <i>b₁₁</i> | -9,34 | 2,86 | -4,67 | 0,0222 | -3,3 |
| Dosagem de catalisador (m) | <i>a₂</i> | 6,73 | 2,40 | 3,36 | 0,0379 | 2,8 |
| Dosagem de catalisador (m) ² | <i>b₂₂</i> | -2,79 | 2,86 | -1,40 | 0,3737 | -0,9 |
| <i>t x m</i> | <i>b₁₂</i> | -2,02 | 3,40 | -1,01 | 0,5782 | -0,6 |

Fonte: Autoria própria (2021).

Analisando a Tabela 6, os fatores tempo de adsorção (termos linear e quadrático) e dosagem de catalisador (termo linear) são estatisticamente significativos ao nível de 5% de significância ($p < 0,05$), destacados em itálico, conforme teste *t de student*. Assim, a equação do modelo matemático pode ser representada pela Equação (9).

$$D (\%) = 96,91 + 4,84 t + 3,36 m - 4,67 t^2 \quad (9)$$

em que D é a porcentagem de degradação.

O modelo matemático proposto se ajustou relativamente bem aos dados experimentais para o corante azul reativo 5G com coeficiente de correlação próximo

a 90% de explicação dos resultados ($R^2 = 0,87533$).

Conforme apresentado na Tabela 7, pode-se observar que os valores de degradação preditos pelo modelo se aproximam dos valores reais medidos experimentalmente.

Tabela 7 - Comparação entre os valores de degradação experimental e preditas pelo modelo.

| Tempo de adsorção (min) | Dosagem de catalisador (g L ⁻¹) | Degradação medida experimentalmente (%) | Degradação predita pelo modelo (%) |
|-------------------------|---|---|------------------------------------|
| -1 | -1 | 83,17 | 84,04 |
| 1 | -1 | 94,10 | 93,72 |
| -1 | 1 | 90,18 | 90,77 |
| 1 | 1 | 97,07 | 100,44 |
| -1,41 | 0 | 77,13 | 80,80 |
| 1,41 | 0 | 97,44 | 94,45 |
| 0 | -1,41 | 90,62 | 92,17 |
| 0 | 1,41 | 97,05 | 101,66 |
| 0 | 0 | 97,80 | 96,91 |
| 0 | 0 | 95,36 | 96,91 |
| 0 | 0 | 97,58 | 96,91 |

Fonte: Autoria própria (2021).

O modelo de correlação entre os parâmetros significativos e as variáveis experimentais, tempo de adsorção e dosagem de catalisador, foram avaliados pela análise de variância (ANOVA), sendo os resultados apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - ANOVA para a degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de fotocatalise utilizando o catalisador Co-Ox.

| Fonte de variação | Soma dos Quadrados (SQ) | gl* | Média dos Quadrados (MQ) | F _{calculado} | F _{tabelado} (5% de significância) | F _{tabelado} (10% de significância) | p |
|-------------------|-------------------------|-----|--------------------------|------------------------|---|--|--------|
| Regressão | 405,2 | 3 | 135,1 | 16,38 | 19,16 | 9,16 | 0,0581 |
| Resíduos | 57,7 | 7 | 8,2 | | | | |
| Falta de ajuste | 54,1 | 5 | 10,8 | 5,92 | 19,3 | 9,29 | 0,1508 |
| Erro puro | 3,7 | 2 | 1,8 | | | | |
| Total | 462,9 | 10 | 46,3 | | | | |

*gl = Graus de liberdade

Fonte: Autoria própria (2021).

Para que o modelo possa ser validado, o fator resultante da análise ANOVA ($F_{\text{calculado}}$) deve ser maior que o fator F_{tabelado} (Tabela F de Fisher - 95% confiança) considerando os graus de liberdade referentes aos parâmetros significativos

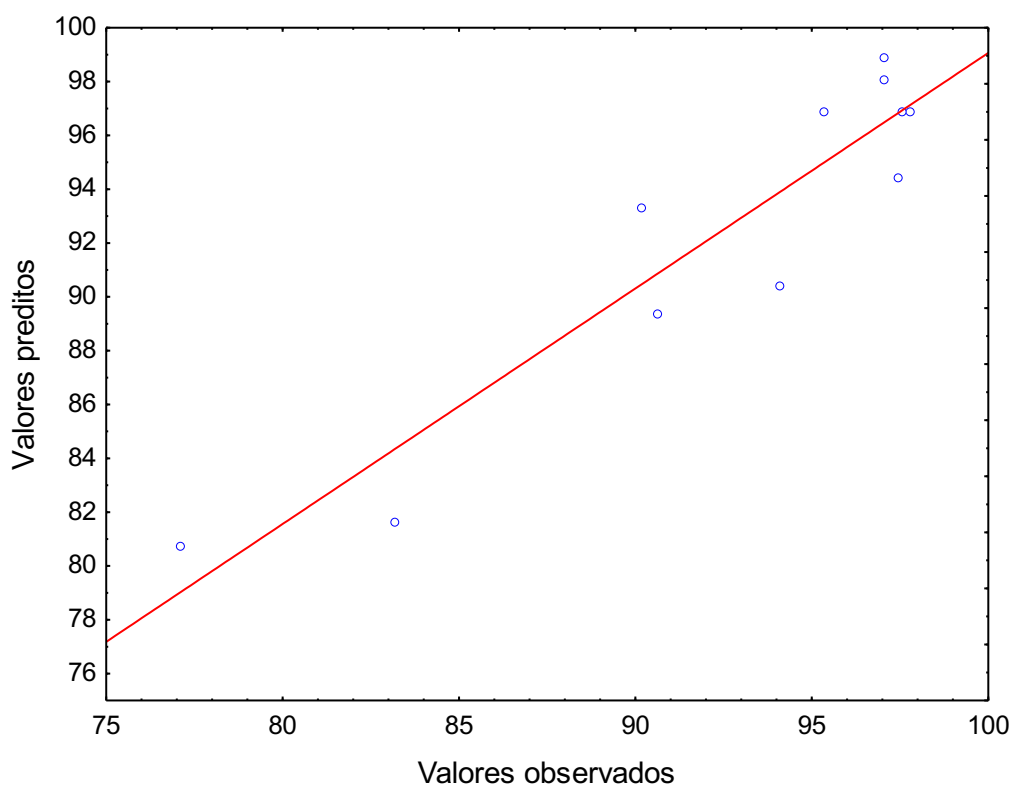
(regressão) e aos resíduos (ELMUSHYAKHI, 2021).

Dessa forma, pode-se dizer que o modelo em estudo se aproximou de ser validado, no entanto, não seguiu o requisito estabelecido, uma vez que o $F_{\text{calculado}}$ foi de 16,38, sendo este menor que o F_{tabelado} , de 19,16, para um nível de significância de 5% (Tabela 8), e com valor de p ligeiramente superior a 0,05. Por outro lado, para um nível de significância de 10%, tem-se um $F_{\text{calculado}}$ maior que o F_{tabelado} , assim, o modelo é validado, porém a previsão do modelo é prejudicada.

Ainda na Tabela 8, verifica-se que a falta de ajuste não é significativa, visto que tanto para o nível de significância de 5 como de 10% com F_{tabelado} maior que $F_{\text{calculado}}$, sugerindo ajuste adequado do modelo proposto.

Na Figura 13, é possível visualizar a distribuição dos resíduos (valores previstos pelo modelo em relação aos valores observados).

Figura 13 - Distribuição dos resíduos: valores previstos pelo modelo em relação aos valores experimentais para a degradação do corante azul reativo 5G utilizando o catalisador Co-Ox.



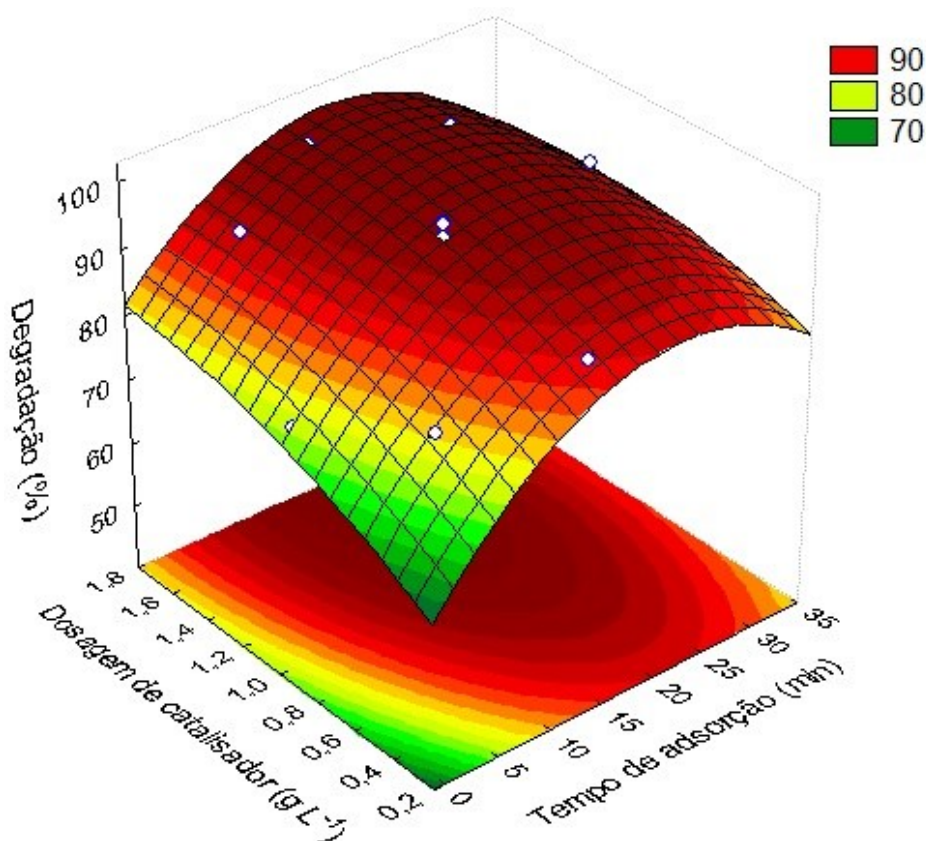
Fonte: Autoria própria (2021).

Conforme identificado na Figura 13, os valores observados (obtidos experimentalmente) estão próximos da reta (valores previstos pelo modelo) com pouca dispersão. Acrescenta-se ainda que os desvios entre eles estão distribuídos

normalmente, ou seja, desvios positivos e negativos estão na mesma proporção, não havendo um comportamento tendencioso. Desta forma, pode-se dizer que o modelo proposto resultou em um ajuste razoável entre os valores previstos e os observados para a degradação do corante azul reativo 5G.

Na análise da superfície de resposta, considerou-se a porcentagem de degradação como variável resposta, sendo construída a curva a partir dos resultados obtidos com o delineamento experimental, indicando as condições operacionais que maximizam a degradação do corante azul reativo 5G (Figura 14).

Figura 14 - Superfície de resposta da avaliação da porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G para o catalisador Co-Ox em função da dosagem de catalisador e tempo de adsorção.



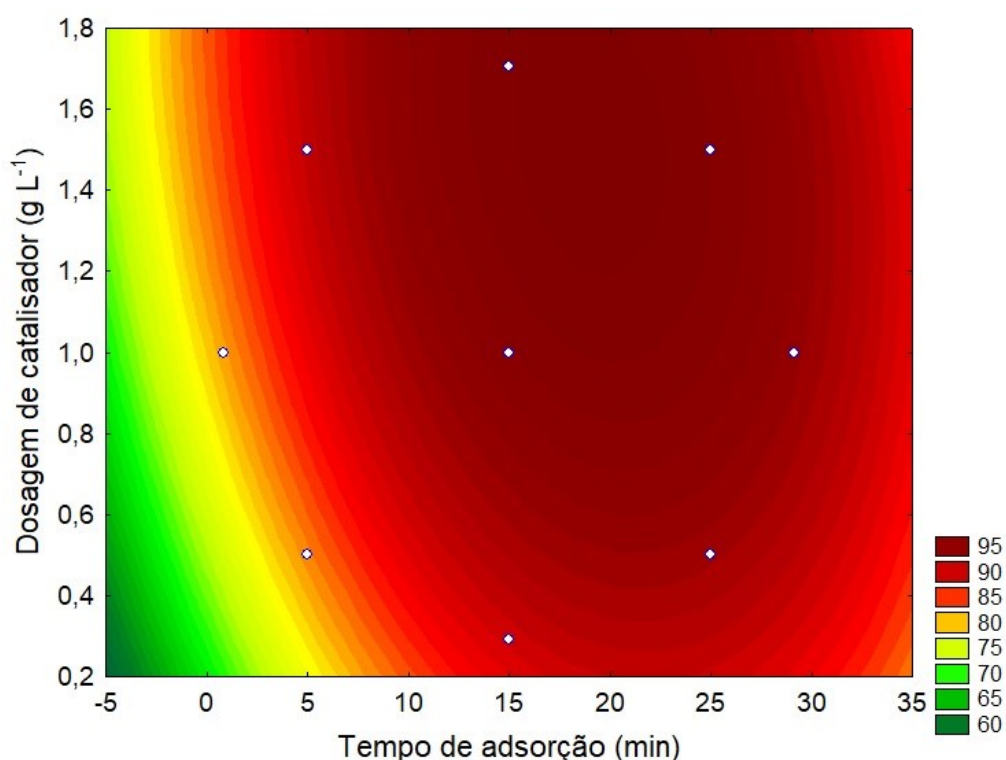
Fonte: Autoria própria (2021).

Verifica-se que para valores de tempo de adsorção entre 10 à 30 min, juntamente com dosagem de catalisador entre 0,6 à 1,8 g L⁻¹, é possível alcançar uma porcentagem de degradação nas curvas de níveis de coloração vermelho escuro, ou seja, acima de 90%.

Além disso, realizou-se a análise das variáveis em duas dimensões, na qual

os resultados são apresentados em termos do perfil de resposta, também chamado de gráfico de contorno com as curvas de níveis. Conforme a Figura 15, novamente observa-se a ampla faixa em que os níveis de degradação são superiores a 90%, porém evidenciando-se uma região entre 15 e 25 min de tempo de adsorção, com dosagem de catalisador entre 1 e 1,8 g L⁻¹, em que é possível atingir uma porcentagem de degradação de cerca de 95%.

Figura 15 - Perfil de resposta para avaliação da porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G para o catalisador Co-Ox em função da dosagem de catalisador e tempo de adsorção.



Fonte: Autoria própria (2021).

Afim de encontrar as melhores condições operacionais para as variáveis tempo de adsorção e dosagem de catalisador na eficiência de degradação do corante azul reativo 5G, realizou-se a análise dos valores críticos. De acordo com a análise estatística realizada para os dados do planejamento experimental, os valores críticos apresentados foram: tempo de adsorção de 19 min e dosagem de catalisador de 1,53 g L⁻¹, sendo essa a condição que maximiza a degradação do corante para o sistema em análise.

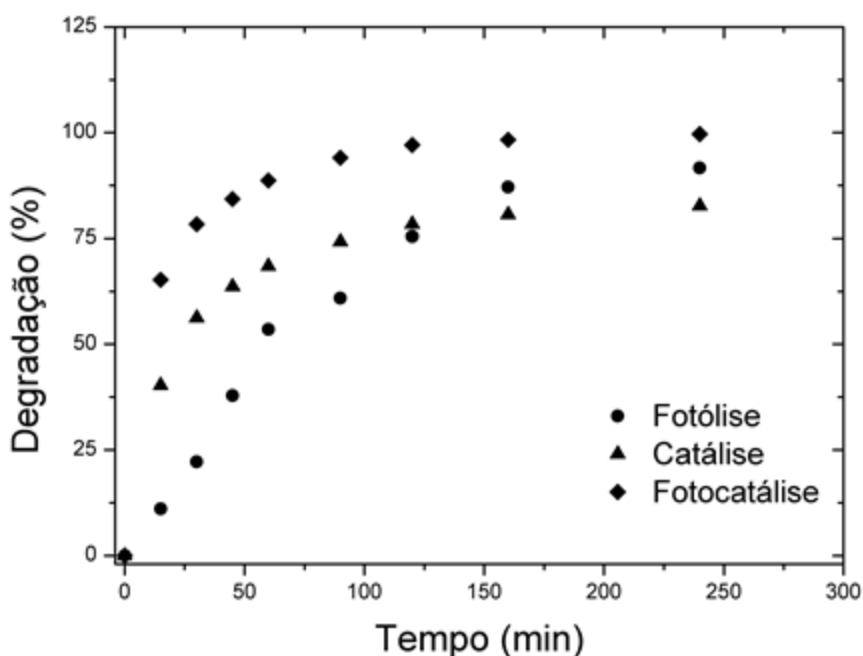
Cabe ressaltar que, apesar de o ponto ótimo indicado pelo modelo apresentar melhor degradação (99,7%), entretanto, a partir do tempo de adsorção de 15 min e da

dosagem de catalisador de 1 g L^{-1} já se tem excelentes taxas de degradação (superior a 95%).

4.4 Comparação entre os processos de catálise, fotólise e fotocatálise na degradação do corante

Empregando as condições ótimas apontadas pelo planejamento experimental para o tempo de adsorção e a dosagem de catalisador obtidas para o processo de fotocatálise, realizou-se a comparação entre diferentes métodos de degradação do corante. Estes ensaios foram realizados a fim de averiguar o efeito individual da luz UV (fotólise) e do catalisador (catálise) na degradação do corante. Dessa forma, na Figura 16, são apresentados os dados da cinética de degradação para cada um dos três processos avaliados. Cabe lembrar que para os ensaios de fotólise não foi utilizado catalisador, não sendo pertinente a consideração das condições de tempo de adsorção e dosagem de catalisador.

Figura 16 - Comparação entre diferentes métodos de degradação do corante azul reativo 5G (Cinicial $\approx 100 \text{ mg L}^{-1}$, $t_{\text{ads}} = 19 \text{ min}$, $m_{\text{cat}} = 1,53 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,0$).



Fonte: Autoria própria (2021).

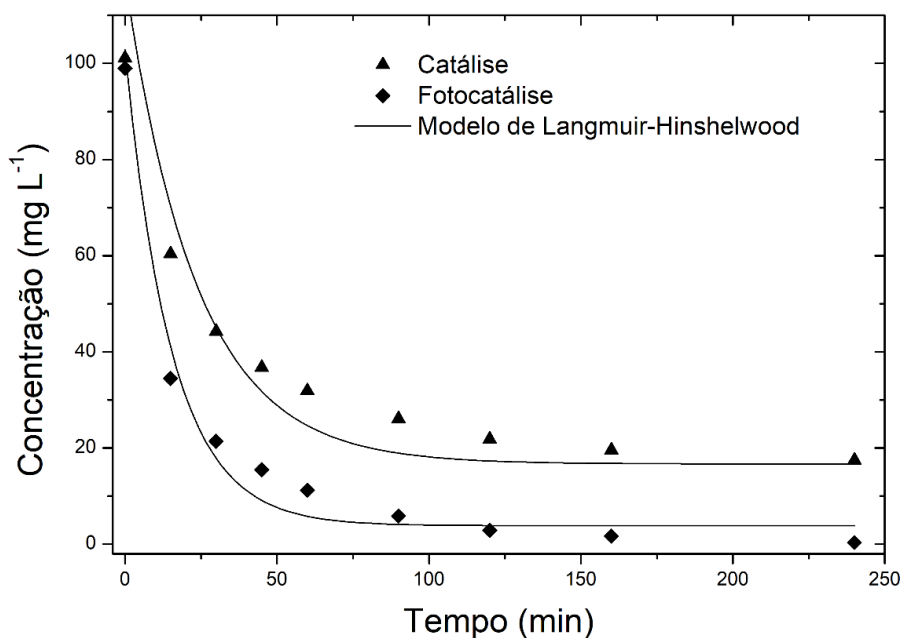
De acordo com a Figura 16, para a utilização da fotólise com luz UV, foram atingidos níveis de tratamento (91,7%) semelhantes à catálise (82,7%) e fotocatálise

(99,7%), porém, com cinética mais lenta, sendo o equilíbrio estabelecido após cerca de 180 min. Acrescenta-se que, ao realizar a fotólise com luz solar (dados não mostrados), não foi observada degradação do corante, sendo atribuído ao comprimento de onda da luz UV a capacidade de degradar o corante azul reativo 5G, que até podem estar presentes na luz solar, mas em quantidade reduzida se comparada a luz UV artificial.

Com relação à utilização de catálise, obteve-se uma porcentagem de degradação levemente inferior à fotólise e à fotocatalise. De forma geral, o processo de fotocatalise mostrou-se mais atrativo que a fotólise e catálise, apresentando porcentagem de degradação levemente superior e, no entanto, com significativa alteração na cinética da reação propiciando um processo mais rápido e eficaz. Assim, a utilização do catalisador juntamente com luz UV (fotocatalise) demonstram benefícios que viabilizam a sua utilização no que tange a eficiência de degradação do corante.

Para os testes de fotocatalise e catálise, foi, ainda, avaliada a modelagem matemática da cinética de degradação do corante azul reativo 5G pelo catalisador Co-Ox. Observa-se, conforme Figura 17, que o comportamento cinético da fotocatalise teve velocidade de decaimento da concentração de corante superior à da catálise. O modelo de Langmuir-Hinshelwood para uma cinética de reação de pseudoprimeira ordem representou as reações catalisadas pelo catalisador Co-Ox, observando-se o bom ajuste do modelo aos dados experimentais, com R^2 superior à 0,89. Os parâmetros do modelo ajustados são apresentados na Tabela 8.

Figura 17 - Cinética de degradação do corante azul reativo 5G utilizando o catalisador Co-Ox (Cinicial $\approx 100 \text{ mg L}^{-1}$, $t_{\text{ads}} = 19 \text{ min}$, $m_{\text{cat}} = 1,53 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,0$).



Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 9 - Valores dos parâmetros ajustados do modelo de Langmuir-Hinshelwood de pseudoprimeira ordem para o catalisador Co-Ox

| Método de degradação | k (min ⁻¹) | a (mg L ⁻¹) | R ² |
|----------------------|------------------------|-------------------------|----------------|
| Catálise | 0,042 ± 0,008 | 16,7 ± 4,1 | 0,8929 |
| Fotocatálise | 0,065 ± 0,008 | 3,82 ± 2,02 | 0,9761 |

Fonte: Autoria própria (2021).

Como pode ser observado na Tabela 9, a constante cinética do processo de fotocatálise ($0,065 \pm 0,008 \text{ min}^{-1}$) apresentou-se superior quando comparada a catálise ($0,042 \pm 0,008 \text{ min}^{-1}$), indicando a maior taxa de velocidade de reação observada para a fotocatálise.

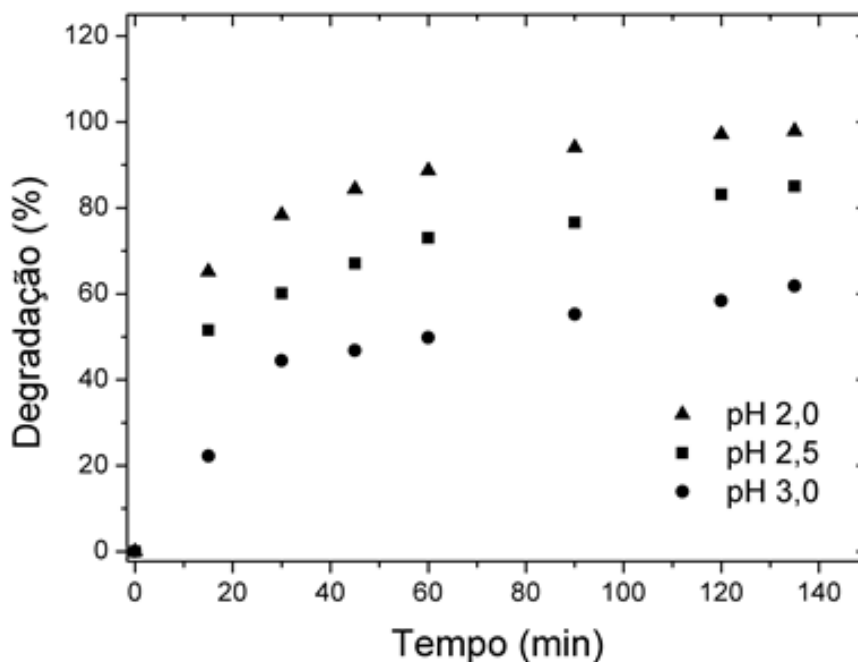
4.5 Teste de pH

A degradação do corante azul reativo 5G foi avaliada ainda sob irradiação UV para diferentes valores de pH (2,0; 2,5 e 3,0), afim de determinar como o processo é afetado pelo emprego de diferentes valores de pH inicial da solução de corante.

Para todos os valores de pH avaliados, o catalisador mostrou eficiência na

degradação do corante azul reativo 5G, conforme Figura 18.

Figura 18 - Efeito do pH na degradação do corante azul reativo 5G utilizando o catalisador Co-Ox pelo processo de fotocatalise ($C_{\text{inicial}} \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$, $t_{\text{ads}} = 19 \text{ min}$, $m_{\text{cat}} = 1,53 \text{ g L}^{-1}$).



Fonte: Autoria própria (2021).

Porém, em condições mais ácidas ($\text{pH} = 2,0$), sugere-se que a superfície do catalisador apresenta uma carga líquida positiva (característica catiônica), enquanto o corante azul reativo 5G têm caráter aniônico, sendo assim carregado negativamente. Dessa forma, resulta-se em uma atração eletrostática entre o catalisador e o corante, obtendo-se, assim, uma melhor adsorção e reação na superfície do catalisador, com subsequente maior degradação, chegando a 97,9%. Conforme o aumento do pH, a taxa de degradação do corante decaiu gradativamente para os valores de pH 2,5 e 3,0 (85,1 e 61,9%, respectivamente). Estes resultados estão de acordo com os dados apresentados por Alkaim et al. (2014), nos quais o catalisador apresentou maiores taxas de degradação de corante aniônico em valores de pH baixos. Deste modo, justifica-se a escolha do pH 2,0, que foi utilizado para todos os demais ensaios realizados neste estudo.

4.6 Reator fotocatalítico solar

4.6.1 Construção do reator fotocatalítico solar

Os tubos de vidro borosilicato instalados no reator fotocatalítico solar construído estão apresentados na Figura 19.

Figura 19 - Reator fotocatalítico solar com: (a) Disposição dos tubos de vidro borosilicato vazios e (b) com a solução de corante azul reativo 5G antes da fotocatalise (Cinicial $\approx 100 \text{ mg L}^{-1}$).



Fonte: Aatoria própria (2021).

Neste trabalho, foram utilizadas duas bombas, estas foram dispostas como mostrado na Figura 20, sendo a bomba da parte superior responsável pela recirculação nos tubos de vidro, e a bomba inferior empregada para recirculação no reservatório.

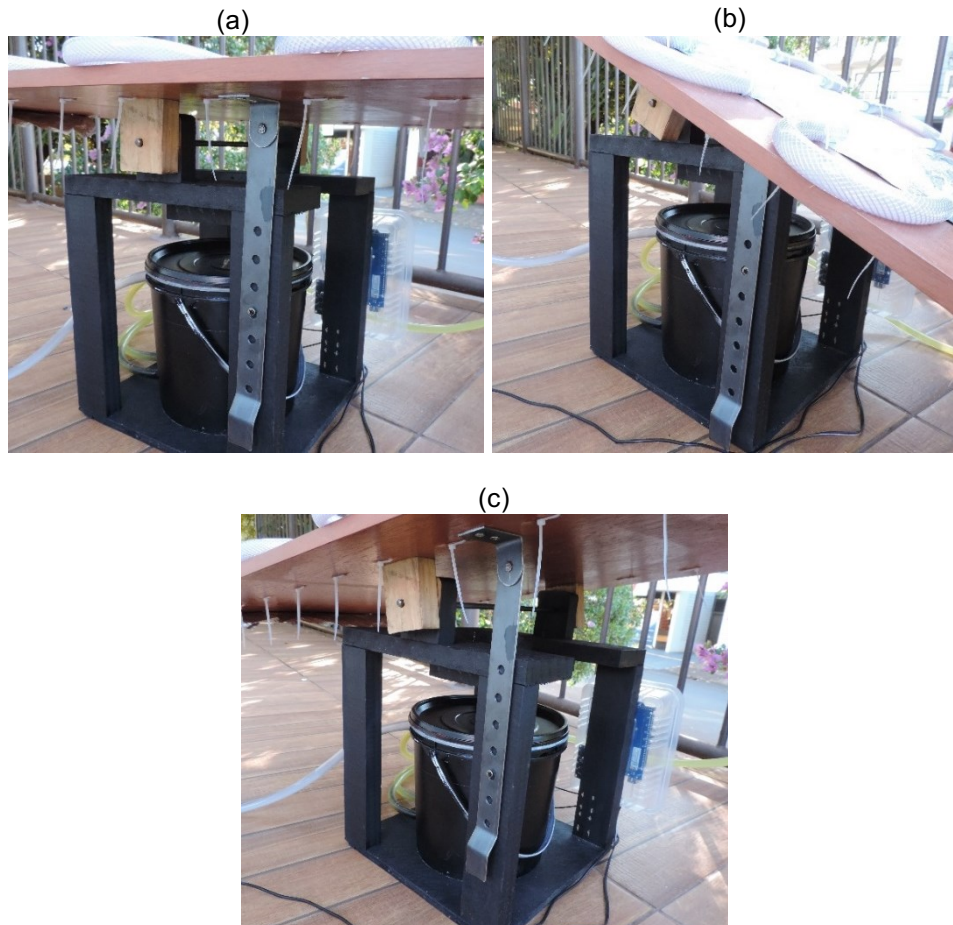
Figura 20 - Disposição das bombas de recirculação do reator fotocatalítico solar.



Fonte: Aatoria própria (2021).

Na Figura 21, observa-se a barra metálica instalada para ajuste da inclinação dos tubos de vidro afim de maximizar a incidência solar.

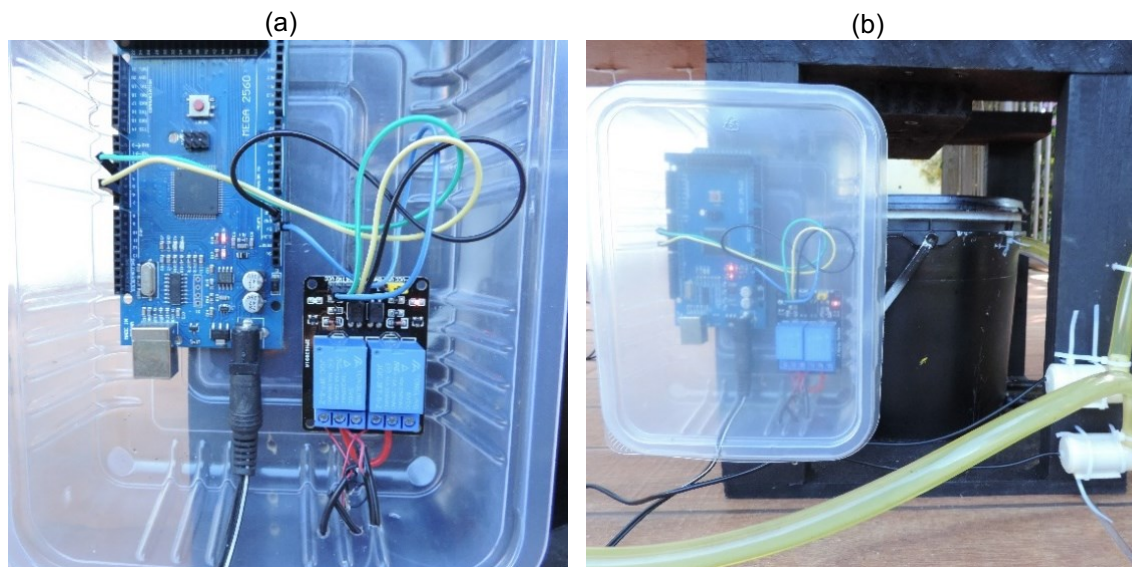
Figura 21 - Ajuste da inclinação dos tubos de vidro do reator fotocatalítico solar.



Fonte: Autoria própria (2021).

Os componentes eletrônicos implementados para a automatização do reator fotocatalítico solar são mostrados nas Figuras 22(a) e 22(b), sendo estes colocados em reservatório de plástico para proteção.

Figura 22 - (a) Componentes eletrônicos implementados no reator fotocatalítico solar construído, e (b) posicionamento do sistema eletrônico.



Fonte: Autoria própria (2021).

4.6.2 Testes de fotocatalise e funcionamento do reator

Com objetivo de verificar a adequabilidade do funcionamento do reator fotocatalítico solar, realizou-se um teste de fotocatalise, sendo avaliada a cinética de reação empregando-se o catalisador Co-Ox. Foram empregadas neste ensaio as condições operacionais que maximizam a degradação do corante azul reativo 5G, apontadas pelo planejamento experimental ($m_{\text{cat}} = 1,53 \text{ g L}^{-1}$ e $t_{\text{ads}} = 19 \text{ min}$). Conforme a Figura 23, na primeira amostra a esquerda tem-se a amostra de concentração inicial de aproximadamente 100 mg L^{-1} , com coloração azul intensa. É possível visualizar a descoloração gradativa, com significativa descoloração da solução após 8 h de exposição à luz solar para os ensaios de fotocatalise no reator fotocatalítico solar. Para as amostras da direita (com maiores tempos de exposição solar), observa-se que praticamente não há mais presença do corante, com aspecto de cores claras das soluções, evidenciando uma satisfatória degradação do corante e funcionamento do reator.

Figura 23 - Amostras dos ensaios experimentais de fotocatalise para degradação do corante azul reativo 5G utilizando reator fotocatalítico solar construído.



Fonte: Autoria própria (2021).

Apesar do resultado satisfatório em questões de degradação do corante, visualizado pela descoloração da solução observado no funcionamento do reator fotocatalítico solar, cabe lembrar que estas podem ser avaliadas em estudos futuros, a fim de que sejam otimizadas e possibilite a obtenção de maiores porcentagens de degradação. Além disso, como foram realizados ensaios apenas em um dia (dados coletados em um dia de outono), os resultados podem ter sido impactados pelos níveis de radiação no dia específico, com possibilidade de maximização da velocidade de degradação de acordo com a intensidade da luz solar. Isso pode ser conseguido, por exemplo, com a realização dos ensaios em dias de verão, atentando-se ao horário do dia em que o processo fotocatalítico seja executado.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi possível recuperar o cobalto a partir do material catódico de baterias íon-lítio exauridas, produzindo-se um catalisador com eficiência na degradação do corante azul reativo 5G. Com base nas análises de caracterizações realizadas, confirmou-se que houve a formação de um composto à base de cobalto.

A partir dos resultados obtidos no planejamento experimental DCCR 2², identificaram-se as condições que maximizam a capacidade de degradação do corante azul reativo 5G como sendo tempo de adsorção 19 min e dosagem de catalisador 1,53 g L⁻¹. Além disso, o modelo matemático proposto se ajustou adequadamente ao processo, conforme indicado pela ANOVA.

Para a cinética de reação, observou-se que o modelo de Langmuir-Hinshelwood se ajustou adequadamente aos dados, apresentando constantes de velocidade de $0,042 \pm 0,008 \text{ min}^{-1}$ e de $0,065 \pm 0,008 \text{ min}^{-1}$ para a catálise e fotocátalise, respectivamente. Ao comparar-se os diferentes métodos de tratamento na degradação do corante azul reativo 5G, verificou-se que tanto a fotólise quanto a catálise apresentam taxas de degradação efetivas, mas a junção dos dois processos, por meio da fotocátalise, proporciona uma cinética de degradação mais rápida e uma maior eficiência global de degradação. Assim, destaca-se o potencial de emprego do catalisador associado à luz UV na degradação de corantes têxteis.

Neste contexto, buscou-se a aplicação do catalisador Co-Ox em um processo que fosse economicamente viável pela utilização da luz solar e que minimizasse impactos ambientais. O reator fotocatalítico solar mostrou eficiência no funcionamento, no qual foi possível verificar visualmente a degradação do corante.

Por meio deste trabalho foi possível verificar a eficiência do catalisador sintetizado na degradação do corante azul reativo 5G considerando-se o processo de fotocátalise como sendo uma alternativa eficaz, podendo ser aprimorado com reatores fotocatalíticos usando luz solar. Ressalta-se ainda, a relevância da aplicação da logística reversa, sendo viabilizada pela destinação adequada de um resíduo sólido gerado de baterias de aparelhos celulares exauridas, aplicável concomitantemente ao conceito de tecnologia limpa para tratamento de efluentes industriais líquidos contendo corantes.

Para trabalhos futuros, sugere-se o estudo mais aprofundado de modelos cinéticos que melhor descrevam as reações de degradação. Já para o reator

fotocatalítico, sugere-se a leitura de absorvância das amostras antes e após o tratamento, além da utilização de outros corantes para degradação pelo processo de fotocatalise. Sugere-se também a possibilidade de reutilização do catalisador, em termos de atividade catalítica.

REFERÊNCIAS

- ADEKUNLE, A. et al.; Potential of cobalt and cobalt oxide nanoparticles as nanocatalyst towards dyes degradation in wastewater. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 21, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352507X19303282>.
- ALKAIM, A. F. et al.; Effect of pH on adsorption and photocatalytic degradation efficiency of different catalysts on removal of methylene blue. **Asian Journal of Chemistry**, v. 26, n. 24, p. 8445-8448, 2014. Disponível em: http://www.asianjournalofchemistry.co.in/User/ViewFreeArticle.aspx?ArticleID=26_26_37.
- AO, X. et al.; Peracetic acid-based advanced oxidation processes for decontamination and disinfection of water: A review. **Water Research**, v.188, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135420310149?via%3Dihub>.
- BALBINO, R. O.; **Remoção do corante azul de metileno por fotocatalise heterogênea com radiação UV artificial e dióxido de titânio (TiO) como catalisador**. 2015. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão. 2015.
- BARBIERI, E. M. S. et al.; Recycling of spent ion-lithium batteries as cobalt hydroxide, and cobalt oxide films formed under a conductive glass substrate, and their electrochemical properties. **Journal of Power Sources**, v. 269, p. 158-163, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775314010362>.
- BARIK, S. P.; PRABAHARAN, G.; KUMAR, B.; An innovative approach to recover the metal values from spent lithium-ion batteries. **Waste Management**, v.51, p.222-226, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X15301884>.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P.; The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n.1, p. 373-380, 1951.
- BERTUOL, D. A. et al.; Recovery of cobalt from spent lithium-ion batteries using supercritical carbon dioxide extraction. **Waste Management**, v. 51, p. 245-251, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X16300964?via%3Dihub>.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p.309–316, 1938.
- CHEN C. et al.; Cobalt-Tetracarboxyl-Phthalocyanine Linked with Fe₃O₄/Chitosan Microspheres - Efficient Catalyst for Dye Degradation. **Catalysis Letters**, v. 147, p. 2399-2409, 2017.

CHRISTY, M. et al.; Lithium insertion behavior of nanoscopic Co_3O_4 prepared with avian egg membrane as a template. **Bulletin-Korean Chemical Society**, v. 32, n. 4, 2011. Disponível em: <http://koreascience.or.kr/article/JAKO201115037886533.page>.

COSTA, A. J. et al.; Beneficiation of cobalt, copper and aluminum from wasted lithium-ion batteries by mechanical processing. **International Journal of Mineral Processing**, v. 145, p. 77-82, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751615300016?via%3Dihub>.

CRUZ, J. C. et al.; Synthesis and characterization of cobalt nanoparticles for application in the removal of textile dye. **Journal of Environmental Management**, v. 242, p. 220-228, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479719305262?via%3Dihub>.

DAS, D. et al.; Nickel doped graphitic carbon nitride nanosheets and its application for dye degradation by chemical catalysis. **Materials Research Bulletin**, v. 101, p. 291-304, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540817344318>.

DIALLO, A.; BEYE, A. C.; DOYLE, T. B.; PARK, E.; Green synthesis of Co_3O_4 nanoparticles via *Aspalathus linearis*: Physical properties. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v.8, n. 3-4, p. 30-36, 2015. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/17518253.2015.1082646>.

DUMAN, G. M.; KONGAR, E.; GUPTA, S. M.; Estimation of electronic waste using optimized multivariate grey models. **Waste Management**, v. 95, p. 241-249, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X19304015?via%3Dihub>.

DUTTA, D. et al.; Close loop separation process for the recovery of Co, Cu, Mn, Fe and Li from spent lithium-ion batteries. **Separation and Purification Technology**, v. 200, p. 327-334, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586617341370?via%3Dihub>.

EBRAHIMZADE, H.; KHAYATI, G. R.; SCHAFFIE, M.; Thermal decomposition kinetics of basic carbonate cobalt nanosheets obtained from spent Li-ion batteries: Deconvolution of overlapping complex reactions. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 28, p. 1265-1274, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003632618647338>.

EDLA, R. et al.; Highly photo-catalytically active hierarchical 3D porous/urchin nanostructured Co_3O_4 coating synthesized by Pulsed Laser Deposition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166-167, p. 475-484, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337314007772?via%3Dihub#!>.

ELMUSHYAKHI, A.; Parametric characterization of nano-hybrid wood polymer composites using ANOVA and regression analysis. **Structures**, v. 29, p. 652-662, 2021. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352012420307116?via%3Dihub>.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4^a. ed.; Editora LTC, Rio de Janeiro, 2009.

FREITAS, M. B. J. G; GARCIA, E. M.; Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 171, p. 953-959, 2007. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307014784?via%3Dihub>.

GAINES, L.; The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course. **Sustainable Materials and Technologies**, v.1-2, p. 2-7, 2014. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214993714000037?via%3Dihub>.

GANTER, M. J. et al.; Cathode refunctionalization as a lithium ion battery recycling alternative. **Journal of Power Sources**, p. 274-280, 2014. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775314001025>.

GARCIA, E. M et al.; Electrochemical recycling of cobalt from spent cathodes of lithium-ion batteries: its application as coating on SOFC interconnects. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, p. 1373-1379, 2011. Disponível em:

<https://link.springer.com/article/10.1007/s10800-011-0339-3>.

GOSWAMI, M.; Enhancement of photocatalytic activity of synthesized Cobalt doped Zinc Oxide nanoparticles under visible light irradiation. **Optical Materials**, v. 109, 2020. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346720307412?via%3Dihub>.

GOURLEY, S. W. D.; OR, T.; CHEN, Z.; Breaking Free from Cobalt Reliance in Lithium-Ion Batteries. **IScience**, v. 23, 2020. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589004220306970>.

GROSS, T.; HESS, C.; Raman diagnostics of LiCoO₂ electrodes for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 256, p. 220-225, 2014. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775314001086?via%3Dihub>.

GURGUL, A.; SZCZEPANIAK, W.; ZABLOCKA-MALICKA, M.; Incineration and pyrolysis vs. steam gasification of electronic waste. **Science of the Total Environment**, v. 624, p. 1119-1124, 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969717335787?via%3Dihub>.

HERRMANN, J.; Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 461-468, 2010. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337310002110?via%3Dihub>

IRFAN, R. M. et al.; Incorporating a molecular co-catalyst with a heterogeneous semiconductor heterojunction photocatalyst: Novel mechanism with two electron-transfer pathways for enhanced solar hydrogen production. **Journal of Catalysis**, v.

353, p. 274-285, 2017. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951717302178?via%3Dihub>.

IUPAC: Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure Appl. Chem**, v. 66, p.1739–1758, 1994.

JELOKHANI, F.; SHEIBANI, S.; ATAIE, A. Adsorption and photocatalytic characteristics of cobalt ferrite-reduced graphene oxide and cobalt ferrite-carbon nanotube nanocomposites. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 403, 2020. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603020306651?via%3Dihub>.

KAUSLEY, S. B. et al.; Mineralization of alkyd resin wastewater: Feasibility of different advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 3690-3701, 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343717301379?via%3Dihub>.

KOLI, P. et al.; Fabrication and characterization of pure and modified Co_3O_4 nanocatalyst and their application for photocatalytic degradation of eosine blue dye: a comparative study. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 8, p. 453-463, 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs40097-018-0287-0>.

LAIN, M. J.; Recycling of lithium ion cells and batteries. **Journal of Power Sources**, v. 97-98, p. 736-738, 2001. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775301006000>.

LAKSHMANAN, R.; BABU, G.; BHUVANESWARI, D.; Temperature dependent surface morphology and lithium diffusion kinetics of LiCoO_2 cathode. **Metals and Materials International**, v. 18, n.2, p. 249-255, 2012. Disponível em:

https://krc.cecni.res.in/ro_2012/2012-060.pdf.

LAS, R. et al.; Fungi of Biotechnological Interest in the Discoloration of Textile Effluents. **Engineering & Fashion Technology**, v.4, p.500-503, 2018. Disponível em:

<https://crimsonpublishers.com/tteft/pdf/TTEFT.000587.pdf>.

LELLIS, B. et al.; Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research and Innovation**, v. 3, p. 275-290, 2019. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452072119300413?via%3Dihub>.

LEVENSPIEL, O.; **Engenharia das Reações Químicas**, 3ª ed.; Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 2000.

LI, L. et al.; Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic assisted leaching process. **Journal of Power Sources**, v. 262, p. 380-385, 2014. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775314005011>.

LIMA, C. S. et al.; Photodecomposition and color removal of a real sample of textile

wastewater using heterogeneous photocatalysis with polypyrrole. **Solar Energy**, v. 114, p. 105-113, 2015. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X15000523?via%3Dihub>.

LIU, C. et al.; Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v.228,p.801-813, 2019. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652619314015?via%3Dihub>.

LIU, K. et al.; From spent graphite to recycle graphite anode for high-performance lithium ion batteries and sodium ion batteries. **Electrochimica Acta**, v.356, 2020.

Disponível: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468620312494>.

LUO, H. et al.; Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, 2020. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894720333180?via%3Dihub>.

LV, W. et al.; A sustainable process for metal recycling from spent lithium-ion batteries using ammonium chloride. **Waste Management**, v. 79, p. 545-553, 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X18305142?via%3Dihub>.

MARCOCCIA, C. G.; PELUSO, M. A.; SAMBETH, J. E.; Synthesis, characterization and catalytic properties of cobalt oxide recovered from spent lithium-ion batteries. **Molecular Catalysis**, v. 481, 2020. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468823118305467?via%3Dihub>.

MARIEN, C. B. D. et al., Kinetics and mechanism of Paraquat's degradation: UV-C photolysis vs UV-C photocatalysis with TiO₂/SiC foams. **Journal of Hazardous Materials**, v. 370, p. 164-171, 2019. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389418304497?via%3Dihub>.

MATHEW, M. L. et al.; Low – cost multilayered green fiber for the treatment of textile industry waste water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 365, p. 297-305, 2019.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389418310331?via%3Dihub>.

MEDIC, D. V. et al.; Classification of spent Li-ion batteries based on ICP-OES/X-ray characterization of the cathode materials. **Hemjska Industrija**, v. 74, p. 221-230, 2020. Disponível em: <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0367-598X2000012M#.X35V7mhKjIU>.

MOSSALI, E. et al.; Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments. **Journal of Environmental Management**, v. 264, 2020. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479720304345?via%3Dihub>.

MUNIYASAMY, A. et al.; Process development for the degradation of textile azo dyes

(mono-, di-, poly-) by advanced oxidation process - Ozonation: Experimental & partial derivative modelling approach. **Journal of Environmental Management**, v. 265, 2020. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479720303327?via%3Dihub>.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; Recovered materials from spent lithium-ion batteries (LIBs) as adsorbents for dye removal: Equilibrium, kinetics and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 4631-4643, 2016. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343716303840?via%3Dihub>.

NEJUMAL, K. K. et al.; Sonochemical degradation of a pharmaceutical waste, atenolol, in aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 4297-4308, 2014. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/259202443_Sonochemical_degradation_of_a_pharmaceutical_waste_atenolol_in_aqueous_medium.

PATEL, N. et al.; Cobalt/cobalt oxide nanoparticles-assembled coatings with various morphology and composition synthesized by pulsed laser deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 235, p. 784-791, 2013. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025789721300844X?via%3Dihub>.

PENG, C. et al.; Selective reductive leaching of cobalt and lithium from industrially crushed waste Li-ion batteries in sulfuric acid system. **Waste Management**, v. 76, p. 582-590, 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X18301417?via%3Dihub>.

PINNA, E. G. et al.; Cathodes of spent Li-ion batteries: Dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors. **Hydrometallurgy**, v. 167, p. 66-71, 2017. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X16307812?via%3Dihub>.

QIN, L. et al.; Three novel Co(II)/Ni(II)-based coordination polymers as efficient heterogeneous catalysts for dye degradation. **CrystEngComm**, v. 20, p. 4042-4048, 2018.

ROCHA, P.A.; **Degradação de moléculas orgânicas catalisada por materiais catódicos reciclados de baterias de celular**. 2017. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São João Del Rei, Sete Lagoas, 2017.

Disponível em: https://ufsj.edu.br/ppgmaq/dissertacoes_e_teses_defendidas.php.

SAMSAMI, S. et al.; Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 143, p. 138-163, 2020. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582020305711?via%3Dihub>.

SANTANA, I. L. et al.; Photocatalytic properties of Co₃O₄/LiCoO₂ recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent. **Materials Chemistry and Physics**, v. 190, p. 38-44, 2017. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058417300032>.

SARAVAN, R. S. et al.; Evaluation of the photocatalytic efficiency of cobalt oxide nanoparticles towards the degradation of crystal violet and methylene violet dyes. **OPTIK - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 207, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003040262030262X>.

SATHISHKUMAR, K. et al.; Sequential electrochemical oxidation and bio-treatment of the azo dye congo red and textile effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 200, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1011134419312928?via%3Dihub>.

SHARMA, A.; AHMAD, J.; FLORA, S. J. S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**, v. 167, p. 223-233, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935118303748?via%3Dihub>.

SILVA, C. R. M.; **Operations & production management**. Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019. ISBN 978-85-7247-224-1. Disponível em: <https://www.atenaeditora.com.br/wp-content/uploads/2019/03/E-book-Operations-Production-Management.pdf#page=87>.

SONG, Q.; LI, J.; Environmental effects of heavy metals derived from the e-waste recycling activities in China: A systematic review. **Waste Management**, v. 34, p. 2587-2594, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X14003675?via%3Dihub>.

TALAEKHOZANI, A. et al.; Combination of TiO₂ microreactor and electroflotation for organic pollutant removal from textile dyeing industry wastewater. **Alexandria Engineering Journal**, v. 59, p. 549-563, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110016820300533?via%3Dihub>.

TANG et al.; Recovery and regeneration of lithium cobalt oxide from spent lithium-ion batteries through a low-temperature ammonium sulfate roasting approach. **Journal of Power Sources**, v. 474, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X14003675?via%3Dihub>.

Trading Economics. Disponível em: <https://tradingeconomics.com/commodities>.

WANG, Y. et al.; Municipal solid waste incineration bottom ash supported cobalt oxide catalysts for dye degradation using sulfate radical. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, p. 246-253, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107016303248?via%3Dihub>.

WEN, J. et al.; A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 391, p. 72-123, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321631457X?via%3Dihub>.

XU, H. et al.; Synthesis and microwave absorption properties of core-shell structured Co₃O₄-PANI Nanocomposites. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 1-8, 2015.

Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2015/845983/>.

XU, M. et al.; Molten hydroxides synthesis of hierarchical cobalt oxide nanostructure and its application as anode material for lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 4876-4881, 2011. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468611003914>.

YU, M. et al.; A more simple and efficient process for recovery of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries with citric acid. **Separation and Purification Technology**, v. 215 , p. 398-402, 2019. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586618336876?via%3Dihub>.

ZAZOU, H. et al.; Treatment of textile industry wastewater by electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation process. **Journal of Water Process Engineering**, p. 214-221, 2019. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714418309152?via%3Dihub>.

ZHAO, J. et al.; Hydrometallurgical recovery of spent cobalt-based lithium-ion battery cathodes using ethanol as the reducing agent. **Environmental Research**, v. 181, 2020. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935119306000>.

ZHENG, X. et al.; A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries. **Engineering**, v. 4, p. 361-370, 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095809917308226?via%3Dihub>.

ANEXO A – CÓDIGO PARA PROGRAMAÇÃO DAS BOMBAS

```
int porta=4;
int porta1=6;
int cont=0;
int cont1=0;
int i=0;

void setup() {

    pinMode(porta, OUTPUT);
    pinMode(porta1, OUTPUT);

}

void loop() {

if(cont < 5){

    digitalWrite(porta, HIGH); //Desliga
    }

    if (cont <= 5) {

// for((i=0); (i=5); (i++1));

    digitalWrite(porta1, LOW);
    delay(60000);
    digitalWrite(porta1, HIGH);
    delay(120000);
    cont = cont + 1;
    }

    if (cont > 5) {
```



```
digitalWrite(porta1, HIGH); //Desliga
```

```
digitalWrite(porta, LOW); //Liga  
delay(60000);
```

```
digitalWrite(porta, HIGH); //Desliga  
delay(60000);
```

```
digitalWrite(porta, HIGH); //Desliga  
digitalWrite(porta1, LOW);  
delay(60000);  
//cont1 = cont + 1;  
}  
}
```