

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ - UTFPR  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIAS  
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ANDRINI KRINDGES**

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS  
UTILIZANDO CATALISADOR DE COBALTO SINTETIZADO A PARTIR DE  
BATERIAS ÍON-LÍTIO EXAURIDAS**

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2021**

**ANDRINI KRINDGES**

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS  
UTILIZANDO CATALISADOR DE COBALTO SINTETIZADO A PARTIR DE  
BATERIAS ÍON-LÍTIO EXAURIDAS**

**ASSESSMENT OF THE DEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS  
USING SYNTHESIZED COBALT CATALYS FROM DEPLEED LITHIUM-ION  
BATTERIES**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentada como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharias - DAENG da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Ana Paula de Oliveira Schmitz

Coorientador: Prof.<sup>o</sup> Dr. Wagner da Silveira

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2021**

**ANDRINI KRINDGES**

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS  
UTILIZANDO CATALISADOR DE COBALTO SINTETIZADO A PARTIR DE  
BATERIAS ÍON-LÍTIO EXAURIDAS**

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

Data de aprovação: 21 de maio de 2021

Ana Paula de Oliveira Schmitz  
Doutora em Engenharia Química  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Wagner da Silveira  
Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Jeconias Rocha Guimarães  
Doutor em Física  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

\*A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso\*

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2021**

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho é totalmente dedicado à minha mãe Rosicler Krindges, que sempre fez o possível para que este trabalho fosse concluído. Mãe, obrigada por incentivar, compreender, auxiliar e por nos dar a oportunidade do conhecimento!

As minhas irmãs, Fernanda Krindges e Andressa Krindges por sempre me apoiar e incentivar nos momentos de dificuldades.

Ao meu padrasto Vanderlei pelo incentivo e apoio aos estudos e ao meu pai Elatio Krindges (*in memoria*) que certamente ficaria orgulhoso das nossas conquistas.

À minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Paula de Oliveira Schimitz por toda a orientação, por sempre estar disposta a me auxiliar, pela paciência e dedicação ao nosso trabalho. Obrigada por ter sido uma ótima orientadora buscando sempre o melhor!

Ao meu coorientador Prof. Me. Wagner da Silveira por todo o auxílio e paciência nas análises de caracterização do material.

Ao Prof. Dr. Jecônias Guimarães por ter aceitado participar da banca e pela amizade ao longo do curso.

À empresa Pole Cola e aos colaboradores pela oportunidade e flexibilidade.

As minhas amigas de infância Carla Albert e Evelyn Zembranni, por me apoiarem. As minhas amigas e colegas de curso Ana Cristina Mariott e Jaqueline Lazzarotto, por terem se tornado grandes amigas e conselheiras. E aos meus amigos do curso e da UTFPR-FB que tornaram os dias mais leves no decorrer desta caminhada.

À Central de Análises da UTFPR - Campus Pato Branco pela realização das análises DRX FTIR e MEV.

À Universidade Federal do Pampa - Campus Bagé e ao Professor Eduardo Cerreta Moreira por realizarem as análises Raman.

À Universidade Federal de Santa Maria – Campus Santa Maria por realizarem as análises de Fisissorção de Nitrogênio.

À Central analítica da UNIOESTE - Campus Toledo por realizarem a análise TXRF.

À COEXP da UTFPR - Campus Francisco Beltrão que forneceu o espaço para a realização do trabalho. E a todos os colaboradores da UTFPR por fornecer a oportunidade do conhecimento e realização do curso.

De forma geral, a todas as pessoas que contribuíram diretamente e indiretamente na minha formação, agradeço de todo coração.

## RESUMO

No presente trabalho, estudou-se a recuperação do cobalto (Co) a partir de baterias de íon-lítio exauridas oriundas de *notebooks*, adotando a metodologia de precipitação química para a recuperação do óxido de cobalto (CoO<sub>x</sub>). O material recuperado foi submetido a análises de caracterização de fisissorção de N<sub>2</sub>, MEV, TXRF, DRX, FTIR, e Raman, as quais forneceram informações sobre a estrutura, morfologia e a concentração elementar do material sintetizado. O CoO<sub>x</sub> foi empregado como catalisador nos ensaios de degradação do corante azul reativo 5G com concentração inicial de 100 mg L<sup>-1</sup> utilizando as técnicas de fotólise, catálise e fotocatálise. Com o intuito de encontrar as melhores condições operacionais, empregou-se o planejamento experimental DCCR 2<sup>2</sup> utilizando 2 variáveis independentes, sendo elas pH e dosagem de catalisador, considerando-se como resposta a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G para os ensaios de catálise e fotocatálise. As melhores condições operacionais indicadas foram para pH 1,8 e dosagem de catalisador 1,5 g L<sup>-1</sup>, obtendo-se 83,32% de degradação para a catálise e 99,13% para a fotocatálise. Além disso, foram realizados ensaios cinéticos de degradação, com condições operacionais de pH 2 e dosagem de catalisador 1 g L<sup>-1</sup> para as técnicas de fotólise, catálise e fotocatálise. O processo de catálise apresentou-se como a melhor proposta de degradação, considerando a viabilidade econômica e sustentável do processo por não ser requerida a exposição de luz UV para o tratamento, verificando-se degradação maior que 80% a partir de 60 minutos de operação. Para os ensaios de reuso do catalisador, verificou-se que não se teve perdas significativas na eficiência catalítica do CoO<sub>x</sub>, possibilitando o uso em mais ciclos de degradação do corante azul reativo 5G. Ademais, foram realizados ensaios de degradação de poluentes utilizando o catalisador sintetizado e a luz solar como fonte de fotoativação, demonstrando-se promissor para o tratamento dos efluentes avaliados como de indústrias de tintas, laticínio, frigorífico e o corante têxtil preto sulfuroso. Neste contexto, a síntese do catalisador CoO<sub>x</sub> mostrou-se viável economicamente e ambientalmente, visto que, utiliza-se o conceito de economia circular, criando novos produtos e consequentemente reduzindo impactos ambientais decorrentes de resíduos sólidos (baterias íon-lítio) e líquidos (efluentes industriais) que necessitam de uma adequada destinação.

**Palavras-chave:** recuperação; bateria íon-lítio; azul reativo 5G; catalisador; degradação.

## ABSTRACT

In the present work, the recovery of cobalt (Co) from exhausted lithium-ion batteries from notebooks was studied, adopting the chemical precipitation methodology for the recovery of cobalt oxide (CoOx). The recovered material was subjected to physiosorption of N<sub>2</sub>, MEV, TXRF, DRX, FTIR, and Raman characterization analyzes, which provided information on the structure, morphology and elementary concentration of the synthesized material. CoOx was used as a catalyst in the degradation tests of reactive blue 5G dye with an initial concentration of 100 mg L<sup>-1</sup> using the techniques of photolysis, catalysis and photocatalysis. In order to find the best operational conditions, the DCCR 2<sup>2</sup> experimental design was used using 2 independent variables, namely pH and catalyst dosage, considering as a response the degradation percentage of the 5G reactive blue dye for the catalysis tests and photocatalysis. The best operational conditions indicated were for pH 1.8 and catalyst dosage 1.5 g L<sup>-1</sup>, obtaining 83.32% degradation for catalysis and 99.13% for photocatalysis. In addition, kinetic degradation tests were performed, with operating conditions of pH 2 and 1 g L<sup>-1</sup> catalyst dosage for photolysis, catalysis and photocatalysis techniques. The catalysis process was presented as the best degradation proposal, considering the economic and sustainable viability of the process, as UV light exposure is not required for the treatment, with a degradation greater than 80% after 60 minutes of operation. For the reuse tests of the catalyst, it was found that there were no significant losses in the catalytic efficiency of CoOx, enabling the use in more degradation cycles of the reactive blue 5G dye. In addition, pollutant degradation tests were carried out using the synthesized catalyst and sunlight as a photoactivation source, showing promise for the treatment of effluents evaluated as from the paint, dairy, refrigerator and sulfur black textile dye industries. In this context, the synthesis of the CoOx catalyst proved to be economically and environmentally viable, since the circular economy concept is used, creating new products and consequently reducing environmental impacts resulting from solid waste (lithium-ion batteries) and liquids (effluents) that need an appropriate destination.

**Keywords:** recuperation; lithium-ion battery; reactive blue 5G; catalyst; degradation.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Componentes de computadores e respectiva composição elementar predominante.....(17)
- Figura 2 - Representação da estrutura interna de uma bateria íon-lítio e a sua composição.....(18)
- Figura 3 - Estrutura molecular do corante azul reativo 5G.....(21)
- Figura 4 - Representação do mecanismo de fotocatalise.....(24)
- Figura 5 - Precipitado de hidróxido de cobalto.....(28)
- Figura 6 – Catalisador  $\text{CoO}_x$  sintetizado a partir de B-Li.....(28)
- Figura 7 - Fluxograma para obtenção do catalisador  $\text{CoO}_x$ .....(29)
- Figura 8 - Esquemas das técnicas de degradação do corante azul reativo 5G.....(36)
- Figura 9 - Esquema de degradação de diferentes tipos de efluentes por fotocatalise com exposição à luz solar.....(42)
- Figura 10 - Análise morfológica por MEV para: (a) e (b) amostra de material catódico com ampliação de 200 e 500 vezes, respectivamente; (c) e (d) amostra de catalisador  $\text{CoO}_x$  com ampliação de 200 e 500 vezes, respectivamente.....(45)
- Figura 11 - - Difratograma de Raios-X (DRX) para: (a) cátodo de bateria de íon-lítio, (b) o composto  $\text{LiCoO}_2$  do banco de dados.....(46)
- Figura 12 - Difratograma de raios-X (DRX) para: (a) o catalisador  $\text{CoOX}$  e (b) o composto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  do banco de dados.....(47)
- Figura 13 - Análise FTIR do cátodo da bateria de íon-lítio.....(48)
- Figura 14 - Análise FTIR do catalisador  $\text{CoO}_x$ .....(49)
- Figura 15 - Espectro Raman do catalisador  $\text{CoO}_x$ .....(50)
- Figura 16 - Distribuição de resíduos: valores preditos em função dos valores observados no experimento para a degradação do corante azul 5G reativo pelo processo de catálise.....(53)
- Figura 17 - Superfície de resposta da avaliação da percentagem degradação do corante azul reativo 5G para o experimento realizado pelo processo de catálise.....(55)

Figura 18 - Perfil de resposta avaliação da porcentagem degradação do corante azul reativo 5G para o experimento realizado pelo processo de catálise.....	(56)
Figura 19 - Distribuição de resíduos: valores preditos em função dos valores observados no experimento para a degradação do corante azul 5G reativo pelo processo de fotocatálise.....	(58)
Figura 20 - Superfície de resposta da avaliação da porcentagem degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de fotocatálise .....	(59)
Figura 21 - Perfil de resposta avaliação da porcentagem degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de fotocatálise .....	(60)
Figura 22 - Dados cinéticos obtidos a partir dos ensaios de degradação pelos processos de fotólise, catálise e fotocatálise.....	(61)
Figura 23 - Cinética de degradação do corante azul reativo 5G utilizando o catalisador $\text{CoO}_x$ , pelo processo de fotocatálise.....	(62)
Figura 24 - Degradação do corante antes e depois do procedimento de fotocatálise, empregando-se o catalisados $\text{CoO}_x$ .....	(62)
Figura 25 - Cinética de degradação da solução de azul reativo 5G para o processo de: (a) catálise e (b) fotocatálise ( $C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 2, dosagem de catalisador $1 \text{ g L}^{-1}$ ).....	(64)



## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Planejamento experimental (DCCR) 2<sup>2</sup> com duas variáveis independentes para os ensaios de catálise e fotocátalise.....(37)
- Tabela 2 - Concentrações elementares presentes no material catódico (LiCoO<sub>2</sub>) e no catalisador (CoO<sub>x</sub>).....(43)
- Tabela 3 - Dados do planejamento experimental para a degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de catálise com o catalisador CoO<sub>x</sub>..... (51)
- Tabela 4 - Dados do planejamento experimental para a degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de fotocátalise com o catalisador CoO<sub>x</sub>.....(52)
- Tabela 5 - Efeitos para os fatores avaliados na degradação do corante azul reativo 5G no processo de catálise.....(53)
- Tabela 6 - - ANOVA para a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G obtida pelo processo de catálise.....(54)
- Tabela 7 - Efeitos para os fatores avaliados na degradação do corante azul reativo 5G no processo de fotocátalise.....(57)
- Tabela 8 - ANOVA da porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G para obtida pelo processo de fotocátalise.....(58)
- Tabela 9 - Valores dos parâmetros ajustados do modelo de pseudoprimeira ordem para os dados cinéticos obtidos pelos processos de catálise e fotocátalise.....(65)
- Tabela 10 - Avaliação da eficiência degradação do corante azul reativo 5G para cada ciclo de utilização do catalisador.....(65)
- Tabela 11 - Avaliação do tratamento de diferentes poluentes por fotocátalise com luz solar.....(66)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>15</b>
<b>2.1</b>	<b>Lixo eletrônico.....</b>	<b>15</b>
<b>2.2</b>	<b>Baterias de íon-lítio (B-Li).....</b>	<b>17</b>
2.2.1	Recuperação de Metais em Baterias de Íon-Lítio.....	19
<b>2.3</b>	<b>Contaminação dos recursos hídricos por efluentes líquidos.....</b>	<b>19</b>
<b>2.4</b>	<b>Corante azul reativo 5G.....</b>	<b>21</b>
<b>2.5</b>	<b>Métodos de tratamento de efluentes líquidos.....</b>	<b>22</b>
2.5.1	Fotólise.....	22
2.5.2	Catálise.....	23
2.5.3	Fotocatálise.....	23
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....</b>	<b>26</b>
<b>3.1</b>	<b>Coleta, triagem das baterias e desmantelamento.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2</b>	<b>Lixiviação e recuperação pela rota de precipitação química.....</b>	<b>27</b>
<b>3.3</b>	<b>Análises de caracterização.....</b>	<b>30</b>
3.3.1	Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF).....	30
3.3.2	Fisissorção de Nitrogênio (N <sub>2</sub> ).....	31
3.3.3	Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV).....	32
3.3.4	Difração de Raios-X (DRX).....	32
3.3.5	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)....	32
3.3.6	Espectroscopia Raman.....	33
<b>3.4</b>	<b>Preparo e análise da solução de corante.....</b>	<b>33</b>
3.4.1	Determinação da Concentração de Corante.....	34
<b>3.5</b>	<b>Ensaio de degradação do corante azul reativo 5G.....</b>	<b>34</b>
3.5.1	Fotólise.....	35
3.5.2	Catálise.....	35
3.5.3	Fotocatálise.....	35
<b>3.6</b>	<b>Planejamento experimental.....</b>	<b>36</b>
3.6.1	Análise Estatística.....	37
<b>3.7</b>	<b>Avaliação da cinética de degradação do corante azul reativo 5G.....</b>	<b>38</b>
3.7.1	Modelo Cinético de <i>Langmuir-Hinshelwood</i> .....	39
<b>3.8</b>	<b>Reutilização do catalisador.....</b>	<b>41</b>

<b>3.9</b>	<b>Avaliação da eficiência do catalisador CoO<sub>x</sub> para a degradação de outros poluentes.....</b>	<b>41</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>43</b>
<b>4.1</b>	<b>Análises de caracterização.....</b>	<b>43</b>
4.1.1	Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF).....	43
4.1.2	Fisissorção de Nitrogênio N <sub>2</sub> .....	44
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
4.1.4	Difração de Raios-X (DRX).....	46
4.1.5	Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)..	48
4.1.6	Espectroscopia Raman.....	50
<b>4.2</b>	<b>Planejamento experimental.....</b>	<b>50</b>
4.2.1	Análise estatística para avaliação dos dados obtidos pelo processo de catálise.....	52
4.2.2	Análise estatística para avaliação dos dados obtidos pelo processo de fotocatalise.....	56
<b>4.3</b>	<b>Avaliação da cinética de degradação do corante azul reativo 5G.....</b>	<b>60</b>
<b>4.4</b>	<b>Reutilização do catalisador.....</b>	<b>65</b>
<b>4.5</b>	<b>Avaliação da eficiência do catalisador CoO<sub>x</sub> para a degradação de outros poluentes.....</b>	<b>66</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>67</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>69</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O aperfeiçoamento tecnológico proporciona vantagens e avanços na vida humana, motivando a sociedade a optar por aparelhos melhores ou pela substituição dos dispositivos danificados. Entretanto, o desenvolvimento tecnológico causa impactos ao meio ambiente, pois há conseqüentemente um acréscimo na quantidade de equipamentos elétricos e eletrônicos descartados, elevando significativamente os volumes de resíduos sólidos a serem geridos. Segundo informações da Plataforma para Aceleração da Economia Circular (PACE), no ano de 2017 foram descartados mais de 44 milhões de toneladas de lixo eletrônico no meio ambiente em todo mundo (NAÇÕES UNIDAS, 2019).

O lixo eletrônico pode ser constituído por resíduos computacionais, televisores, aparelhos celulares, telefones, baterias, pilhas e entre outros dispositivos (GURGUL; SZCZEPANIAK; ZABLOCKA-MALICKA, 2017). As baterias são fonte de energia para muitos equipamentos, tornando-se um produto com alta demanda, em função da sua ampla aplicabilidade e bom desempenho, motivando a expansão do seu uso como fonte de energia em vários dispositivos, incluindo *notebooks* e até carros elétricos. Entretanto, possuem durabilidade reduzida, tornando um material dispensável e sem utilidade no final da vida útil (NATARAJAN; BORICHA; BAJAJ, 2018).

As baterias de íon-lítio (B-Li) são caracterizadas por quatro componentes principais: cátodo, ânodo, eletrólito e separador. Os materiais utilizados na composição da estrutura das baterias são principalmente polímeros, metais pesados e solventes orgânicos tóxicos (YUN et al., 2018). Estima-se, que em 1000 g de baterias de íon-lítio, 275 g são de metais pesados. Se usarmos como comparação a estatística chinesa, que prevê o descarte de 500000 toneladas de lixo eletrônico até 2020, têm-se um total de 137500 toneladas de metais pesados provenientes deste tipo de resíduo, apenas no território da China. Ao se fazer a projeção a nível mundial, evidencia-se ainda mais o quão alarmante e questionável esta situação, em razão de que toda essa quantidade de resíduos de metais pode ser aterrada ou incinerada, visto que ambas as metodologias agridem de forma negativa o meio ambiente e os seres vivos (ZHENG et al., 2018).

Com o objetivo de proporcionar o reaproveitamento de metais e minimizar os impactos negativos causados por estes quando dispostos inadequadamente, fundamenta-se a ideia de uma conduta de recuperação dos metais presentes nas baterias B-Li, como Lítio (Li), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Manganês (Mn) e Alumínio (Al). Esses metais por sua vez, apresentam alto valor comercial e a recuperação destes apresenta-se como uma maneira de diminuir a extração da natureza, visto que, as reservas naturais são limitadas (SETHURAJAN et al., 2019).

O metal com maior representatividade em peso na fita catódica da B-Li é o cobalto, conseqüentemente torna-se passível para a recuperação (MAO et al., 2020). O material recuperado apresenta potencial comercial e industrial em áreas distintas, desde áreas vinculadas à indústria química como catalisador em diversas reações químicas até aplicações voltadas a saúde humana na área médica (KHAN, 2017).

Em meio as possibilidades de aplicações para os compostos a base de cobalto, podemos citar o emprego do óxido de cobalto em reações fotocatalíticas direcionadas para a degradação de poluentes orgânicos, contribuindo de forma positiva com o meio ambiente visto que esses poluentes causam uma série de problemas ambientais principalmente se dispostos nos corpos hídricos (ESSAWY; NASSAR; ARAFA, 2018). No trabalho realizado por Sha et al. (2016), mostram-se resultados obtidos da degradação do corante azo laranja de metila com concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , observando-se a eficiência de degradação de aproximadamente 99%, o que demonstra a efetividade do emprego do catalisador a base de cobalto para tratamento de resíduos líquidos contendo corantes. No trabalho realizado por Essawy; Nassar; Arafa (2018), também averiguaram a potencialidade de degradação de corantes utilizando o catalisador de óxido de cobalto. Neste caso avaliou-se a ação do mesmo na degradação do corante azul de metileno com concentração inicial de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo verificada eficiência de 97,7%.

Assim, o emprego de processos fotocatalíticos e com o catalisador de óxido de cobalto para a degradação de poluentes orgânicos, como os corantes têxteis, apresenta-se como uma estratégia ambientalmente correta, eficiente, de custo relativamente baixo, além de geralmente não produzirem resíduos secundários (WANG; ZHUAN, 2020).

De forma geral, a recuperação do cobalto possibilita resultados positivos no âmbito ambiental e econômico, propiciando a produção de um material recuperado

com propriedades catalíticas e aplicado de forma sustentável no tratamento de efluentes líquidos contendo corantes. Dessa maneira, utiliza-se o conceito de economia circular, criando novos produtos e concomitantemente reduzindo impactos ambientais.

O objetivo do presente trabalho foi recuperar o metal cobalto a partir de baterias de íon-lítio por lixiviação ácida e aplicar o material produzido como catalisador na degradação do corante azul reativo 5G em solução aquosa. Dessa forma, foi recuperado e sintetizado compostos de cobalto a partir de baterias de *notebook* de íon-lítio por lixiviação ácida usando a rota de precipitação química. Posteriormente foi caracterizado o material produzido, visando identificar características estruturais, morfológicas e químicas. Além do mais, analisou-se a eficiência catalítica do material a base de cobalto produzido na degradação do corante azul reativo 5G pelos processos de catálise e fotocatálise. Assim como também, foi avaliado as condições experimentais que favoreçam a degradação do corante em estudo por meio de planejamento experimental, bem como analisar a cinética de degradação do mesmo.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 LIXO ELETRÔNICO

O desenvolvimento econômico proporcionou um aumento expressivo na produção de equipamentos elétricos e eletrônicos. Dentre os grandes fatores influenciadores desse estão a reduzida durabilidade dos dispositivos eletrônicos e o avanço tecnológico que propõe *design* atualizado e desenvolvimento de novas funcionalidades. Dessa forma, resulta-se no aumento de aparelhos e acessórios inutilizados e conseqüente o volume crescente desse tipo de resíduo em todo o planeta. O lixo eletroeletrônico engloba dispositivos de entretenimento como televisão, rádio, vídeo *game*, computadores e seus periféricos, aparelhos de telefone e celulares, dispositivos automotivos, armazenadores de energia como pilhas e baterias, entre outros (GURGUL; SZCZEPANIAK; ZABLOCKA-MALICKA, 2017).

Conforme o relatório da Plataforma para Aceleração da Economia Circular (PACE), no ano de 2017 foram reportados mais de 44 milhões de toneladas de lixo eletrônico em todo mundo, correspondendo a cerca de 6 kg para cada indivíduo. Além disso, o relatório emitido pela *United Nations University* (UNU), também indica tendência de aumento, com 53,6 milhões de toneladas de resíduos eletrônicos gerados a nível mundial em 2019 (7,3 kg *per capita*), estimando-se que o montante destes resíduos poderá chegar a mais de 74 milhões de toneladas em 2030. Nesta estimativa, aponta-se ainda que menos de 20% do lixo eletrônico é reciclado de forma correta (FORTI et al., 2020). Nesse contexto preocupante, estes importantes relatórios, salientam a necessidade de uma economia circular, com objetivo de não apenas extrair, usar e descartar, mas destinar e reutilizar de forma a reduzir os impactos ambientais e criar novos produtos (NAÇÕES UNIDAS, 2019).

De acordo com a lei nº 12305, de agosto de 2010, implementou-se no Brasil a Política Nacional de Resíduos Sólidos, a fim de estabelecer medidas para a reutilização, reciclagem, tratamento adequado dos resíduos sólidos, assim como a disposição e destinação final adequada (BRASIL, 2010). No entanto, muitas dificuldades são ainda enfrentadas no Brasil na sua implementação, bem como na fiscalização do cumprimento adequado da legislação. Ademais, a lei nº 12305 de

2010, não abrange todos os tipos de substâncias que podem acarretar prejuízos ao meio ambiente.

Os resíduos eletrônicos possuem composição predominante de polímeros, porém em menores frações contêm metais pesados que podem ser dispersos para o meio ambiente (GURGUL; SZCZEPANIAK; ZABLOCKA-MALICKA, 2017). A exposição de seres humanos à metais pode causar doenças cardiovasculares, infertilidade, neurotoxicidade, efeitos mutagênicos e carcinogênicos, entre outros. Pela alta mobilidade dos íons metálicos, ao serem dispostos no meio ambiente, por exemplo em aterros e lixões, podem contaminar o solo e facilmente serem lixiviados para os recursos hídricos, impactando na fauna, flora e toda a cadeia alimentar (BHOWMIK et al., 2015). Outra destinação comumente empregada para o lixo eletrônico consiste na incineração na qual são liberados gases tóxicos na atmosfera (KIDDEE; NAIDU; WONG, 2013).

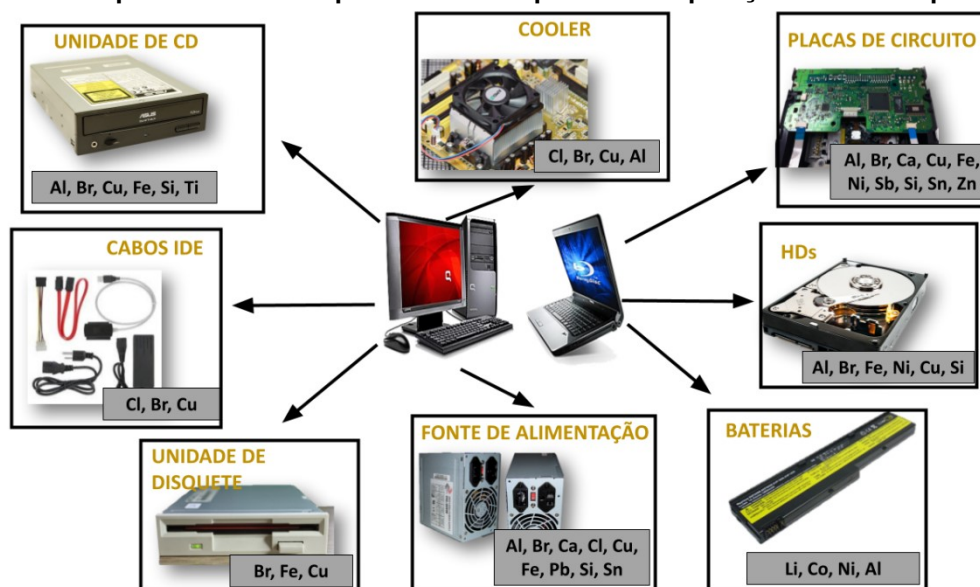
Entretanto, além da importância ambiental da destinação desses resíduos, avalia-se ainda a relevância econômica. Estudos indicam a viabilidade técnica e financeira da recuperação de metais presentes em resíduos de certos componentes eletroeletrônicos pelo alto valor agregado destes no mercado (DIAZ; CLARK; LISTER, 2017).

Como reportado por Sethurajan et al. (2019), esses elementos são encontrados na natureza, porém, com limitação das reservas naturais. Portanto, faz-se necessária a elaboração de estratégias para que esses elementos apresentem maior disponibilidade no mercado. Desse modo, uma possibilidade encontra-se na recuperação dos metais presentes no lixo eletrônico, que mesmo no fim de sua vida útil, continuam presentes, não sendo consumidos pela utilização do produto (RAZI, 2016).

Dentre os equipamentos eletrônicos com grande potencial de recuperação de metais destacam-se os componentes de computadores, como as baterias de íon-Lítio de *notebooks*, visto a substituição dos computadores em ritmo acelerado e vida útil relativamente reduzida das baterias (HE et al., 2019). No estudo realizado por Kohl e Gomes (2018), avaliou-se as características de vários componentes de computadores e os respectivos elementos com maior representatividade, como mostrado na Figura 1.



Figura 1 - Componentes de computadores e respectiva composição elementar predominante



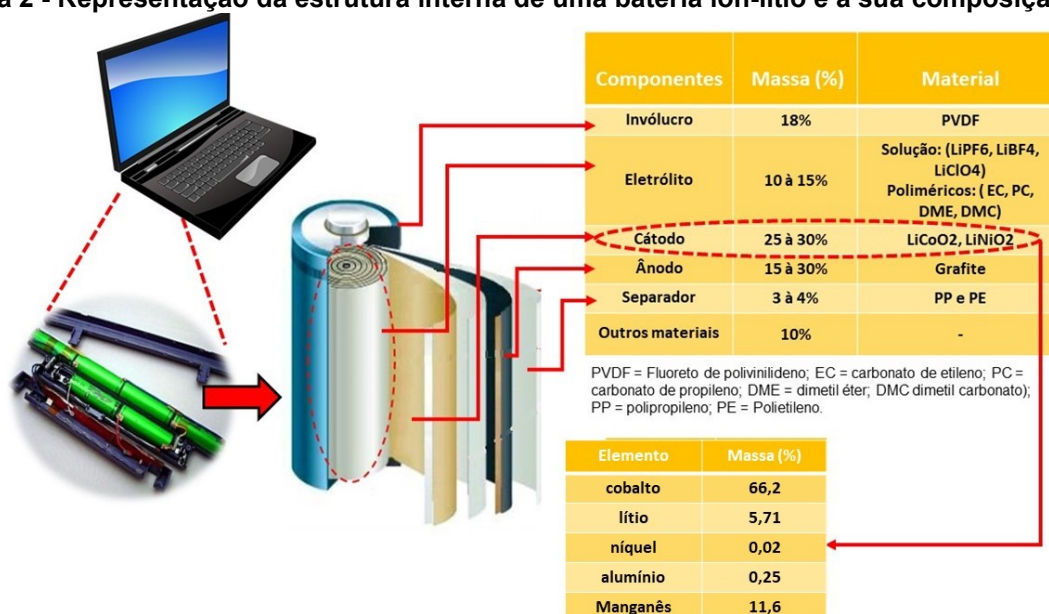
Fonte: Adaptado KOHL e GOMES (2018)

## 2.2 BATERIAS DE ÍON-LÍTIO (B-Li)

As baterias de íon-lítio estão cada vez mais ocupando espaço no mercado como fonte de energia em aparelhos portáteis como celulares, *notebooks*, *netbooks*, *tablets*, câmeras de vídeo, veículos elétricos, entre outros. A recorrência de seu crescimento na produção mundial é justificada pelo seu grande desempenho, elevada densidade de energia, boas tensões operacionais e excelente durabilidade do ciclo de uso. Nesta perspectiva, a quantidade de B-Li inutilizadas inevitavelmente resultou em um acréscimo ao longo dos anos, sendo previsto aproximadamente 130000 toneladas em 2030 de baterias inutilizadas na Europa segundo a empresa Veolia. Logo, é requerido o desenvolvimento de estratégias para solucionar problemas em relação a sua destinação (NATARAJAN; BORICHA; BAJAJ, 2018; HE et al., 2019).

A estrutura interna de uma B-Li é composta por quatro componentes: cátodo, ânodo, separadores e eletrólitos. Na Figura 2, apresenta-se a estrutura interna de uma B-Li e a localização de cada componente, assim como os respectivos materiais mais utilizados na fabricação de cada componente. Ressalta-se que a composição das B-Li pode sofrer variações em função do fabricante da bateria.

Figura 2 - Representação da estrutura interna de uma bateria íon-lítio e a sua composição



Fonte: Adaptado YUN et al. (2018)

Conforme Yun et al. (2018), os materiais apresentados na Figura 2 são geralmente os mais usados na fabricação da B-Li, em virtude do baixo custo, boa disponibilidade e ciclo de vida. Outro fator importante é a escolha do óxido metálico no cátodo, o qual tem grande influência na capacidade e desempenho da bateria, visto que as características eletroquímicas das substâncias catódicas estão diretamente ligadas à capacidade de deslocamento, cinética e efetividade dos íons de lítio (ZHOU et al., 2018).

Como observado na Figura 2, o cátodo tem maior representatividade em massa na estruturação de uma B-Li, constituindo-se por metais, principalmente o cobalto que possui maior percentual em peso total do material catódico, indicando-se assim o potencial da sua recuperação (MAO et al., 2020). Ademais, o cobalto possui propriedades atrativas para vários setores industriais como na fabricação de ligas metálicas, em razão das suas características especiais de dureza e resistência. Este pode ainda ser empregado na indústria química como catalisador, participando essencialmente em reações envolvendo síntese heterocíclicas, tintas, vernizes e resinas de ligação, além de ter potencial catalítico no tratamento de efluentes líquidos. Dessa forma, confere-se a esse metal um elevado interesse e valor comercial (KHAN, 2017).

### 2.2.1 Recuperação de Metais em Baterias de Íon-Lítio

Um dos problemas das B-Li, consta na elevada toxicidade de seus componentes, pois como apresentado na Figura 2 são compostas por metais pesados, que ao entrar em contato com o meio ambiente podem provocar problemas ambientais e inclusive comprometer a saúde humana e animal. Dessa forma, faz-se necessário o tratamento adequado das B-Li ao final da vida útil, a fim de recuperar metais como o cobalto, lítio e o manganês que apresentam um elevado valor agregado. O reaproveitamento pode ainda minimizar o esgotamento de fontes naturais desses metais e reduzir os custos de aquisição destes, concomitante a redução do impacto ambiental da geração de lixo eletrônico (YUN et al., 2018).

O desenvolvimento de métodos para a recuperação destes metais de forma econômica e eficaz apresenta-se de grande relevância (WEI et al., 2018), sendo geralmente empregados processos físicos e químicos. Os procedimentos físicos se baseiam no pré-tratamento, como desmontagem, trituração, peneiramento, separação magnética, lavagem e pré-tratamento térmico. Estes processos são essenciais para aprimorar os processos químicos seguintes, classificados em pirometalúrgico e hidrometalúrgico (HUANG et al., 2018).

O processo pirometalúrgico baseia-se na fundição para recuperação dos metais, por exemplo, o cobalto. Entretanto, torna-se um método de alto custo energético, além de, emitir gases tóxicos. Nesse ponto de vista, o método hidrometalúrgico se torna mais vantajoso e viável em questões ambientais por requerer baixo consumo de energia e não serem gerados gases perigosos (NATARAJAN; BORICHA; BAJAJ, 2018). Visto que, o processo hidrometalúrgico tem como princípio a lixiviação ácida, torna-se possível fazer a recuperação por precipitação química, modificando o pH ou fazer a remoção a partir de um solvente orgânico. Após esses processos, seguem etapas de separação e recuperação química dos metais (CERRILLO-GONZALEZ et al., 2020).

### 2.3 CONTAMINAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS POR EFLUENTES LÍQUIDOS

Além da problemática debatida acerca da poluição proveniente de resíduos sólidos, outro grande problema ambiental são as águas residuais presentes em quase

todos os processos industriais. A problemática constitui-se na forma de descarte e na composição da água residual que pode possuir vários poluentes, tais como, metais pesados, agroquímicos, fármacos, hormônios, pesticidas, corantes e matéria orgânica. Assim existem, diferentes tipos de águas residuais dependendo do setor industrial e das substâncias envolvidas no processo. Apesar de algumas serem mais prejudiciais e requerem um tratamento mais específico, mesmo nos casos de menor periculosidade geralmente são requeridos processos de tratamento e adequação destes resíduos para o descarte adequado no meio ambiente (ZHAO et al., 2018).

Ao ser realizada a descarga de resíduos, sem o devido tratamento no meio aquático, promove-se alterações na qualidade da água do corpo receptor. Nessa situação, observam-se ainda impactos a fauna e flora podendo levar a intoxicação, mutação celular, alteração fisiológica, entre vários outros prejuízos a saúde dos seres vivos que entrem em contato com esta água (REDOUANE; MOURAD, 2016).

Em meio aos setores industriais que se destacam na geração de resíduos líquidos, tanto no volume como na periculosidade, encontra-se a indústria têxtil. Neste processo observa-se a elevada empregabilidade de corantes, que são substâncias orgânicas potencialmente prejudiciais (ESSAWY; NASSAR; ARAFA, 2018). A presença de corante no meio aquático impede a passagem de luz, logo, interfere o processo de fotossíntese. Além do mais, podem ser carcinogênicos e elevam a carga orgânica desencadeando a redução da oxigenação da água (ARCANJO et al., 2018).

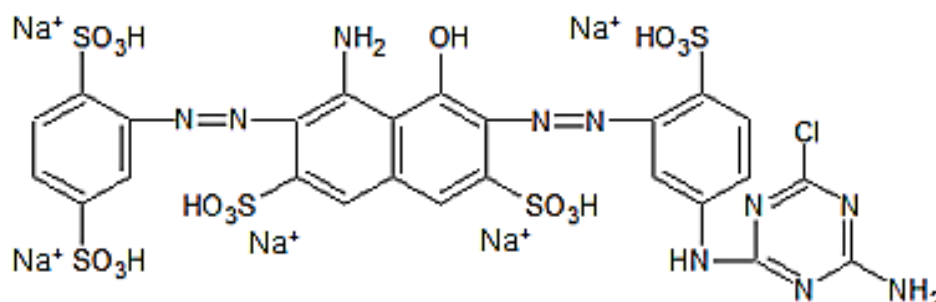
Os corantes mais empregados são classificados como dispersos, reativos, ácidos, básicos, diretos e azoicos. Dentre estes, os corantes do tipo reativo caracterizam-se por não serem biodegradáveis em razão de sua estrutura química complexa e apresentarem elevada solubilidade em água. Além disso, acrescenta-se a facilidade dos corantes reativos de reagirem com grupos orgânicos contendo aminas e hidroxilas, tornando-se um problema, visto que os organismos vivos são constituídos por proteínas, enzimas, entre outras (HASSAN; CARR, 2018). A exposição dos corantes reativos pode ocasionar danos à saúde, incluindo problemas ao sistema respiratório e dermatológicos quando em contato prolongado com a pele (BORGES et al., 2016).

## 2.4 CORANTE AZUL REATIVO 5G

A principal empregabilidade do corante azul reativo 5G é indicada em lavanderias industriais, em razão das suas ótimas propriedades como brilho e impregnação. O corante azul reativo 5G, como o nome já diz, pertence à família dos corantes reativos, classificados como bifuncionais composto por um sistema cromóforos, ligados a dois sistemas reativos: um grupamento vinil sulfona e um grupamento cloro triazina. Este sistema proporciona a esta classe de corante uma melhor reprodutibilidade no mercado e economia no processo (TEXPAL, 2008).

O corante azul reativo 5G também pode ser classificado como um corante azo, em função da sua estrutura molecular apresentar um grupo  $-N=N-$  ligados aos anéis aromáticos, como pode ser observado na Figura 3. Sua fórmula molecular é  $C_{28}H_{25}N_5Na_4O_{21}S_6$  e possui uma massa molar de  $1051,86 \text{ g mol}^{-1}$  (CARVALHO, 2013).

**Figura 3 - Estrutura molecular do corante azul reativo 5G**



**Fonte: Adaptado GOERDERT (2017)**

Em razão das suas características estruturais complexas, principalmente a sua elevada massa molar e a sua baixa biodegradabilidade, o corante azul reativo 5G acaba se tornando um problema ambiental grave quando descartado sem o tratamento adequado. Essa elevada toxicidade, relaciona-se a sua estrutura molecular que apresenta elementos como o enxofre, nitratos e ácidos. Entretanto, o corante azul reativo tem caráter aniônico, facilitando a dissociação em pH ácido e consequentemente auxiliando na degradação do mesmo (GOERDERT, 2017).

Em vista disso, o desenvolvimento e aperfeiçoamento de processos de tratamento de efluentes industriais mostra-se de extrema importância, uma vez que a água é um recurso essencial para os seres vivos (KAMALI et al., 2019).

## 2.5 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

Convencionalmente as indústrias utilizam métodos físico-químicos e biológicos para o tratamento de efluentes líquidos. Os métodos mais utilizados são adsorção (SHOBANA et al., 2017), precipitação (GARG et al., 2005), coagulação e floculação (HAKIZIMANA et al., 2017), filtração (SALEHI et al., 2014), eletrocoagulação (SHANKAR et al., 2014), separação por membranas (FERRARI, 2009), tratamento biológico aeróbico (KALYANARAMAN et al., 2012), digestão anaeróbica (GONG et al., 2019), e ainda considerando a possibilidade da combinação destes métodos (KAMALI et al., 2019).

Dentre as alternativas de tratamento da água com menores impactos ao meio ambiente, podemos citar os processos oxidativos avançados (POAs), os quais, vêm sendo avaliados por serem técnicas de baixo custo, eficientes e ambientalmente sustentáveis. O tratamento baseia-se na oxidação de compostos orgânicos complexos em moléculas simples ou até mesmo a sua completa mineralização. Existem diferentes POAs sendo classificados em processos Fenton, Foto-Fenton, de oxidação eletroquímica, ozonização, fotólise, catálise, fotocatálise e entre outros (WANG; ZHUAN, 2020).

### 2.5.1 Fotólise

A fotólise é uma alternativa de tratamento de efluente eficaz e economicamente viável por necessitar apenas de uma fonte de luz, podendo ser solar ou ultravioleta UV. A escolha da radiação empregada dependerá das características do poluente orgânico, além do mais não necessita de um catalisador, justamente porque o princípio da fotólise baseia-se no potencial do poluente absorver a radiação incidida, acarretando na sua degradação. Para maximizar a degradação, pode ser adicionado peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), sendo esta substância auxiliar na formação dos radicais de hidroxila, favorecendo a degradação das substâncias orgânicas (KATSUMATA, 2014).

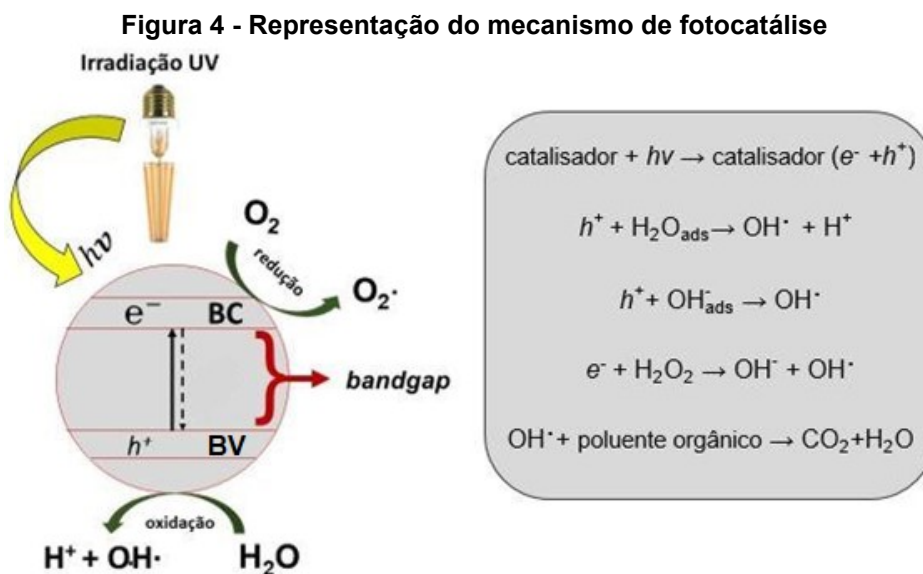
### 2.5.2 Catálise

O processo de catálise heterogênea apresenta-se também como potencial para emprego na degradação de poluentes orgânicos. Seu princípio de atuação consiste no uso de um catalisador sólido, disperso no meio líquido contendo o poluente, ocorrendo então reações catalíticas de quebra das moléculas do poluente orgânico. A ativação do catalisador neste caso ocorre apenas pelo contato com o poluente a ser degradado, não necessitando de incidência de luz, por exemplo (ARCANJO et al., 2018).

### 2.5.3 Fotocatálise

A fotocatálise pode ser classificada em homogênea e heterogênea, em função do número de fases no sistema (uma ou mais fases, respectivamente). A fotocatálise heterogênea baseia-se no uso de um catalisador sólido mediante irradiação de luz para que seja promovida a degradação de compostos orgânicos que geralmente estão presentes em fase líquida. Este processo tem como princípio a ativação de uma substância semicondutora (fotocatalisador) através de irradiação de luz UV, visível ou infravermelha promovendo a excitação dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Nessa região entre a BV e a BC, a energia é mínima para excitar um elétron e promover a passagem de uma região para outra, sendo normalmente conhecida como *bandgap*. Dessa forma, propicia-se a criação de sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas (ARCANJO et al., 2018).

A formação do radical hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ) apresenta-se de grande importância na eficiência da degradação dos poluentes utilizando POAs, pois este radical é responsável pelas reações em cadeia de oxidação da matéria orgânica. Alguns outros radicais secundários também podem participar deste processo de oxidação como o radical orgânico peróxido, gerado pela presença de oxigênio. A adição de agentes oxidantes fortes como ozônio ( $\text{O}_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) também propiciam a maximização da formação de radicais hidroxilas. Após algumas etapas, são formados como produtos água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), sais orgânicos e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Na Figura 4, representa-se a ativação de uma partícula de catalisador e as reações principais que ocorrem na fotocatálise (ARAÚJO et al., 2016).



Fonte: Adaptado ARAÚJO et al. (2016)

A fotocatalise pode ser empregada na eliminação de corantes e diversos outros poluentes orgânicos. Uma das vantagens desse método consiste na ausência de poluição secundária, visto que o poluente é efetivamente degradado, não havendo apenas a transferência de fase, como ocorre em outros métodos de tratamento. Outra vantagem a ser destacada é a possibilidade de utilização da radiação solar nas reações de degradação, contribuindo para a sustentabilidade do processo (EHSAN et al., 2018).

Um bom fotocatalisador deve possuir propriedades como forte absorção de luz e boa mobilidade de carga (ZHAO et al., 2018). Em meio os catalisadores comumente empregados na fotocatalise podemos citar o dióxido de titânio (SOUZA et al., 2016), óxido de zinco (GONÇALVES et al., 2017), óxido de nióbio (BRITES-NÓBREGA et al., 2013), óxido de cobalto (ESSAWY; NASSAR; ARAFA, 2018). Os óxidos metálicos têm atraído atenção por características como estabilidade térmica, facilidade de sintetização e desempenho como catalisadores em diversas reações (ARORA et al., 2016)

O óxido de cobalto é um material que vem ganhando destaque no ramo da catálise, em meio outras aplicações na indústria química. O seu destaque é resultado de suas propriedades como energia de *bandgap* entre 1,5 eV e 2,6 eV, estabilidade em soluções alcalinas ou ácidas, além de sua elevada atividade catalítica em aplicações específicas. O óxido de cobalto pode ser obtido em quatro fases,  $Co_3O_4$ ,  $CoO_2$ ,  $Co_2O_3$  e  $CoO$  (JUNG et al., 2018), embora seja reportado na literatura que o



$\text{Co}_3\text{O}_4$  apresenta melhores propriedades fotocatalíticas e maior área superficial (MORIDON et al., 2019).

No trabalho apresentado por Essawy; Nassar; Arafa (2018), averiguou-se a potencialidade de degradação do corante azul metileno utilizando o catalisador de óxido de cobalto, sendo neste caso avaliada a degradação de uma solução com concentração inicial de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , resultando em eficiência de degradação de 97,7%.

No estudo realizado por Sha et al., (2016), sintetizou-se nanopartículas de Co para a degradação do corante laranja de metila (concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  com  $\text{pH} = 2,5$ ), sendo aplicado  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  de nanopartículas de Co. A degradação do corante se mostrou eficiente, obtendo-se aproximadamente 99% de degradação em 4 min, apresentando constante de degradação com  $2,444 \text{ min}^{-1}$ . Observou-se neste caso acelerada taxa de degradação o que é de interesse das indústrias têxteis que necessitam de maneiras rápidas e eficazes para a despoluição de seus efluentes.

Portanto, ressalta-se a potencialidade da recuperação do cobalto, indicando-se como alternativa de aplicação do metal recuperado o uso como catalisador empregado no tratamento de efluentes líquidos contendo corantes. Apresenta-se assim, uma perspectiva de gestão de resíduos sustentável pela possibilidade de minimização de impactos ambientais em diferentes âmbitos, atuando no desenvolvimento de meios economicamente e tecnicamente atrativos de proteção do meio ambiente.

### 3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Neste item foram abordados procedimentos necessários para a síntese do óxido de cobalto a partir de baterias de íon-lítio exauridas provenientes de *notebooks*. Além disso, apresentam-se ainda as metodologias que foram empregadas na caracterização do catalisador produzido, avaliação da atividade catalítica, emprego do catalisador para a degradação de outros poluentes orgânicos e a avaliação do reuso do catalisador.

#### 3.1 COLETA, TRIAGEM DAS BATERIAS E DESMANTELAMENTO

Em primeiro momento, foi efetuada a coleta das baterias de *notebook*, sendo realizada na cidade de Francisco Beltrão-PR, em alguns estabelecimentos de assistência técnica. A triagem das baterias foi realizada pela marca, optando-se por baterias íon-lítio da marca *Acer* por ser uma das marcas de maior comercialização na atualidade, possibilitando uma maior disponibilidade de baterias. Foi empregada apenas uma marca visando melhorar a homogeneização do material.

A verificação da carga nas baterias aconteceu após abertura do invólucro polimérico, o qual envolve em média 6 células interligadas em cada bateria. Após desvinculadas as células, foi verificada a carga com auxílio de um multímetro. A finalidade dessa etapa, é garantir a segurança na abertura das células devido ao risco de combustão quando em contato com o ar.

Aproximadamente, 20 células descarregadas ou com carga mínima foram direcionadas para o desmantelamento manual. A abertura das células ocorreu dentro de capela de exaustão, pois é possível a volatilização de solventes orgânicos contidos na sua estrutura. Para tanto, foram utilizados alicates para abertura do invólucro metálico. Após a abertura foram separadas as fitas de alumínio, as quais possuem o material catódico e também as fitas de cobre, contendo o material anódico. Neste estudo, foi proposta o reaproveitamento apenas do material catódico. Porém, os demais componentes da bateria tiveram destinação apropriada, sendo em alguns casos empregados em outros trabalhos do grupo de pesquisa para recuperação de outros compostos.

Em seguida, as fitas com o material catódico foram secas em estufa por 24 horas a 70°C, para que os solventes evaporem. Fez-se então a raspagem das fitas com auxílio de uma espátula, com a finalidade de obter um pó preto, sendo este, o material catódico (LiCoO<sub>2</sub>).

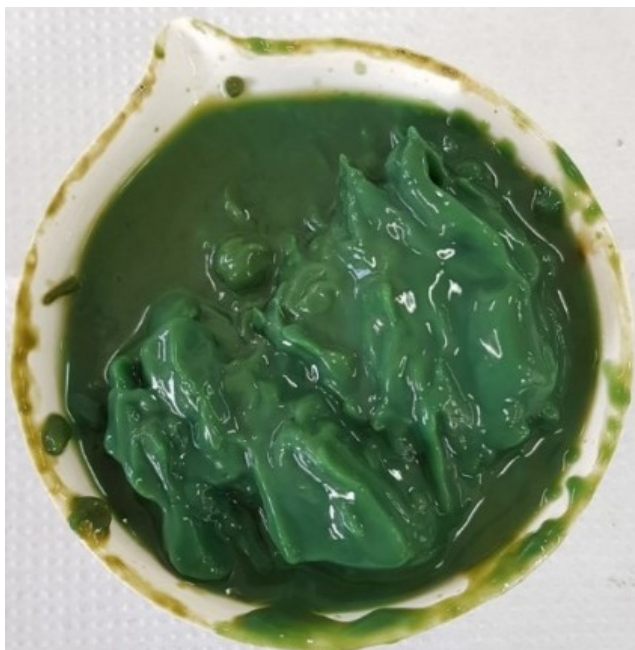
### 3.2 LIXIVIAÇÃO E RECUPERAÇÃO PELA ROTA DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

Como solução lixiviadora foi preparada uma solução com 3000 mL de água destilada, 150 mL de ácido sulfúrico (6 mol L<sup>-1</sup>) e 87 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50% v/v). Esta solução foi homogeneizada com cerca de 54 g de material catódico em pó, com agitação por 2 h a 80°C. Após a finalização do processo foi realizada a filtração à vácuo da solução.

A síntese do material catódico para óxido de cobalto (CoO<sub>x</sub>) foi feita pela rota de precipitação química, conforme a metodologia descrita por SANTANA et al. (2017) com adaptações. Dessa forma, a solução filtrada após lixiviação, teve o pH ajustado com auxílio de um pHmetro, utilizando-se hidróxido de potássio P.A. (KOH) até atingir o pH 6. A solução permaneceu em repouso por 24 h, e depois foi retirado o sobrenadante, sendo o sólido precipitado referente a impurezas. Em seguida, ajustou-se o pH com nova adição de KOH até pH 10 para a precipitação de hidróxido de cobalto.

Após isso, a solução foi centrifugada por 10 min na rotação de 3000 rpm. Após separação por centrifugação, foi retirado o sobrenadante e coletado o precipitado pastoso e com coloração verde como pode ser visualizado na Figura 5, posteriormente sendo mantido em estufa por 24 h a 90°C.

**Figura 5 - Precipitado de hidróxido de cobalto**



**Fonte: Aatoria própria (2021)**

A obtenção do óxido de cobalto (Figura 6), fez-se pelo tratamento térmico, em que o material foi colocado em forno mufla, onde foi calcinado com aquecimento gradual de 50 a 450°C (aumento de 50°C a cada 10 min), mantendo-se a 450°C por 3 h.

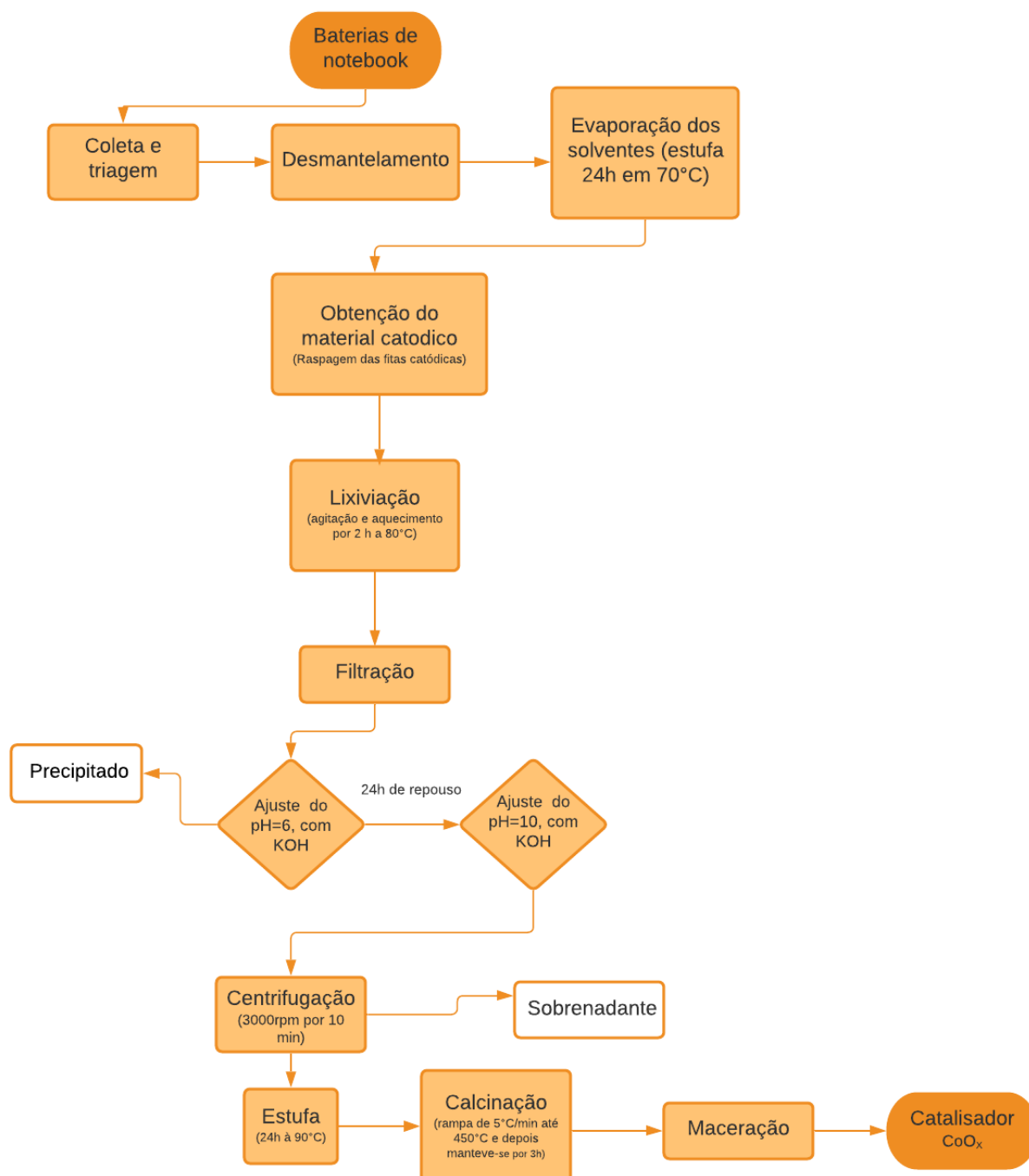
**Figura 6 - Catalisador  $\text{CoO}_x$  sintetizado a partir de B-Li**



**Fonte: Aatoria própria (2021)**

Após resfriado em temperatura ambiente, o material calcinado foi macerado em pequenas partículas com auxílio de um pistilo (SANTANA, et al., 2017). Um fluxograma esquematizando o processo de produção do catalisador  $\text{CoO}_x$  pela rota de precipitação química é apresentado na Figura 7.

Figura 7- Fluxograma para obtenção do catalisador  $\text{CoO}_x$



Fonte: Autoria própria (2020)

### 3.3 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO

Foram realizadas análises de caracterização do catalisador produzido utilizando várias técnicas para avaliação de características químicas, texturais, morfológicas e estruturais. Para caracterização elementar foi empregada a análise de fluorescência de Raios-X por reflexão total (TXRF) para qualificar e quantificar os elementos químicos presentes no material catódico e no catalisador produzido e também avaliar a concentração de cobalto recuperado no catalisador. A análise de fisissorção de N<sub>2</sub> auxiliou na determinação da área superficial específica, tamanho e volume dos poros do catalisador produzido (CoO<sub>x</sub>). A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações morfológicas e estruturais da amostra. A análise de difração de Raios-X (DRX) foi empregada pois, permite conhecer o tipo de estrutura cristalográfica de materiais. A partir da análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) possibilitou-se a obtenção de evidências dos grupos funcionais presentes na estrutura das amostras e neste caso o fornecimento de informações que podem auxiliar na elucidação acerca do mecanismo da catálise e fotocatálise. Por fim, por meio da técnica de Espectroscopia Raman obteve-se informações sobre as vibrações intramolecular e intermolecular.

#### 3.3.1 Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF)

As concentrações elementares do material catódico e do catalisador CoO<sub>x</sub> foram determinadas a partir da técnica TXRF na central analítica do programa de pós-graduação em engenharia da UNIOESTE - Campus Toledo em equipamento espectrômetro TXRF (marca: Bruker, modelo: S2 PICOFOX).

Para realizar as análises foi necessária a preparação da amostra, por meio da secagem (105°C até massa constante), maceração até ser atingido tamanho de partícula de 50 µm, e então sendo pesadas 30 mg de amostra com a homogeneização em 100 µL de solução padrão de gálio (1000 g L<sup>-1</sup>) e 2,5 mL de solução de Triton TM X-100 (sigma Aldrich) à 1%.

Os refletores utilizados eram de quartzo, os quais foram preparados e submetidos a seguidas lavagens com a solução de RBS 50<sup>TM</sup> 5%, ácido nítrico 10%,

água Milli-Q, todas as etapas realizadas em uma temperatura de 80°C. Após este procedimento, os refletores de quartzo foram secos em capela de fluxo laminar e posteriormente foram adicionados 5 µL de silicone em isopropanol no centro dos refletores com objetivo de fixar a amostra no centro do refletor. Em seguida foram pipetados 5 µL de amostra preparada no centro do refletor, com subsequente secagem por 12 horas à temperatura ambiente.

Os refletores de quartzo foram submetidos a irradiação por meio de uma fonte de raios-X de molibdênio aplicados a uma energia de 20 KeV durante 400 s. Os raios-X característicos emitidos a partir da amostra foram coletados em um detector semicondutor. Os raios-X foram contabilizados e convertidos em concentração elementar, pelo *software Spectra*. Fez-se então a relação entre a sensibilidade e a intensidade relativa de cada elemento, além da concentração do padrão interno presente na amostra.

### 3.3.2 Fisissorção de Nitrogênio (N<sub>2</sub>)

As amostras do material catódico e do catalisador CoO<sub>x</sub> foram analisadas pelo método de fisissorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) (77 K), reportando a área específica e a porosidade (volume de poros e diâmetro médio de poros) das amostras (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Os dados de isotermas de fisissorção foram obtidos na Universidade Federal de Santa Maria – Campus Santa Maria, utilizando-se um analisador de superfície (Marca: *Micromeritics*, Modelo: ASAP 2020 *Surface Area and Porosity Analyzer*), variando a pressão relativa de 10<sup>-6</sup> a 1.

Os dados das isotermas de adsorção obtidos foram analisados pelo modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos, determinando-se assim a área superficial específica ( $A_{sup}$ ) (BRUNAUER et al., 1938). O volume total de poros ( $V_p$ ) foi avaliado pelo método do ponto único em  $p/p_0$  0,995 e o diâmetro médio de poros ( $D_p$ ) pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951), sendo estes parâmetros determinados visando a caracterização da morfologia das amostras avaliadas.

### 3.3.3 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

As análises MEV foram realizadas na central de análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Pato Branco. As amostras do material catódico e do catalisador  $\text{CoO}_x$  passaram por uma varredura em sua superfície, com ampliação em centenas de vezes, possibilitando uma melhor visualização. Ambas as amostras foram colocadas em uma placa de ouro e acopladas no equipamento. A análise MEV examina a superfície da amostra pela passagem de um feixe de elétrons, de forma que quando esse feixe atinge a superfície os elétrons são captados por um detector e geram um sinal elétrico, projetando uma imagem. Esta imagem fornece informações características do material em estudo, como a morfologia e a organização estrutural do material.

### 3.3.4 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de DRX foi realizada em um equipamento Difrátômetro de Raios-X (Marca: Rigaku, Modelo: Miniflex 600), na Central de análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Pato Branco. O princípio do funcionamento desta técnica, baseia-se na incidência de feixes de raios-X em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, medindo os ângulos e as intensidade dos feixes difratados.

O material catódico e o catalisador foram avaliados com velocidade de varredura em 2 graus por minuto. Os resultados obtidos pela análise DRX, foram analisados com o *software Crystallographica Search-Match*, obtendo-se as estruturas cristalinas das substâncias. Desta forma, pode-se comparar e identificar a similaridade das estruturas das amostras em estudo com os compostos esperados (óxido de lítio cobalto e óxido de cobalto).

### 3.3.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A partir da análise FTIR pode-se investigar os grupos funcionais presentes nas amostras, tendo como princípio a absorção de luz na região infravermelho do espectro eletromagnético, convertendo em vibrações moleculares. A análise por FTIR propicia



uma caracterização química do material, na qual, os átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibrações, que são de acordo com a sua estrutura e composição, dessa forma, possibilitando a caracterização do composto a partir de uma varredura com o espectro infravermelho, investigando-se a interação da radiação eletromagnética com as moléculas. Assim, por esta análise detecta-se a radiação que é absorvida pelas ligações de vibração moleculares. As amostras do material catódico e do catalisador  $\text{CoO}_x$  foram submetidas a maceração e misturadas com uma pequena quantidade (1 mg) de brometo de potássio (KBr), e posteriormente prensadas (5 ton) até a formação de uma pastilha fina. As análises foram realizadas pela técnica de refletância difusiva com uma faixa de comprimento de onda de 400 e  $4000\text{ cm}^{-1}$  (infravermelho médio), com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  no equipamento da marca Perkin Elmer e modelo Frontier na Central de análises da Pato Branco, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Pato Branco.

### 3.3.6 Espectroscopia Raman

A técnica de Espectroscopia Raman se baseia na espectroscopia molecular a partir da difusão de luz na amostra, fornecendo informação da composição, bem como as vibrações intramoleculares da mesma. As amostras foram irradiadas com um *laser* 532 nm a  $25^\circ\text{C}$ , com lentes de 40x do microscópio, abertura do monocromador de 200  $\mu\text{m}$  e o tempo de aquisição de 5 vezes de 60 s. As análises foram realizadas na Universidade Federal do Pampa - Campus Bagé, utilizando um sistema de microposicionamento B&WTEK com um monocromador Andor Shamrock 303i.

## 3.4 PREPARO E ANÁLISE DA SOLUÇÃO DE CORANTE

O corante azul reativo 5G (marca Texpal) foi fornecido pela Lavanderia Arte&Cor localizada na cidade de Ampére/PR. A solução do corante azul reativo 5G foi preparada na concentração de  $100\text{ mg L}^{-1}$ . Para tanto, foram dissolvidas 2 g de corante em pó em água destilada, perfazendo um volume de 2 L, sendo a mistura subsequentemente homogeneizada. Foi realizado o ajuste do pH da solução utilizando-se soluções de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio  $0,1\text{ mol L}^{-1}$ , conforme valor de pH desejado.

### 3.4.1 Determinação da Concentração de Corante

A concentração do corante azul reativo 5G foi determinada a partir da técnica de Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis), no comprimento de onda com a maior absorção do corante. A partir da varredura realizada, foi empregado o comprimento de onda de 614 nm para as leituras de absorbância. A concentração do corante (Conc) foi correlacionada com a absorbância obtida para cada amostra. Dessa forma, foi possível construir uma curva de calibração a partir dos valores de absorbância em função do tempo. Utilizou-se um intervalo de concentração do corante de 0 a 100 mg L<sup>-1</sup>. Na Equação 1, está representada a curva de calibração do corante azul reativo 5G ( $R^2 = 0,9927$ ).

$$\text{Conc (mg L}^{-1}\text{)} = 44,627 \text{ Abs} \quad (1)$$

A degradação do corante azul reativo 5G, foi relacionada com a concentração do corante (Conc), sendo a eficiência de degradação expressa na Equação 2.

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

Sendo que  $C_0$ , representa a concentração inicial do corante e  $C$  a concentração residual do corante após o processo de tratamento.

### 3.5 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 5G

Foram realizados ensaios de degradação do corante azul reativo 5G por diferentes técnicas de degradação sendo elas, a fotólise, catálise e fotocatálise, com o intuito de avaliar a respectiva eficiência de tratamento. Além disso, para a catálise e fotocatálise foram investigadas condições operacionais de pH e dosagem de catalisador que maximizam a degradação do corante.

### 3.5.1 Fotólise

Os ensaios de fotólise em batelada foram realizados na câmara reacional. O volume reacional da solução de corante azul reativo 5G com concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> foi de 200 mL com pH inicial 2. Nesta técnica, a solução de corante permaneceu durante 3 horas na câmara reacional com incidência de luz UV e agitação constante, sem adição de catalisador na solução do corante. Para os ensaios cinéticos referentes a esta técnica, foram coletadas alíquotas a cada 30 min de operação e em seguida foram realizadas as leituras no espectrofotômetro UV-Vis, com comprimento de onda de 614 nm.

### 3.5.2 Catálise

Para avaliação da eficiência da catálise na degradação do corante azul reativo 5G foi empregado o catalisador a base de cobalto sintetizado a partir de B-Li exauridas (CoO<sub>x</sub>). Nos ensaios de catálise em batelada, o volume reacional utilizado foi de 200 mL de solução do corante com concentração inicial de 100 mg L<sup>-1</sup>, com pH inicial da solução e dosagem de catalisador ajustados para cada condição operacional, definida no planejamento experimental ou no estudo cinético. A mistura foi mantida sob agitação constante durante 2 h. Após decorrido o tempo de reação foi retirada uma alíquota para a verificação da degradação do corante azul reativo 5G, sendo as amostras centrifugadas para separação do catalisador e solução (3000 rpm à 5 min), seguindo-se com a determinação da concentração de corante residual pela análise de espectroscopia UV-Vis (614 nm).

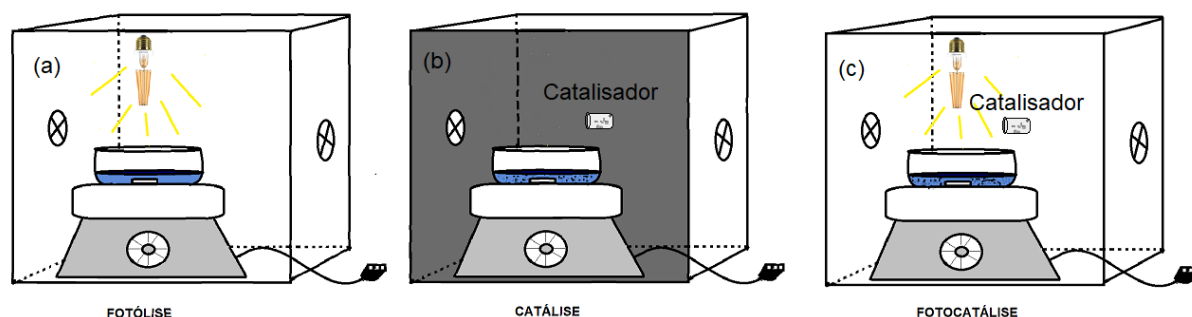
### 3.5.3 Fotocatálise

Os ensaios de fotocatálise foram conduzidos em câmara reacional contendo uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (250 W, Marca Osram) sem bulbo de proteção, com emissão de luz UV diretamente sobre amostra.

Na câmara, foram dispostos um agitador magnético e um reator de vidro. No reator batelada foram adicionados 200 mL de solução de corante azul reativo 5G com concentração inicial de 100 mg L<sup>-1</sup> e pH ajustado, bem como a devida dosagem de

catalisador  $\text{CoO}_x$ . Nos primeiros 15 min de reação, a mistura foi mantida na câmara sob agitação no escuro, para ocorrência da etapa de adsorção do corante no catalisador. Após, inicia-se a irradiação UV com acionamento da lâmpada mantendo-se a agitação por 2 h. Por fim, fez-se a separação do catalisador da solução de corante por centrifugação (3000 rpm por 5 min), avaliando-se a eficiência de degradação do corante por análise em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de maior absorção do corante (614 nm), possibilitando a determinação da concentração antes e após a fotocatalise. Na Figura 8, estão representados os esquemas operacionais dos processos de fotólise, catálise e fotocatalise.

**Figura 8 - Esquemas das técnicas de degradação do corante azul reativo 5G por (a) fotólise (luz UV), (b) catálise (catalisador) e (c) fotocatalise (luz UV + catalisador)**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

### 3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Por meio de um planejamento experimental, foram analisadas condições de pH e dosagem de catalisador que favorecem a degradação fotocatalítica e catalítica do corante azul reativo 5G, identificando-se estatisticamente condições adequadas de operação acerca das variáveis avaliadas nas faixas de trabalho estudadas. Conforme mostrado na Tabela 1, o planejamento experimental empregado foi o delineamento composto central rotacional (DCCR)  $2^2$ , com 2 variáveis independentes (dosagem de catalisador e pH inicial da solução). Para este delineamento, foram realizados  $2^2$  ensaios referentes aos níveis -1 e +1 do delineamento fatorial, indicando os parâmetros lineares do modelo de regressão. Foram acrescentados ainda quatro pontos axiais (níveis -1,41 e +1,41), correspondendo aos parâmetros quadráticos do modelo

de regressão. Por fim, realizou-se ensaios em triplicata no ponto central (nível 0), a fim de avaliar o erro experimental do delineamento.

Como variável resposta, foi empregada a avaliação da degradação do corante, a qual é determinada pela descoloração da fase líquida do meio reacional, conforme a Equação 2.

**Tabela 1 - Planejamento experimental (DCCR) 2<sup>2</sup> com duas variáveis independentes para os ensaios de catálise e fotocatalise**

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis reais	
	pH	Dosagem de catalisador	pH	Dosagem de catalisador (g L <sup>-1</sup> )
1	-1	-1	2	1,0
2	-1	1	2	2,0
3	1	-1	3	1,0
4	-1,41	0	3	2,0
5	0	-1,41	1,8	1,5
6	1,41	0	3,2	1,5
7	0	-1,41	2,5	0,8
8	1	1	2,5	2,2
9	0	0	2,5	1,5
10	0	0	2,5	1,5
11	0	0	2,5	1,5

**Fonte: Autoria própria (2021)**

Na Tabela 1, apresentam-se as combinações das condições de operação para avaliação da degradação do corante azul reativo 5G, as quais permaneceram iguais para os ensaios de catálise e fotocatalise.

### 3.6.1 Análise Estatística

Os resultados obtidos a partir do planejamento experimental foram avaliados, sendo utilizado o teste *t Student* a 5% de significância para averiguar os coeficientes do modelo. Utilizou-se a análise de variância (ANOVA) para estimar as variáveis estatisticamente significativas para o processo, os principais efeitos e interações, além de averiguar se o modelo matemático é válido ou não a partir de um conjunto de dados avaliados. Outra análise importante realizada, foi a análise de superfície de resposta, a qual fornece informações da variação simultânea de fatores independentes previamente selecionados e sua influência nas propriedades dos processos (variáveis dependentes), além de indicar as faixas ótimas de operação de cada variável (MATTIETTO; MATTA, 2012).

Além dessas análises, foi ainda realizada a análise de distribuição de resíduos verificando a qualidade do ajuste e o teste de significância do ajuste do modelo baseado na ANOVA, sendo considerado um nível de significância de 5% ( $p < 0,05$ ). Neste estudo é determinado o coeficiente de correlação ( $R^2$ ), o qual fornece uma medida da proporção da variação dos dados experimentais em relação a equação de regressão. Outro teste avaliado foi o teste F, que tem como objetivo averiguar a significância ou não da análise de regressão (CHAVES, 2008).

Com intuito de propor um modelo de regressão em termos lineares e quadráticos, assim como as interações dos coeficientes, relacionou-se os resultados da eficiência de degradação utilizando as variáveis operacionais (dosagem de catalisador e pH). Foi utilizado o planejamento experimental DCCR  $2^2$ , que tem como conceito a utilização de um modelo matemático de segunda ordem, para a descrição da correlação entre os dados experimentais da variável dependente e as variáveis independentes. Esse modelo considera termos quadráticos que correspondem aos pontos axiais e termos lineares que são decorrentes dos experimentos do planejamento fatorial (níveis -1 e +1). O modelo proposto é apresentado na Equação 3.

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

Sendo: D a resposta experimental (degradação),  $q_1$  a variável operacional pH,  $q_2$  a variável operacional dosagem do catalisador, e por fim,  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_{12}$ ,  $b_{11}$  e  $b_{22}$  os parâmetros ajustados do modelo que definem a regressão polinomial de segunda ordem.

### 3.7 AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 5G

Além dos ensaios propostos no delineamento experimental, foram realizados ensaios cinéticos com o corante azul reativo 5G na concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  com pH Inicial da solução igual a 2 e dosagem de catalisador  $\text{CoO}_x$  de  $1 \text{ g L}^{-1}$ . O objetivo destes ensaios foi determinar o tempo de reação adequado até o equilíbrio ser estabelecido, auxiliando na compreensão dos mecanismos das reações pelos

diferentes processos de tratamento. Para avaliação da cinética de degradação pelos processos de fotólise, catálise e fotocatálise, foram coletadas alíquotas a cada 30 min de reação durante 3 horas de reação, sendo posteriormente realizada a separação do catalisador por centrifugação (3000 rpm por 5 min), seguindo-se a análise do sobrenadante em espectrofotômetro UV-Vis (614 nm). Ademais, os testes para avaliação do tratamento do corante por fotólise (apenas luz UV, sem catalisador) foram executados para que seja possível averiguação da influência da luz UV na eficiência de degradação quando empregado o processo de fotocatálise, enquanto que, o processo de catálise foi empregado buscando a compreensão da contribuição da ação apenas do catalisador.

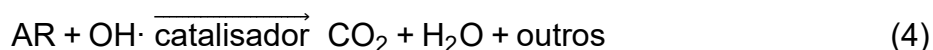
### 3.7.1 Modelo Cinético de *Langmuir-Hinshelwood*

De forma simplificada, pode-se considerar que a reação catalítica global que ocorre nos processos de catálise e fotocatálise, se procede como descrito na Equação 4, estando o corante azul reativo 5G (AR) reagindo com os radicais hidroxilas ( $\text{OH}\cdot$ ), formando os produtos como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e entre outros. No entanto, cabe lembrar que existem várias etapas intermediárias, bem como reações secundárias que podem formar outros tipos de produtos, sendo requeridos estudos adicionais para investigação do mecanismo completo de reação. Além disso, faz-se de grande relevância a avaliação da toxicidade do resíduo após o tratamento, visto que algumas reações indesejadas podem produzir compostos recalcitrantes até mais tóxicos que o corante (COLOMBO et al., 2019), porém não estando dentro do âmbito do estudo estes testes.

Dessa forma, sugere-se que deveriam ser realizados ensaios específicos de toxicidade, que podem proceder com organismos de diferentes níveis tróficos, o quais referem-se a ensaios de ecotoxicologia, verificando-se os efeitos da composição do resíduo após o tratamento, em diferentes organismos. Além disso, seria pertinente a realização de avaliações físico-químicas aprofundadas, não abordadas neste trabalho.

Quanto ao mecanismo da reação catalítica em estudo, considera-se que o corante azul reativo 5G se adsorve no sítio ativo do catalisador, assim como os

radicais hidroxilas, ambos reagindo de forma irreversível e formando produtos CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, entre outros.



A partir disso, foi avaliada a adequação de um modelo cinético aos dados experimentais, com o intuito de tentar representar a cinética de degradação do corante azul reativo 5G para as técnicas de catálise e fotocatálise, assim como obter as constantes cinéticas que regem as reações a partir dos seus respectivos dados experimentais. O modelo matemático avaliado foi o modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* (Equação 5), considerando um reator batelada (sistema fechado), o qual se limita a degradação de uma única espécie química. Na Equação 5, é representada a lei de velocidade da reação ( $r$ ), o tempo de reação ( $t$ ), a constante cinética da reação ( $k'$ ), a constante de equilíbrio de adsorção do corante azul reativo 5G na superfície do catalisador CoO<sub>x</sub> ( $K$ ) e a concentração do corante azul reativo 5G ( $C_A$ ). Além do mais, considera-se que a etapa de reação na superfície é a etapa limitante de velocidade de reação global (LUCIONI; BAUDRIT, 2012).

$$r = -\frac{dC}{dt} = k' \frac{K C_A}{1 + K C_A} \quad (5)$$

Porém, pressupondo que a concentração da espécie A é uma concentração pequena, podemos simplificar o denominador sendo  $K C_A \ll 1$ . Dessa forma, resulta-se em uma equação de velocidade de reação de pseudoprimeira ordem, apresentada na Equação 6, em que  $k$  é dada como o produto das constantes  $k'$  e  $K$ , resultando na constante cinética de reação para o modelo de pseudoprimeira ordem (ASENJO et al., 2012; GAYA & ABDULLAH, 2008).

$$\int \frac{dC}{dt} = -k C_A \quad (6)$$

Integrando a Equação 6, obtém-se a Equação 7. Como não são aplicados os limites de integração, adiciona-se um termo na Equação 6 a qual está relacionado a constante de integração, representando neste caso a taxa de degradação que possa



não ser constante. Este termo não altera a ordem de reação, mantendo-se a proposição de um processo de pseudoprimeira ordem (RODRIGUES, 2019).

$$C = C_{A0} e^{-kt} + a \quad (7)$$

Sendo:  $C_{A0}$  a concentração inicial,  $C$  a concentração do corante em um determinado tempo de reação,  $t$  o tempo reacional e  $a$  é a correção para taxa de degradação não constante.

### 3.8 REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR

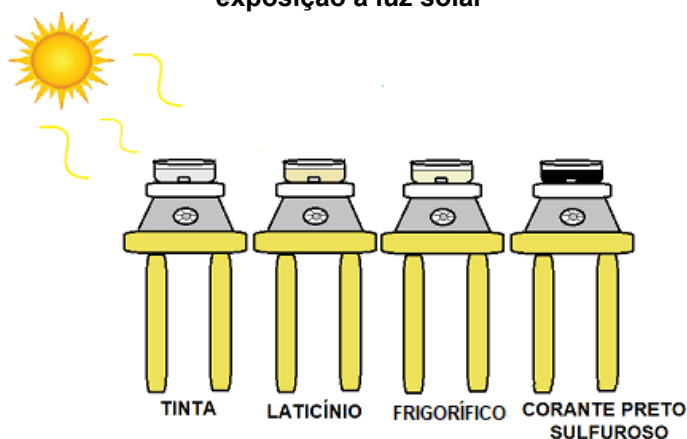
Com o intuito de verificar a eficiência do catalisador produzido em mais de um ciclo de uso, foram realizados testes de reuso do catalisador. A ideia foi verificar quantos ciclos o catalisador ainda tem eficiência catalítica aceitável. O experimento foi realizado empregando-se o processo de catálise como forma de tratamento. Após o término do experimento de degradação do corante, o catalisador foi separado por filtração à vácuo em membrana (0,45  $\mu\text{m}$ ) e em seguida lavado seguidas vezes com água destilada, evitando influências no próximo ciclo devido a presença de corante aderido na superfície externa do catalisador. Sequencialmente, o catalisador foi seco em estufa a 100 °C por 12 horas. Passado o tempo de secagem do catalisador, este foi empregado para a degradação de uma nova alíquota de solução de corante nas mesmas condições que o primeiro experimento (pH 2 e dosagem de catalisador de 1 g L<sup>-1</sup>, por 2 horas). Dessa forma, foi possível comparar a eficiência catalítica na reutilização do catalisador em um novo ciclo de degradação. O cálculo da eficiência de degradação segue o mesmo princípio da (Equação 2).

### 3.9 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO CATALISADOR CoO<sub>x</sub> PARA A DEGRADAÇÃO DE OUTROS POLUENTES

Com o intuito de verificar a empregabilidade do catalisador produzido em outros sistemas, foram realizados testes com outros tipos de poluentes utilizando a luz solar como fonte de fotoativação do catalisador. O volume reacional para cada poluente foi de 200 mL e a dosagem do catalisador de 1 g L<sup>-1</sup>. Nestes ensaios foram

realizadas as etapas de adsorção por 15 min no escuro, sequencialmente a etapa de fotocatalise com exposição do meio reacional à luz solar. Em todas as etapas manteve-se homogeneização constante do meio reacional. Foram adicionados 0,3 mL de peróxido de hidrogênio 50% v/v ao meio reacional, após a etapa de adsorção, sendo este agente oxidante auxiliar na formação de radicais hidroxila, essenciais para o processo. O objetivo deste estudo, foi analisar a redução de demanda química de oxigênio (DQO), sendo este parâmetro um dos indicadores da presença de compostos orgânicos no meio. A análise de DQO foi realizada de acordo com os procedimentos descritos no *Standard Methods* (APHA, 1998), para a avaliação da eficiência de tratamento. Os poluentes estudados foram os efluentes de indústria de tintas, laticínio, frigorífico e corante têxtil preto sulfuroso. Na Figura 9, representa-se como foram realizados os ensaios de degradação para os poluentes analisados.

**Figura 9 - Esquema de degradação de diferentes tipos de efluentes por fotocatalise com exposição à luz solar**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO

#### 4.1.1 Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF)

Na Tabela 2, apresentam-se as concentrações dos elementos presentes no material catódico (matéria prima para a produção do catalisador) e do catalisador  $\text{CoO}_x$ . Foram verificadas elevadas concentrações de cobalto (Co), para ambos os materiais, o que era esperado, visto que esse elemento é predominante na composição catódica das B-Li (Figura 2).

**Tabela 2 - Concentrações elementares presentes no material catódico ( $\text{LiCoO}_2$ ) e no catalisador ( $\text{CoO}_x$ )**

Elemento	$\text{LiCoO}_2$ Conc. ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$\text{CoO}_x$ Conc. ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
K	ND	121376,5 ± 45378
Ca	110 ± 3	415 ± 82
Mn	31254 ± 2160	44361 ± 1582
Co	111194 ± 5522	174589 ± 6033
Cu	5207 ± 292	7899 ± 258
Zn	1795 ± 48	3304 ± 163
As	3,4 ± 0,5	17 ± 19
Br	10 ± 2	ND
Rb	256 ± 53	388 ± 1,2
Sr	148 ± 27	209 ± 0,96
Ba	99,5 ± 15,5	118,8 ± 21
Pb	69 ± 11,5	26 ± 1,44

**Legenda: Conc.: Concentração; ND - Concentração abaixo do limite de detecção.**

**Fonte: Autoria própria (2021)**

Outro elemento que tem grande destaque de concentração é o manganês (Mn), também facilmente explicado em razão de que o mesmo se faz presente na composição das B-Li (Figura 2). Entretanto, verifica-se que elemento potássio (K) não apresenta concentrações detectadas ou estão abaixo do limite de detecção no material catódico, mas apresenta alta concentração no catalisador  $\text{CoO}_x$ . A detecção

deste elemento pode ser explicada em razão do emprego do hidróxido de potássio na metodologia para a sintetização do catalisador. Os demais elementos presentes tanto na composição do material catódico como do catalisador, são outros componentes minoritários das B-Li ou ainda impurezas. Pode ser observado ainda pequeno aumento de concentração para alguns elementos como o Ca, Cu, Zn, Rb e Sr, podendo este ser decorrente do processo de concentração das espécies pela calcinação, visto que há remoção de compostos voláteis nesta etapa, ou ainda a lixiviação de compostos durante o processo de síntese, o que aumenta a contribuição na fração mássica dos compostos remanescentes.

#### 4.1.2 Fisissorção de Nitrogênio N<sub>2</sub>

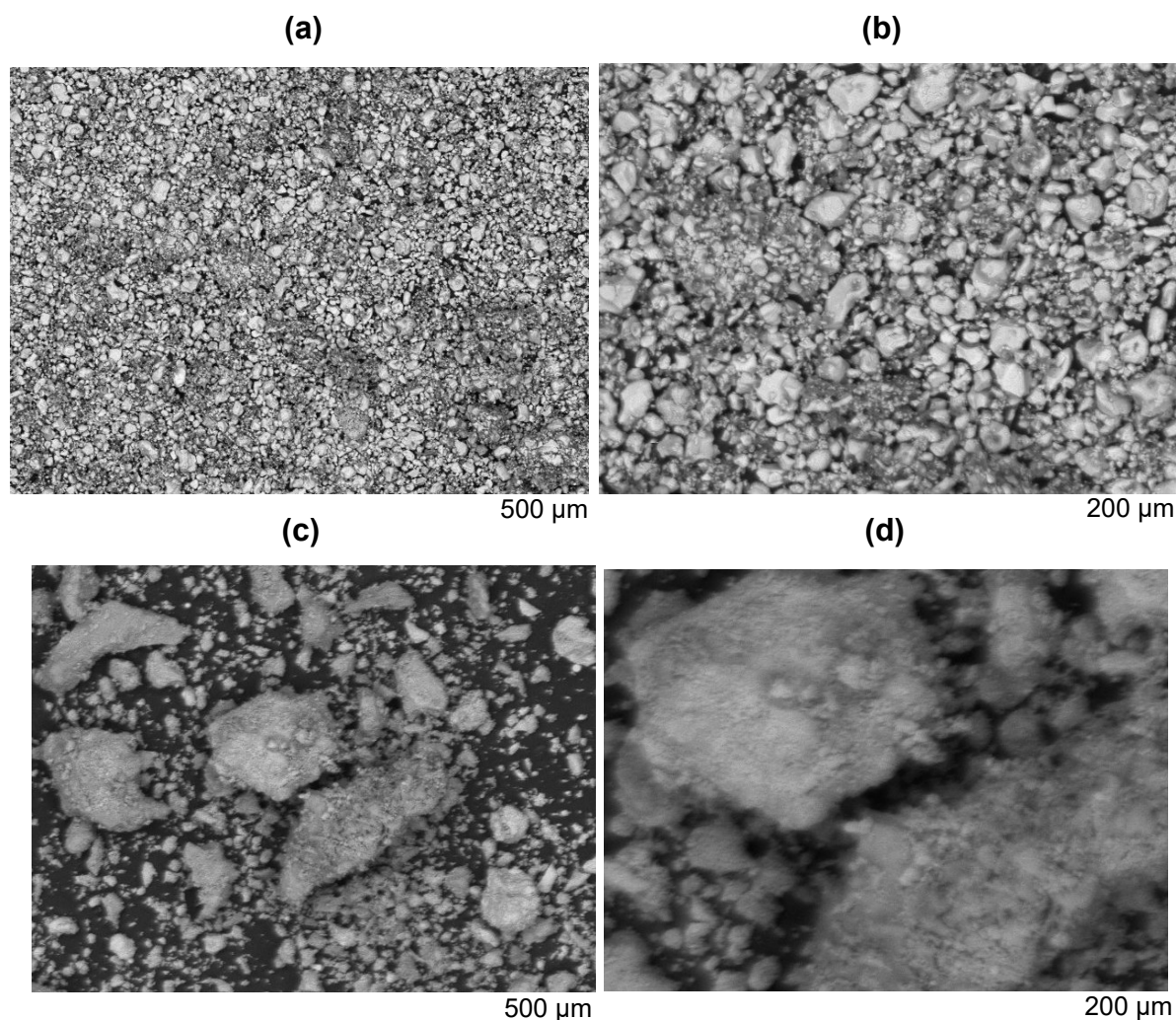
As análises dos dados de fisissorção de N<sub>2</sub>, apresentaram resultados de área superficial específica de 6,82 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, volume total de poros de 0,0020 m<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e o diâmetro médio de poros de 11,44 nm. No trabalho de Lima (2016), encontrou-se um diâmetro médio de 28,8 nm para a fase cristalina de óxido de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) o que demonstra a proximidade do resultado encontrado para o catalisador estudado neste trabalho.

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), estabelece uma classificação para o tamanho dos poros atribuindo três classes em relação ao seu tamanho, sendo eles os microporos (diâmetro inferior a 2 nm), mesoporos (diâmetros entre 2 e 50 nm), e macroporos (diâmetros superiores a 50 nm) (IUPAC, 1994). Assim, de acordo com a classificação da IUPAC, os poros do catalisador são classificados predominantemente com a presença de mesoporos.

#### 4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 10, apresenta-se as imagens MEV nas quais avaliou-se a morfologia estrutural do catalisador e do material catódico, sendo feitas análises para as ampliações de 200 e 500 vezes para ter o melhor entendimento da análise MEV.

**Figuras 10 - Análise morfológica por MEV para: (a) e (b) amostra de material catódico com ampliação de 200 e 500 vezes, respectivamente; (c) e (d) amostra de catalisador  $\text{CoO}_x$  com ampliação de 200 e 500 vezes, respectivamente**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

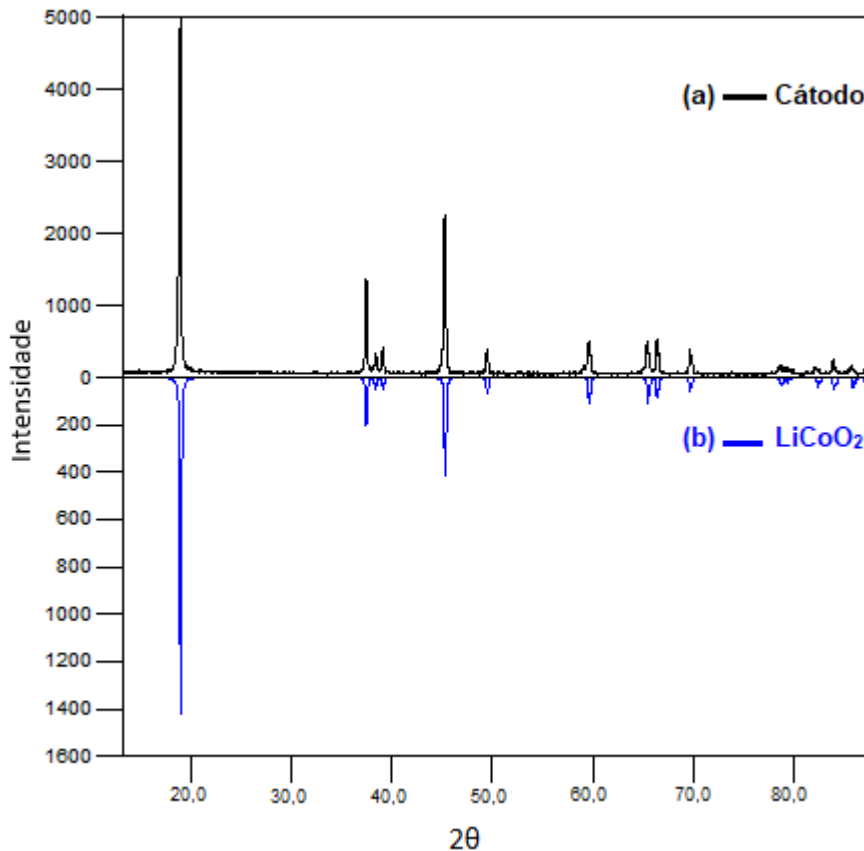
Comparando-se as ampliações para o material catódico (Figura 10 (a) e (b)), pode-se notar que o tamanho das partículas está bem distribuído e suas partículas possuem uma formação em placa. Enquanto que para o catalisador (Figura 10 (c) e (d)), nota-se nas imagens de MEV, a presença de várias partículas depositadas na superfície. Ainda nas imagens do catalisador, percebe-se que houve o coalescimento das partículas, possivelmente em função do processo de sintetização do catalisador. Além disso pode-se observar que as partículas deixaram de ter o formato em placa para ter um formato mais circular, o que evidencia um processo de sinterização/coalescimento das partículas, formando uma partícula maior com

predominância de mesoporos, conforme o diâmetro médio de poros (11,44 nm), indicado na análise de fisissorção N<sub>2</sub>.

#### 4.1.4 Difração de Raios-X (DRX)

Na Figura 11(a), representa-se o difratograma do material catódico proveniente das baterias de íon-lítio. A análise DRX realizada, foi comparada com o difratograma do óxido de lítio-cobalto encontrado na base de dados do *Cristallographia software Search-Match* (Figura 11(b)). Dessa forma, foram identificados e relacionados os picos difratográficos do material avaliado. Ao analisar a Figura 11, verificou-se que tanto os picos do material catódico, como o do material encontrado na base de dados do *software* são coerentes e coincide-se perfeitamente, indicando a presença do óxido de lítio-cobalto no material produzido.

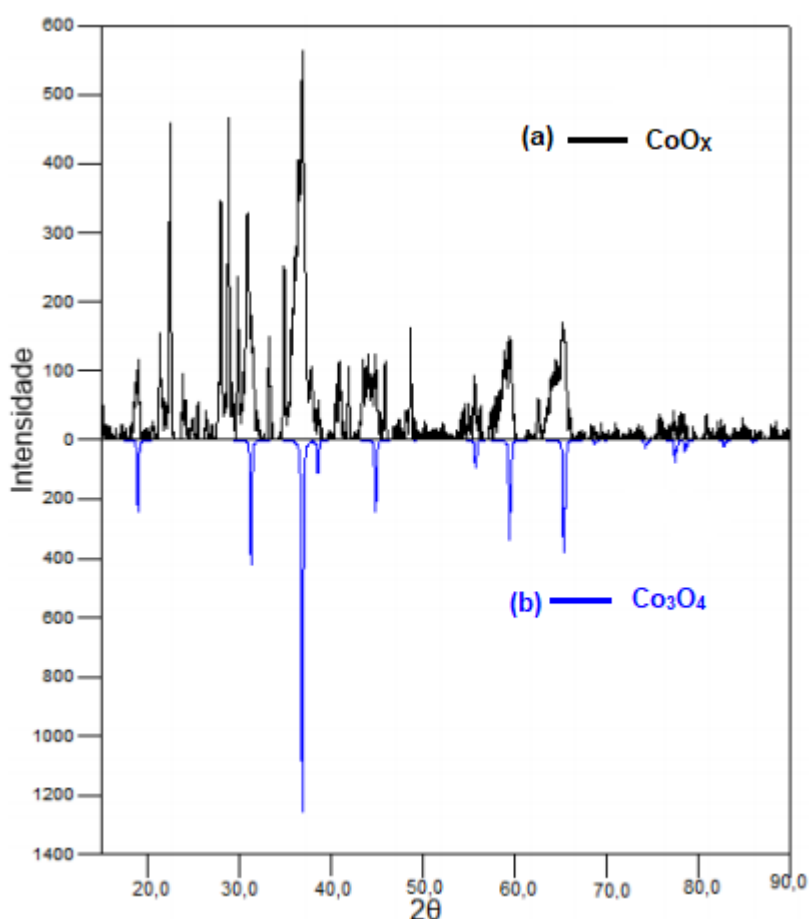
**Figura 11- Difratograma de Raios-X (DRX) para: (a) cátodo de bateria de íon-lítio, (b) o composto LiCoO<sub>2</sub> do banco de dados**



Fonte: Autoria própria (2021)

Ao analisar a Figura 12 (a), representado o difratograma do catalisador  $\text{CoO}_x$  sintetizado a partir do material catódico das B-Li, sendo este comparado com o difratograma óxido de cobalto encontrado na base de dados do *software Crystallographia software Search-Match* (Figura 12(b)), verificam-se alguns picos similares podendo-se indicar a presença do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Entretanto, nota-se a presença de alguns picos que podem representar algum outro tipo de composto advindo de impurezas, por se tratar de uma matéria prima de composição complexa (B-Li), ou então um ruído que pode ser explicado pelo fato de o material não estar cristalino, indicando-se a presença de uma estrutura amorfa.

**Figura 12 - Difratograma de raios-X (DRX) para: (a) o catalisador  $\text{CoO}_x$  e (b) o composto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  do banco de dados**



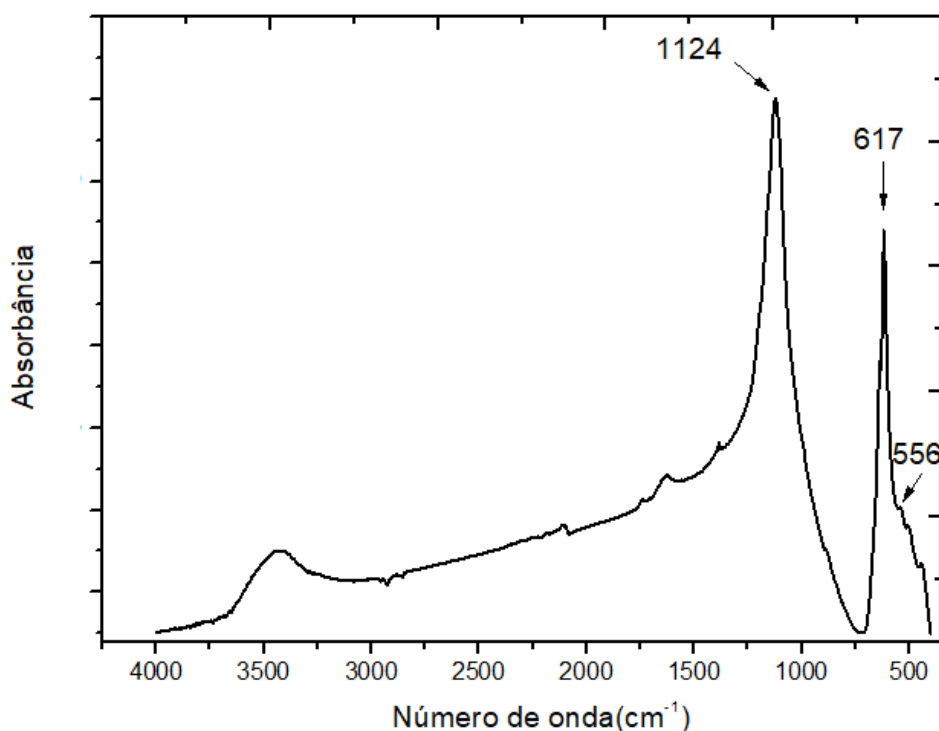
Fonte: Autoria própria (2021)

#### 4.1.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

Na Figura 13, ao analisar o espectro FTIR para o material catódico observa-se que nas bandas de absorção entre  $556\text{ cm}^{-1}$  até  $617\text{ cm}^{-1}$  tem-se a presença de um pico bem definido e de um alargamento na base do pico indicando-se a vibração de  $556\text{ cm}^{-1}$ , estando estes associados a vibrações de ligações de oxigênio-cobalto (Co-O), sendo o cátion  $\text{Co}^{+3}$ .

Outra vibração que apresenta elevada intensidade corresponde ao pico no comprimento de onda de  $1124\text{ cm}^{-1}$ , estando possivelmente este pico relacionado a ligações na rede sílica (Figura 13). De acordo com o trabalho realizado por Lima, (2016), encontrou-se vibrações próximas de  $1050\text{ cm}^{-1}$ , as quais foram indicadas como associação ao estiramento das ligações de Si-O-Si na rede sílica.

Figura 13 - Análise FTIR do cátodo da bateria de íon-lítio



Fonte: Autoria própria (2021)

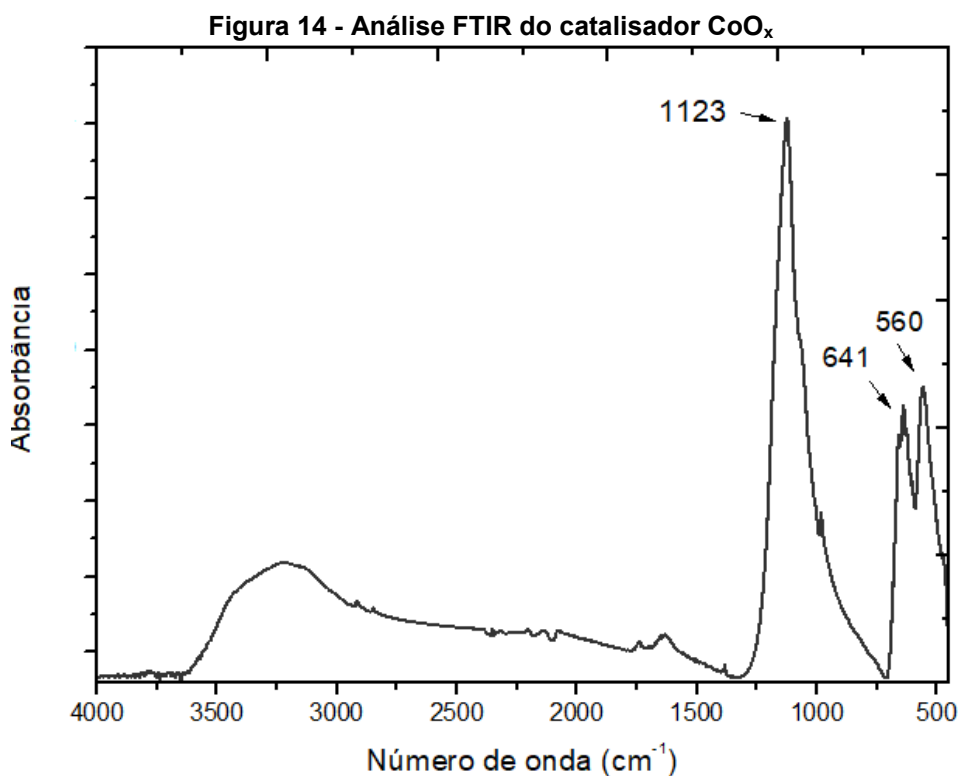
Na Figura 14, nota-se modificação nos grupos funcionais presentes na estrutura catalisador  $\text{CoO}_x$ , em relação ao material catódico (Figura 13), principalmente com o deslocamento da banda de 617 para 641  $\text{cm}^{-1}$  e a intensificação da banda de 560  $\text{cm}^{-1}$ . Pode ser observada a presença de dois picos bem definidos



na região de  $600\text{ cm}^{-1}$ , sendo o primeiro localizado em aproximadamente em  $560\text{ cm}^{-1}$  e o outro em  $641\text{ cm}^{-1}$ . Esses picos podem estar associados a vibrações de alongamento de ligações entre oxigênio e cobalto (Co-O), sugerindo-se a presença do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , no material sintetizado. A banda de absorção de  $560\text{ cm}^{-1}$  tem característica de vibrações do cátion  $\text{Co}^{+3}$ , com uma estrutura octaédrica, enquanto a banda de absorção de  $641\text{ cm}^{-1}$  possui vibrações do cátion  $\text{Co}^{+2}$ , associada a uma estrutura tetraédrica, reafirmando a presença dos íons de Co na estrutura do espinélio (SALAVATI-NIASARI; KHANSARI; DAVAR, 2009).

No trabalho realizado por Lakehal et al. (2018), obteve-se valores próximos aos observados neste estudo indicando-se as bandas de absorção de  $565\text{ cm}^{-1}$  e  $662\text{ cm}^{-1}$ . A pequena diferença observada pode ser associada a alguns fatores como presença de impurezas, concentração, desordem do material e alteração na estrutura molecular do ligante.

Além dos picos mencionados, é possível notar um pico de banda bem intensa no comprimento de onda de  $1123\text{ cm}^{-1}$ . Este pico é encontrado também na (Figura 13), relativa ao material catódico, e possivelmente refere-se também ao estiramento de ligações de Si-O-Si.

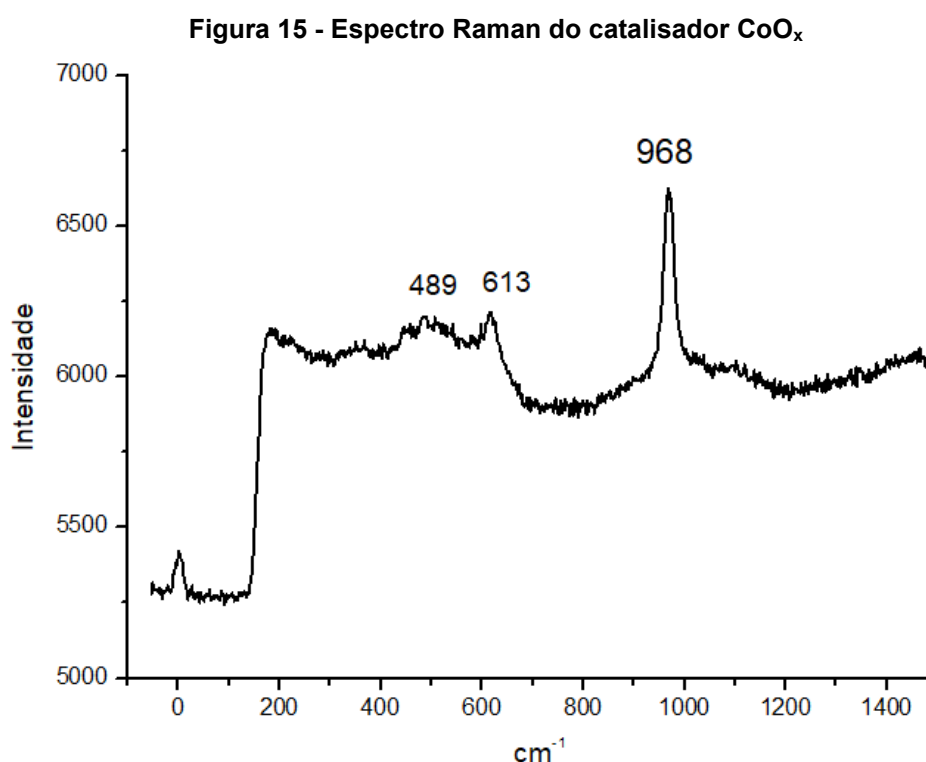


Fonte: Autoria própria (2021)

#### 4.1.6 Espectroscopia Raman

Na Figura 15, são observados dois picos na região de  $489\text{ cm}^{-1}$  e  $613\text{ cm}^{-1}$ . Segundo Tang; Wang; Chien (2008), esses picos relacionam-se a fase cristalina do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sendo apresentados neste estudo picos aproximados na região de  $482\text{ cm}^{-1}$  e  $621\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo-se dessa forma a presença do óxido de cobalto no catalisador  $\text{CoO}_x$ . Como a análise Raman possui relação com a análise FTIR, pode-se dizer que possivelmente o pico referente a  $968\text{ cm}^{-1}$  tenha indícios de ser referente a sílica como reportado por Lima (2016).

Dessa forma, com base em todas as análises de caracterização realizadas, pode se supor que o material sintetizado se refere a um composto a base de óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )



Fonte: Autoria própria (2021)

#### 4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Nas Tabelas (3) e (4), estão representados os resultados obtidos do emprego do delineamento DCCR  $2^2$  para os experimentos realizados para os processos de

catálise e fotocátalise. Cada experimento foi composto por onze ensaios, sendo as variáveis independentes em estudo o pH e dosagem de catalisador, com tempo reacional fixo em 2 horas para todos os ensaios. A resposta do sistema avaliado, foi a porcentagem de degradação calculada pela (equação 2).

**Tabela 3 - Dados do planejamento experimental para a degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de catálise com o catalisador  $\text{CoO}_x$**

Experimento	pH	Dosagem de catalisador (g L <sup>-1</sup> )	Degradação (%)
1	2,0	1,0	79,94
2	2,0	2,0	80,78
3	3,0	1,0	8,66
4	3,0	2,0	2,74
5	1,8	1,5	83,32
6	3,2	1,5	0,34
7	2,5	0,8	74,38
8	2,5	2,2	36,29
9	2,5	1,5	65,45
10	2,5	1,5	64,46
11	2,5	1,5	64,96

**Fonte: Autoria própria (2021)**

Para o planejamento experimental no qual empregou-se o processo de catálise (Tabela 3), observam-se as melhores condições de degradação do corante azul reativo 5G para o pH 1,8 e dosagem de catalisador de 1,5 g L<sup>-1</sup>, assim como também para combinações operacionais de pH 2 e dosagem de catalisador 2,0 g L<sup>-1</sup>, têm-se bons resultados de degradação (80,78%), entretanto com resultados muito similares para pH 2 e dosagem de catalisador de 1 g L<sup>-1</sup> (79,94%). Dessa forma, sugere-se que o emprego de uma menor dosagem de catalisador não impacte de forma significativa na eficiência do processo, quanto o pH. Isto pode indicar um ponto positivo do processo em estudo, visto que corresponde a um menor custo de operação para o processo com menor uso do catalisador.

Na Tabela 4, apresenta-se o planejamento experimental para os ensaios de degradação do corante pelo processo de fotocátalise. Conforme a Tabela 4, as melhores combinações propostas foram também para pH 1,8 e dosagem de catalisador de 5 g L<sup>-1</sup>, obtendo como resposta uma degradação de 99,13%. Entretanto, a degradação pode ser aproximada para valores de pH igual a 2,0 e dosagem de

catalisador massa  $1 \text{ g L}^{-1}$  (95,26%), porém com menores gastos com o catalisador e maior facilidade de ajuste do pH, o que indica maior viabilidade. De forma geral, pode-se observar a satisfatória eficiência do catalisador  $\text{CoO}_x$  na degradação do corante azul reativo 5G para ambos os processos de catálise e fotocatálise.

**Tabela 4 - Dados do planejamento experimental para a degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de fotocatálise com o catalisador  $\text{CoO}_x$**

Experimento	pH	Dosagem de catalisador ( $\text{g L}^{-1}$ )	Degradação (%)
1	2,0	1,0	95,26
2	2,0	2,0	97,22
3	3,0	1,0	35,38
4	3,0	2,0	43,52
5	1,8	1,5	99,13
6	3,2	1,5	12,37
7	2,5	0,8	84,52
8	2,5	2,2	52,13
9	2,5	1,5	64,62
10	2,5	1,5	67,11
11	2,5	1,5	66,00

Fonte: Autoria própria (2021)

#### 4.2.1 Análise estatística para avaliação dos dados obtidos pelo processo de catálise

Na Tabela 5, são apresentados os valores dos coeficientes lineares e quadráticos, e a interação entre as variáveis do modelo de regressão independentes estudadas sendo estes empregados para ajuste de um modelo matemático que descreva a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G pelo processo catálise. Na Tabela 5, os termos lineares estão atribuídos à letra  $q_n$  e os termos quadráticos com a letra  $(q_n)^2$ .

Avaliando a Tabela 5, percebe-se que todos os termos do modelo proposto foram significativos ao nível de 5% de significância ( $p < 0,05$ ), tanto os termos lineares quanto os quadráticos e também a interação entre as variáveis (dosagem do catalisador e pH). Logo, a partir dos coeficientes ajustados, pode-se propor a Equação 8, como sendo o modelo matemático a partir do qual é possível a predição da eficiência de degradação do corante, mediante diferentes valores das variáveis pH e dosagem do catalisador.

$$D = 64,9551 - 33,3355 q_1 - 7,3672 q_2 - 1,6911 q_1 q_2 - 12,9522 q_1^2 - 6,1982 q_2^2 \quad (8)$$

**Tabela 5 - Efeitos para os fatores avaliados na degradação do corante azul reativo 5G no processo de catálise**

Fatores	Coefficientes	Valor	Desvio padrão	t <sub>(calculado)</sub>	p
Intercepto	a <sub>0</sub>	64,9551	0,28781	225,686	0,00002
q <sub>1</sub>	a <sub>1</sub>	-33,3355	0,35250	-189,140	0,00003
q <sub>1</sub> <sup>2</sup>	b <sub>11</sub>	-12,9522	0,41955	-61,742	0,00026
q <sub>2</sub>	a <sub>2</sub>	-7,3672	0,35250	-41,800	0,00057
q <sub>2</sub> <sup>2</sup>	b <sub>22</sub>	-6,1982	0,41955	-29,547	0,00114
q <sub>1</sub> x q <sub>2</sub>	b <sub>12</sub>	-1,6911	0,49850	-6,785	0,02104

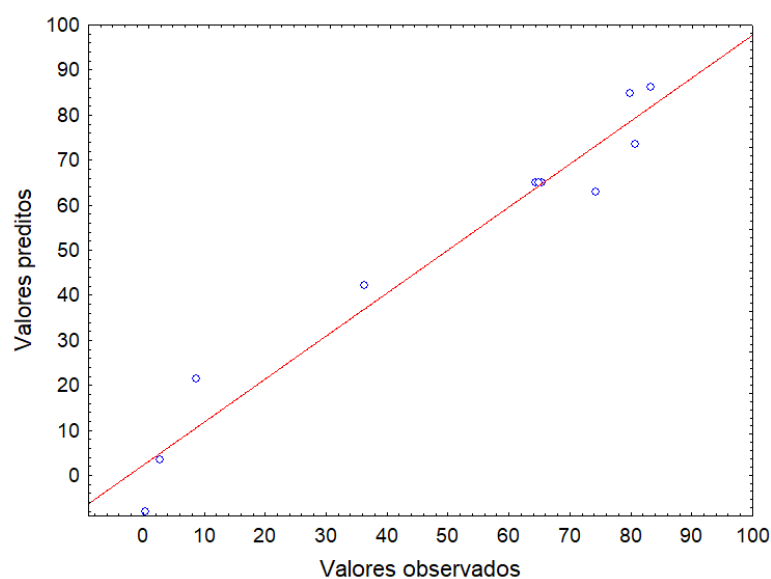
Fonte: Autoria própria (2021)

Legenda: q<sub>1</sub>: pH; q<sub>2</sub>: dosagem de catalisador

O modelo matemático proposto teve um ajuste adequado aos dados experimentais obtidos pelo processo de catálise, visto que o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtido para o ajuste foi de 0,9098, indicando assim que cerca de 90% da variabilidade dos resultados pode ser explicada pelo modelo proposto.

Na Figura 16, apresenta-se a distribuição dos resíduos, onde é representado pelos valores preditos pelo modelo em função dos valores experimentais observados.

**Figura 16 - Distribuição de resíduos: valores preditos em função dos valores observados no experimento para a degradação do corante azul 5G reativo pelo processo de catálise**



Fonte: Autoria própria (2021)

De acordo com a Figura 16, o comportamento dos valores calculados está próximo da reta e os desvios negativos e positivos estão normalmente distribuídos, ou seja, estão na mesma proporção, demonstrando que não há um comportamento tendencioso. Logo, pode se indicar, que o modelo proposto mostra um ajuste coerente entre os valores preditos e os observados para a degradação do corante azul reativo 5G.

Os parâmetros significativos do modelo relativos as variáveis experimentais (pH e dosagem de catalisador) foram ainda correlacionados afim da validação do modelo proposto por meio da análise de variância (ANOVA), sendo essa exposta na Tabela 6.

**Tabela 6 - ANOVA para a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G obtida pelo processo de catálise**

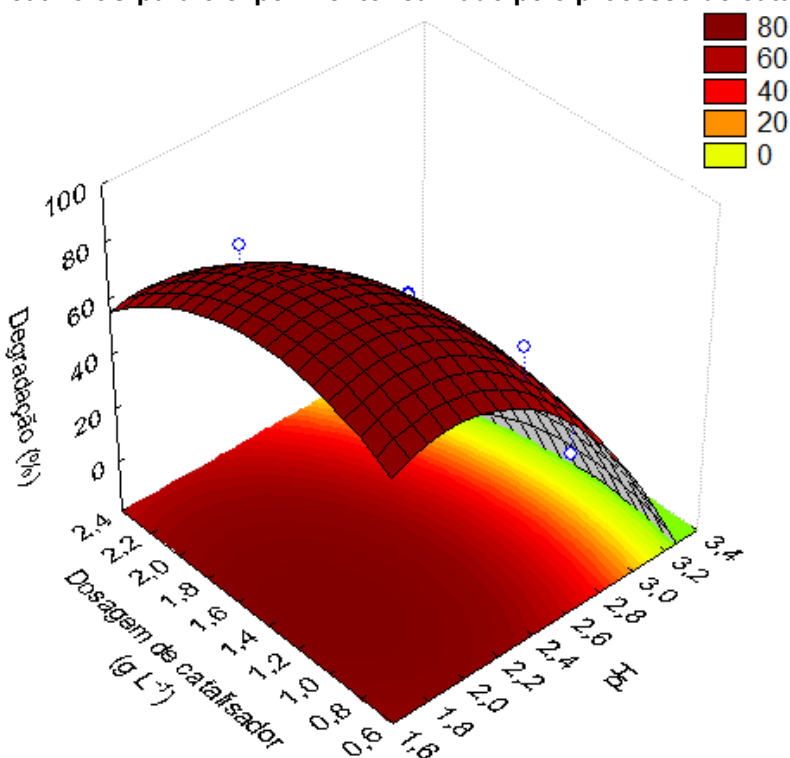
Fonte de variação	Soma do Quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Média dos Quadrados (MQ)	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{tabelado}}$ (5% de significância)	p
Regressão	10318,3	5	2063,7	21,17	5,05	0,0022
Resíduos	487,5	5	97,5			
Total	10805,8	10	1080,6			

**Fonte: Aatoria própria (2021)**

A validação do modelo é confirmada quando o fator resultante da ANOVA pelo teste F ( $F_{\text{calculado}}$ ) for maior que o fator obtido a partir da Tabela de Fisher com 95% confiança ( $F_{\text{tabelado}}$ ). Neste caso, foram considerados os graus de liberdade das fontes de variação, sendo estas decorrentes da regressão e dos resíduos. Como pode ser observado a partir dos dados fornecidos pela Tabela 6, o  $F_{\text{calculado}}$  (21,17) foi maior que o  $F_{\text{tabelado}}$  (5,05), a um nível de significância de 5%, indicando a validade do modelo.

Na Figura 17, apresenta-se a análise de superfície de resposta, sendo a curva construída a partir dos resultados fornecidos pelo delineamento experimental, tendo como variável resposta a porcentagem de degradação. A superfície de resposta, demonstra as condições operacionais do sistema que maximizam a degradação do corante azul reativo 5G. Observa-se que a degradação do corante azul reativo 5G atinge valores superiores a 80% nas condições operacionais de pH abaixo de 2,5 e com dosagens de catalisador menores que 2,2 g L<sup>-1</sup>.

**Figura 17 - Superfície de resposta da avaliação da porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G para o experimento realizado pelo processo de catálise**



Fonte: Autoria própria (2021).

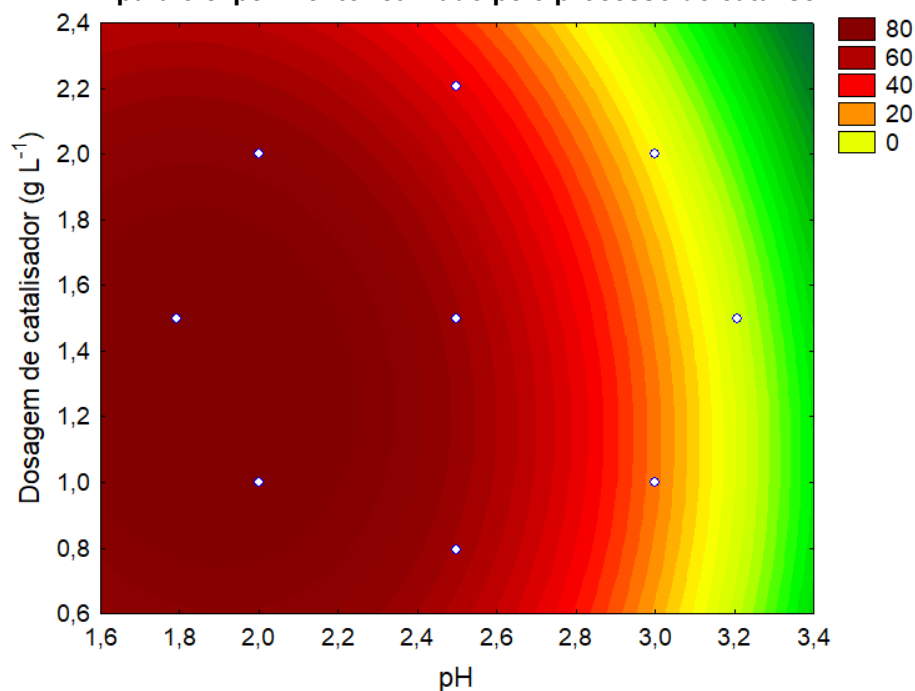
Para complementar a análise da Figura 17, apresenta-se ainda o perfil de resposta (Figura 18), no qual representa-se o gráfico de contorno com as curvas de níveis. Novamente, pode-se observar que as condições operacionais de pH e dosagem de catalisador, menores que 2,5 e 2,2 g L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Pode ser visto ainda que para valores de pH superiores a 2,6 a degradação é fortemente reduzida para valores inferiores a 50%, apresentando queda gradativa com o aumento do pH. Dessa forma, indica-se que são requeridas condições de pH da solução de corante com caráter ácido (pH < 2,5) para garantir a eficiência adequada para o processo.

Por outro lado, para a dosagem de catalisador, não é verificada variação significativa da porcentagem de degradação do corante para toda a faixa de valores avaliada para este parâmetro, mantendo-se níveis porcentagens de degradação superiores a 60%. Vale ressaltar ainda que, aumentar a dosagem de catalisador não aumentará a degradação do corante, em razão de que, o catalisador e o corante se encontram em equilíbrio. Ou seja, os sítios ativos presentes no catalisador são suficientes para fazer a degradação na concentração em estudo, não sendo

necessário uma dosagem maior do que a estabelecida. Porém, a degradação de maiores concentrações de corante, há deslocamento do equilíbrio e poderia ser requerida uma maior dosagem de catalisador.

**Figura 18 - Perfil de resposta avaliação da porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G para o experimento realizado pelo processo de catálise**



Portanto, pode se averiguar a partir das análises de superfície de resposta e de perfil de resposta a possibilidade de se utilizar menores quantidades de catalisador e mesmo assim obter uma degradação significativa do corante azul reativo 5G dentro da faixa avaliada de dosagem de catalisador, ou seja, até a dosagem mínima de 0,6 g L<sup>-1</sup>.

#### 4.2.2 Análise estatística para avaliação dos dados obtidos pelo processo de fotocatalise

Na Tabela 7, estão apresentados os valores dos coeficientes lineares e quadráticos do modelo de regressão a partir do qual foram avaliados os dados experimentais para diferentes condições das variáveis operacionais de degradação



por fotocatalise do corante azul reativo 5G, sendo adotado um nível de 5% de significância.

Como pode ser observado na Tabela 7, verifica-se que os únicos coeficientes que foram significativos ao nível de significância de 5% ( $p < 0,05$ ), foram os fatores lineares do modelo matemático. O modelo matemático proposto apresentou um  $R^2$  igual a 0,876, indicando que o modelo matemático pode explicar apenas 87,6% da variabilidade dos dados experimentais. Entretanto, esse resultado pode ter impacto indireto da fotocatalise que acaba sendo um fator influenciador na porcentagem de degradação, mas que não é levado em conta no planejamento experimental por não ser uma variável de estudo, dessa forma impactando no valor do  $R^2$ .

**Tabela 7 - Efeitos para os fatores avaliados na degradação do corante azul reativo 5G no processo de fotocatalise**

Fatores	Coefficientes	Valor	Desvio Padrão	$t_{(calculado)}$	p
Intercepto	$a_0$	65,9097	0,72182	91,3110	0,00012
$(q_1)$	$a_1$	-27,6302	0,44202	-62,5090	0,00026
$(q_1)^2$	$b_{11}$	-1,6085	0,52611	-30573	0,09240
$(q_2)$	$a_2$	-4,4638	0,44202	-10,0987	0,00966
$(q_2)^2$	$b_{22}$	1,9869	0,52611	3,7767	0,06351
$q_1 \times q_2$	$b_{12}$	1,5454	0,62511	2,4722	0,13199

Fonte: Autoria própria (2021).

Legenda:  $q_1$ : pH;  $q_2$ : dosagem de catalisador.

Na Equação 9, têm-se o modelo matemático fornecido pelo planejamento experimental empregando-se pelo processo de fotocatalise apenas com os fatores que foram significativos dentro do nível de significância proposto ( $p < 0,05$ ).

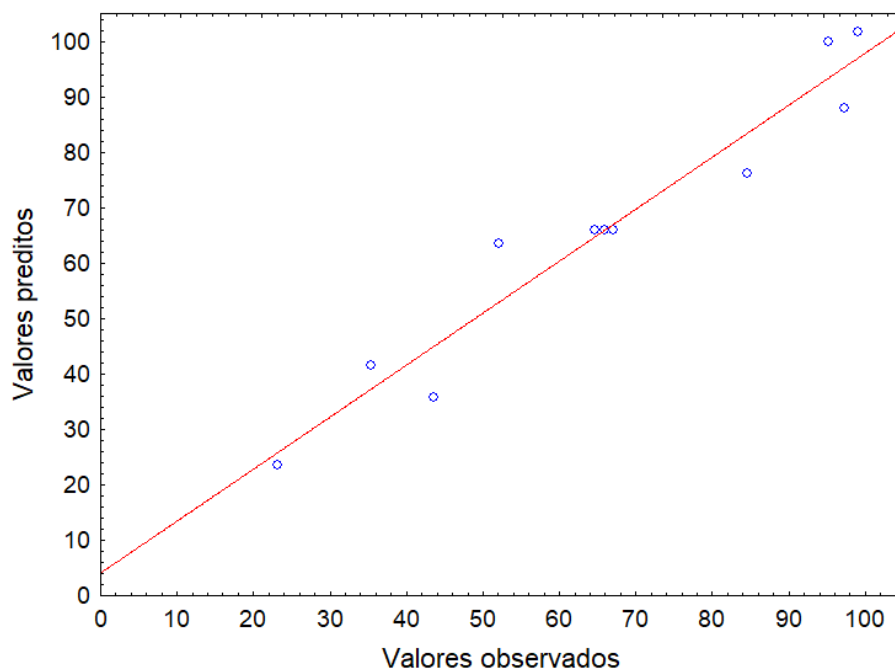
$$D = 65,9097 - 27,6302 q_1 - 4,4638 q_2 \quad (9)$$

Na Figura 19, é apresentada a distribuição dos resíduos, onde são representados os valores preditos pelo modelo em função dos valores observados para a degradação do corante pelo processo de fotocatalise.

Analisando a Figura 19, verifica-se que os valores calculados estão próximo a linha de tendência e estão distribuídos de forma heterogênea nos dois lados da reta, o que significa que não há um comportamento tendencioso. Desta maneira, pode-se

indicar variabilidade aceitável dos valores experimentais observados em relação aos valores preditos pelo modelo

**Figura 19 - Distribuição de resíduos: valores preditos em função dos valores observados no experimento para a degradação do corante azul 5G reativo pelo processo de fotocatalise**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

Na Tabela 8, é apresentada a ANOVA para o modelo que representa a degradação pelo processo de fotocatalise do corante azul reativo 5G. Como pode-se observar o valor do teste F apresentado para a regressão por meio do  $F_{\text{calculado}}$  (60,55) é maior que o valor do  $F_{\text{tabelado}}$  (4,46), evidenciando a aprovação do modelo proposto, sendo este avaliado para o nível de 5% de significância.

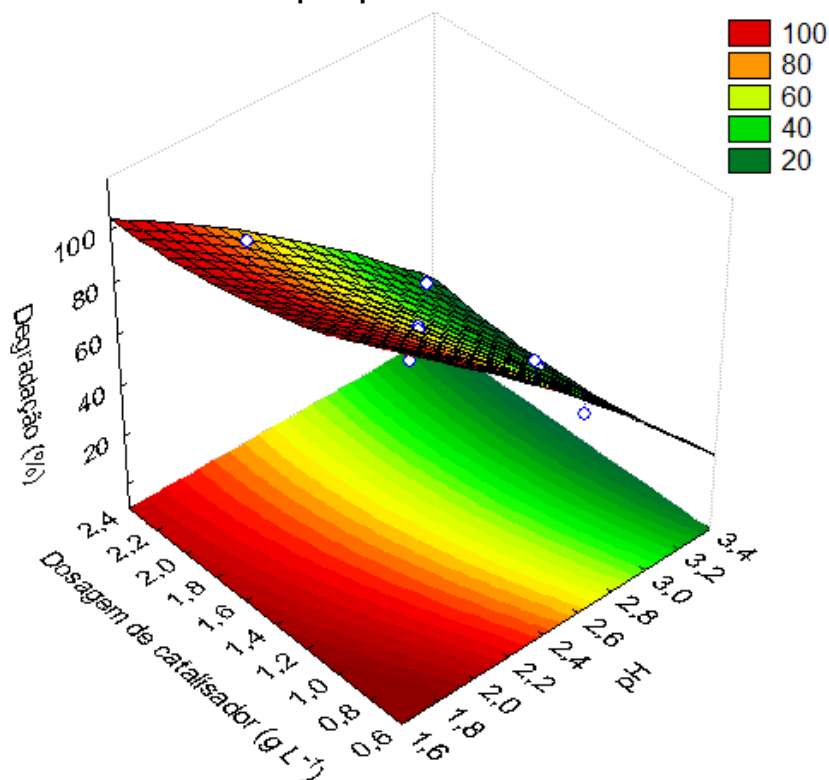
**Tabela 8 - ANOVA da porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G para obtida pelo processo de fotocatalise**

Fonte de variação	Soma do Quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Média dos Quadrados (MQ)	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{tabelado}}$ (5% de significância)	P
Regressão	6328,4	2	3164,2	60,55	4,46	0,000015
Resíduos	418,0	8	52,3			
Total	6746,4	10	674,6			

**Fonte: Autoria própria (2021)**

Na Figura 20, apresenta-se a análise de superfície de resposta, sendo esta construída a partir dos resultados fornecidos pelo delineamento experimental, tendo como variável resposta a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G.

**Figura 20 - Superfície de resposta da avaliação da porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de fotocatalise**

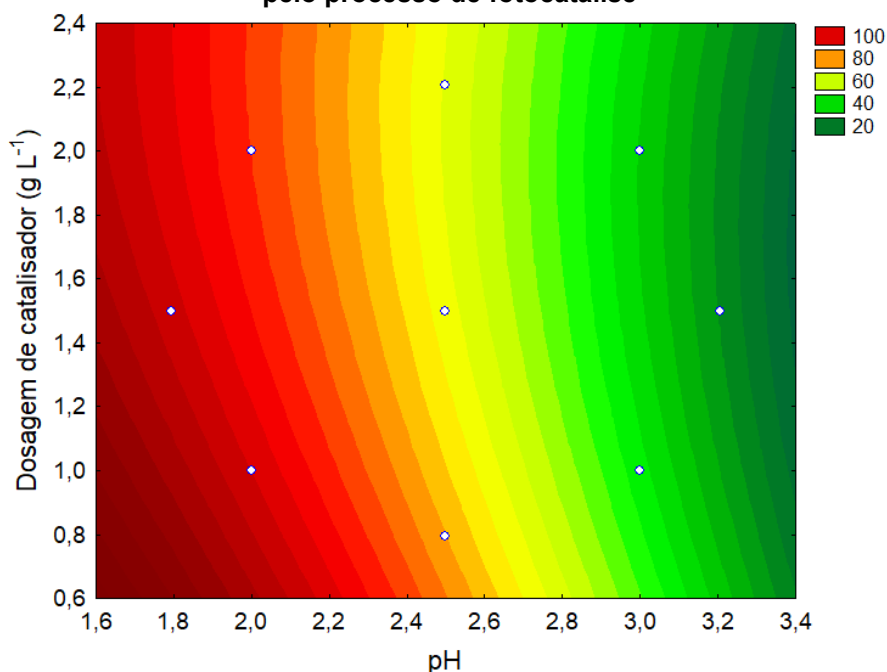


Fonte: Autoria própria (2021)

A superfície de resposta (Figura 20) indica que a degradação do corante azul reativo 5G, atinge valores superiores a 80% nas condições operacionais com pH menores que 2,6 e com dosagem de catalisador inferior a 2,4 g L<sup>-1</sup>.

Como complementação a análise da superfície de resposta foi realizada também uma análise do gráfico de contorno apresentado na Figura 21. Na análise do gráfico de contorno, assim como observado na análise de superfície de resposta, identificou-se degradação de 80% para as condições de pH abaixo de 2,6 e dosagem de catalisador inferior 2,4 g L<sup>-1</sup>. De modo geral, conclui-se que pode ser utilizada dosagem de catalisador em qualquer valor a partir de 0,6 g L<sup>-1</sup> e mesmo assim a degradação será significativa, enquanto que para a variável pH, são requeridos valores de pH menores que 2,5 para que seja obtida eficiência de degradação de ao menos 60%.

**Figura 21 - Perfil de resposta avaliação da porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de fotocatalise**



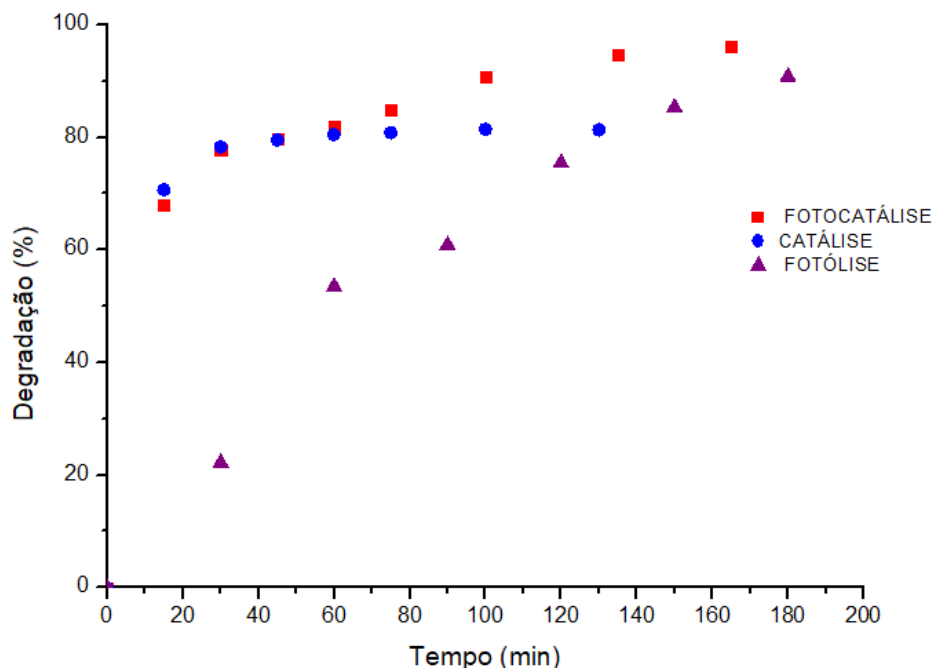
Fonte: Autoria própria (2021)

#### 4.3 AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 5G

Na Figura 22, são apresentados os dados cinéticos obtidos a partir dos ensaios de degradação por fotólise, catálise e fotocatalise, representando a degradação (%) em função do tempo. Os ensaios foram submetidos as condições operacionais de concentração inicial da solução do corante de 100 mg L<sup>-1</sup> com pH 2 e dosagem de catalisador de 1 g L<sup>-1</sup>.

A partir da Figura 22, podemos afirmar que o estabelecimento do equilíbrio pelo processo de fotólise (degradação do corante apenas com a luz UV), acontece em torno de 180 min e tem uma degradação maior que 90%. Enquanto que, para a catálise (degradação do corante apenas com o catalisador na ausência de luz UV), o equilíbrio ocorre aproximadamente nos 45 min de reação, obtendo uma degradação de quase 80% do corante azul reativo 5G, demonstrando ser uma reação de degradação mais rápida.

**Figura 22 - Dados cinéticos obtidos a partir dos ensaios de degradação pelos processos de fotólise, catálise e fotocatálise**



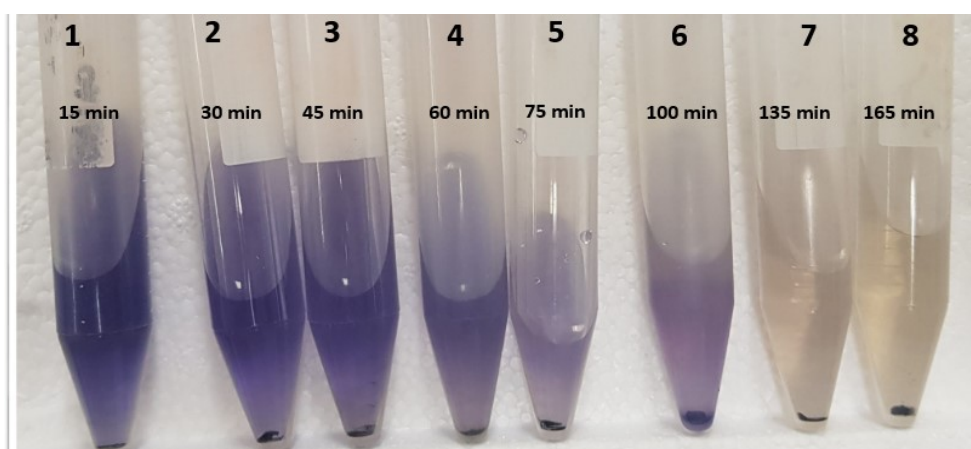
**Fonte: Autoria própria (2021)**

Para o processo por fotocatálise (degradação do corante com luz UV mais dosagem do catalisador), obteve-se 95% de degradação após cerca de 140 min de reação, resultando no melhor resultado de tratamento. Entretanto, considerando a viabilidade técnica e econômica dos processos e comparando com as eficiências para a fotólise e catálise, a degradação por fotocatálise pode apresentar menor atratividade. Tendo em vista que a partir dos processos de fotólise e catálise são alcançadas porcentagens de degradação maiores que 80%, pode não ser viável economicamente o emprego de gastos energéticos com a luz UV, associado ao custo do catalisador, uma vez que não há uma grande diferença na eficiência global entre os processos. No entanto, a viabilidade econômica do emprego de luz UV requer estudos complementares (não realizados neste trabalho), pois este pode compensar mediante os benefícios apresentados, além da possibilidade de substituição pela luz solar. No que tange o catalisador, indica-se a atratividade do uso deste, uma vez que a velocidade do processo aumenta significativamente, sendo o tempo de equilíbrio reduzido em cerca de quatro vezes. Assim, de forma geral o processo de fotocatálise propicia um acréscimo de 15% na eficiência de degradação em relação a catálise, aliado a significativa redução no tempo de degradação em relação a fotólise.

De forma geral, percebe-se que a fotólise foi mais lenta, mas que a reação iria ocorrer com ou sem a presença do catalisador, o que comprova sua função de apenas acelerar a degradação do corante. Dessa forma, quando combinamos a luz UV com o catalisador, como é o caso da fotocatalise, obtém-se uma eficiência global superior aos demais métodos.

Na Figura 23, é possível observar visualmente a degradação do corante azul reativo 5G das amostras retiradas durante o procedimento.

**Figura 23 - Cinética de degradação do corante azul reativo 5G utilizando o catalisador  $\text{CoO}_x$ , pelo processo de fotocatalise**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

Na Figura 24, apresenta-se uma comparação do antes e depois da degradação do corante azul reativo 5G, pelo processo de fotocatalise nas condições operacionais de pH 2 e dosagem de catalisador de  $1 \text{ g L}^{-1}$ .

**Figura 24 - Degradação do corante antes e depois do processo de fotocatalise, empregando-se o catalisados  $\text{CoO}_x$**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

Como pode ser visualizado, há descoloração significativa da solução de corante, sendo obtido um produto reacional incolor após a quebra da cadeia orgânica complexa do corante. Porém, apesar do aspecto visual de total degradação, faz-se necessário ainda o estudo da toxicidade da reação, visto que podem ser formados compostos recalcitrantes de elevado caráter tóxico, mas que não são abordados estes tópicos no estudo.

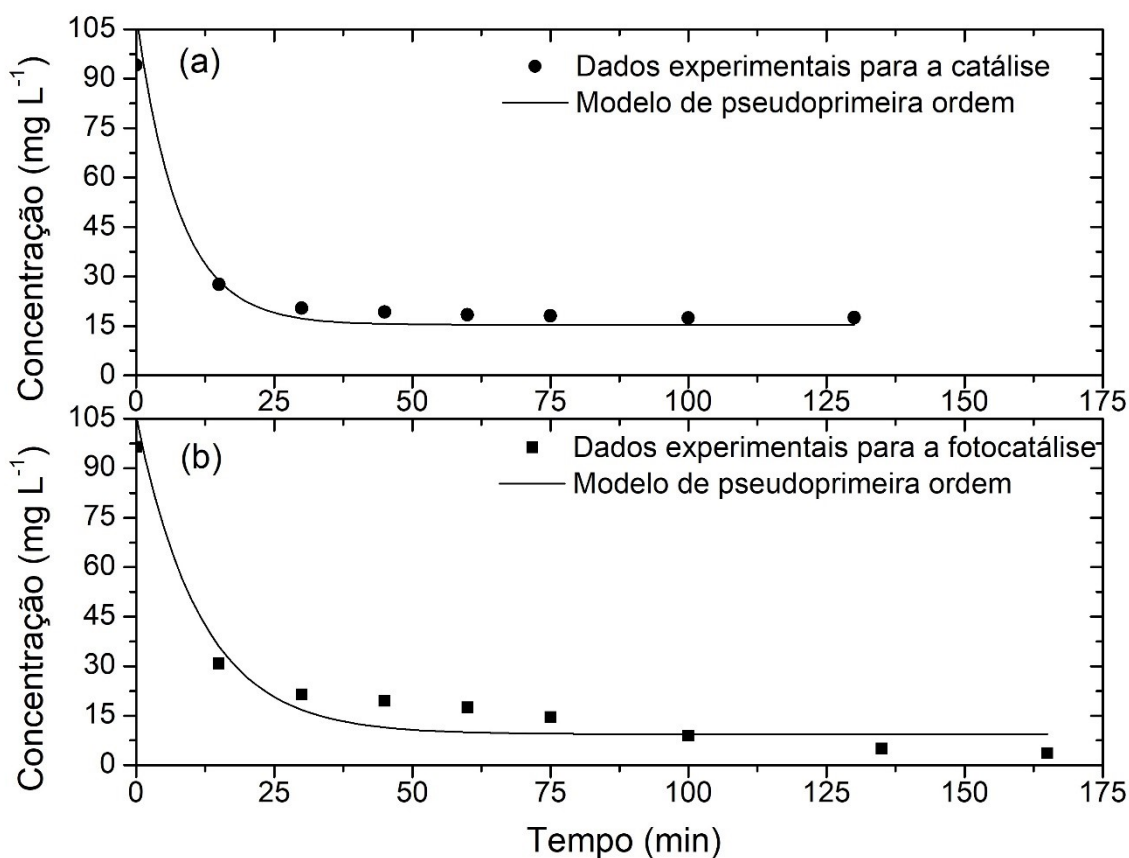
#### 4.3.1 Modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood*

Com o intuito de verificar o desempenho catalítico do catalisador para as técnicas de catálise e fotocatálise, foi aplicado o modelo de *Langmuir-Hinshelwood* para cinética de reação de pseudoprimeira ordem. Foi considerada apenas uma espécie química a ser degradada e como etapa limitante da velocidade de reação a etapa de reação de superfície. Os dados experimentais utilizados para o ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem foram coletados aplicando-se as condições operacionais de pH inicial da solução igual a 2 e dosagem de catalisador de 1 g L<sup>-1</sup>, as quais propiciam a melhor relação de custo/benefício para a degradação do corante azul reativo 5G.

Na avaliação da cinética de reação para o processo de catálise pelo ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem (Figura 25 (a)), pode-se notar que nos primeiros 15 min de operação houve uma redução significativa na concentração, apresentando um salto de aproximadamente 94 para 28 mg L<sup>-1</sup>. Esse salto possivelmente pode ser explicado em razão do material sintetizado possuir sítios ativos em sua superfície de fácil acesso pelo corante, ocorrendo rapidamente a difusão do corante no interior dos poros do catalisador.

Além do mais, é possível notar que o equilíbrio se evidencia com cerca de 60 min de tempo reacional. O modelo cinético, adequou-se aos dados experimentais apresentados, resultando em um R<sup>2</sup> de 0,9322.

**Figura 25 - Cinética de degradação da solução de azul reativo 5G para o processo de: (a) catálise e (b) fotocatalise ( $C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 2, dosagem de catalisador de  $1 \text{ g L}^{-1}$ )**



Fonte: Autoria própria (2021)

Na Figura 25 (b), está representado o ajuste cinético para o processo de fotocatalise. Percebe-se que igualmente para o processo de catálise, houve uma significativa redução na concentração do corante azul reativo 5G nos primeiros 15 min de operação, atingindo uma concentração equivalente a  $30,88 \text{ g L}^{-1}$ , a partir de uma solução de aproximadamente  $96 \text{ mg L}^{-1}$ . Este resultado pode estar relacionado também com a facilidade de difusão do corante no interior dos poros do catalisador  $\text{CoO}_x$ .

O modelo de pseudoprimeira ordem, para este caso, apresentou um  $R^2$  de 0,9408, entretanto, o ajuste apresentou uma leve divergência com os dados experimentais, sugerindo que outros modelos fossem testados para melhor representar os dados obtidos experimentalmente.

Na Tabela 9, apresentam-se as variáveis do modelo proposto para a avaliação dos processos de tratamento por catálise e fotocatalise.



**Tabela 9 - Valores dos parâmetros ajustados do modelo de pseudoprimeira ordem para os dados cinéticos obtidos pelos processos de catálise e fotocatalise**

Parâmetros ajustados	Valores ajustados para os dados de catálise	Valores ajustados para os dados de fotocatalise
k (min <sup>-1</sup> )	0,13 ± 0,04	0,086 ± 0,018
a (mg L <sup>-1</sup> )	15,4 ± 2,7	9,4 ± 2,7
R <sup>2</sup>	0,9322	0,9408

Fonte: Aatoria própria (2021)

Como observado na Tabela 9, pode-se notar que a constante de velocidade de reação para o processo de catálise é maior (0,13 min<sup>-1</sup>), indicando um processo ligeiramente mais rápido que a degradação por fotocatalise (0,086 min<sup>-1</sup>). Porém, a eficiência global de degradação é maior para a fotocatalise.

#### 4.4 REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR

A fim de avaliar a potencialidade de reutilização do catalisador produzido, averiguou-se a eficiência de degradação do catalisador CoO<sub>x</sub> após o seu uso, avaliando-se um novo ciclo de utilização do catalisador. A reutilização do catalisador foi realizada nas condições operacionais de pH inicial 2 e dosagem de catalisador de 1 g L<sup>-1</sup>. Na Tabela 10, apresenta-se a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G para cada ciclo de utilização do catalisador.

**Tabela 10 - Avaliação da eficiência de degradação do corante azul reativo 5G para cada ciclo de utilização do catalisador**

Ciclo de utilização do catalisador	Degradação (%)
1º ciclo	83,94
2º ciclo	81,14

Fonte: Aatoria própria (2021).

De forma geral, verifica-se que a eficiência de degradação se manteve a mesma sem a necessidade de nenhum processo de regeneração do catalisador, ou seja, não houve perda significativa da atividade catalítica para os dois ciclos de utilização. Desta forma, mostrando a efetividade do catalisador em estudo.

#### 4.5 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO CATALISADOR $\text{CoO}_x$ PARA A DEGRADAÇÃO DE OUTROS POLUENTES

Foram realizados ensaios complementares avaliando-se a possibilidade de degradação de outros poluentes, além do corante azul reativo 5G, empregando-se o processo de fotocatalise, abrangendo assim as possibilidades de aplicação do catalisador  $\text{CoO}_x$ . Adicionalmente, foi avaliada a empregabilidade da utilização de luz solar como fonte fotoativadora do catalisador, visando a utilização de uma fonte de luz de menor custo e maior sustentabilidade. Os efluentes industriais avaliados foram de indústrias de tintas, laticínio, frigorífico e o corante têxtil preto sulfuroso. Neste caso, a avaliação de degradação do poluente foi realizada a partir da redução da DQO, como mostrando na Tabela 11.

**Tabela 11 - Avaliação do tratamento de diferentes poluentes por fotocatalise com luz solar**

<b>Tipo de poluente</b>	<b>DQO<sub>inicial</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>DQO<sub>final</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Degradação (%)</b>
Efluente de tinta	0,099	0,058	41,4
Efluente de laticínio	0,116	0,088	24,1
Efluente de frigorífico	0,188	0,081	56,9
Corante têxtil preto sulfuroso	0,081	0,069	14,8

**Fonte: Autoria própria (2021)**

Como é possível observar, o catalisador  $\text{CoO}_x$  tem potencial de aplicação para o tratamento de diversos tipos de poluentes orgânicos, demonstrando a eficiência não apenas no corante azul reativo 5G. Para trabalhos futuros, sugere-se também a otimização dos parâmetros operacionais para maximização da capacidade de tratamento de outros tipos de efluentes industriais. Além do mais, avaliou-se a possibilidade da utilização da luz solar substituindo a luz UV como fonte de ativação do catalisador  $\text{CoO}_x$ , minimizando custos energéticos e tornando a técnica mais viável economicamente e ambientalmente correta.

## 5 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados, foi possível averiguar a potencial atividade catalítica do catalisador sintetizado a partir de recuperação de cobalto de baterias B-Li apresentadas na degradação do corante azul reativo 5G

A metodologia avaliada, foi válida para a recuperação do material catódico proveniente de baterias íon-lítio de *notebook* para a sintetização do catalisador a base de óxido de cobalto,  $\text{CoO}_x$ , visto que, as análises realizadas de caracterização (TXRF, DRX, FTIR e Raman) indicaram a presença do composto a base de óxido de cobalto. Além do mais, foi possível notar as alterações estruturais e morfológicas que ocorreram na sintetização do material catódico para o catalisador.

Os resultados obtidos na degradação dos poluentes orgânicos, principalmente para o corante azul reativo 5G foram favoráveis. Para complementar os estudos, foram realizados ensaios cinéticos para o corante azul reativo 5G, comparado as técnicas de fotólise, catálise e fotocatálise, todas as técnicas apresentaram porcentagem de degradação acima de 80%. A fotocatálise foi a que apresentou maiores níveis de degradação, aproximadamente 95%. Porém quando avaliada em relação ao processo de catálise, no qual obteve-se uma degradação maior que 80%, o uso do processo de fotocatálise acaba se tornando menos atrativo, visto que a catálise não necessita de luz UV para auxiliar na degradação, o que torna o processo de maior viabilidade econômica e ambientalmente mais correto.

Em relação ao planejamento experimental proposto, indicou-se que as melhores condições operacionais foram para pH 1,8 e dosagem de catalisador 1,5 g  $\text{L}^{-1}$ , obtendo-se 83,32% de degradação para a catálise e 99,13% para a fotocatálise. Avaliou-se também as variáveis que se mostraram significativas para o processo de catálise e fotocatálise. Para a catálise, todos os termos apresentaram-se significativos ao nível de 5% de significância, indicando que o modelo matemático pode explicar 90% da variabilidade dos dados experimentais. Enquanto que, para a fotocatálise apenas os fatores lineares do modelo matemático foram significativos ao nível de significância de 5%, dessa forma, indicando que o modelo matemático consegue explicar apenas 87,6% da variabilidade dos dados experimentais.

A respeito dos dados experimentais da cinética de degradação, o modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* de pseudoprimeira ordem apresentou uma representatividade relativamente adequada aos dados experimentais dos processos de catálise e fotocatálise ( $R^2$  de 0,9322 e 0,9408, respectivamente). Foi observada uma velocidade de reação levemente maior para o processo de catálise ( $0,13 \pm 0,04 \text{ min}^{-1}$ ) em relação ao processo de fotocatálise ( $0,086 \pm 0,018 \text{ min}^{-1}$ ).

Para os ensaios do reuso do catalisador, obteve-se resultados promissores, sendo 83% de eficiência catalítica após o primeiro ciclo e 81% após o segundo ciclo, possibilitando o uso do catalisador  $\text{CoO}_x$  em mais de um ciclo, com perda da eficiência catalítica praticamente desprezível por ao menos dois ciclos de utilização.

Além do mais, o catalisador mostrou-se eficiente na degradação de outros poluentes como os efluentes industriais de tintas, laticínio, frigorífico e o corante preto sulfuroso. Acrescenta-se ainda a potencialidade de utilização da luz solar como fonte de fotoativação, o que amplia a aplicabilidade pelos menores custos operacionais e menores impactos ambientais.

De forma geral, o trabalho proposto foi promissor e poderá servir de embasamento para outros trabalhos, bem como a sugestão de um estudo mais aprofundado dos modelos cinéticos que melhor descrevam a cinética de degradação, assim como aplicação do reuso do catalisador e aplicabilidade do processo de tratamento para outros poluentes orgânicos, com estudos mais aprofundados.

## REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, K. S. et al. Advanced oxidation processes: a review of fundamentals and applications in the treatment of urban and industrial wastewaters. **Rev. Ambient. Água**, Taubaté, v.11, n. 2, p. 388 - 401, abr./jul. 2016.
- ARCANJO, G. S. et al. **Heterogeneous photocatalysis using TiO<sub>2</sub> modified with hydrotalcite and iron oxide under UV-visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent.** Journal of Environmental Management, v. 211, p. 154 - 163, 2018.
- ARORA, A.K. et al. **Applications of Metal/Mixed Metal Oxides as Photocatalyst: (A Review).** Oriental Journal of Chemistry, v. 32, p. 2035 - 2042, 2016.
- ASENJO, N. G. et al. **Correct use of the Langmuir-Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon.** Carbon, v. 55, p. 62-69, 2013.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. **The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances.** Journal of the American Chemical Society, v. 73 (1), p. 373-380, 1951.
- BORGES, et al. **A method for dye extraction using an aqueous two-phase system: Effect of co-occurrence of contaminants in textile industry wastewater.** Journal of Environmental Management, v. 183, p. 196 - 203, 2016.
- BHOWMIK, A.K. et al. **Mapping human health risks from exposure to trace metal contamination of drinking water sources in Pakistan.** Science of The Total Environment, v. 538, p. 306 - 316, 2015.
- BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010.** Diário Oficial da União, Brasília, DF, 3 ago.2010. Seção, 1, p. 1-18. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm)>. Acesso em: 19 mai. 2020.
- BRITES-NÓBREGA, F.F. et al. **Evaluation of photocatalytic activities of supported catalysts on NaX zeolite or activated charcoal.** Journal of Hazardous Materials, v. p. 263, 61-66, 2013.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers.** Journal of the American Chemical Society, v. 60 (2), p. 309-319, 1938
- CARVALHO, D. S. **Estudo da dessorção seletiva do corante reativo em carvão ativado.** Universidade Estadual de Maringá Centro de Tecnologia Departamento de Engenharia Química Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Maringá, 2013.

CERRILLO-GONZALEZ, M.M. et al. **Recovery of Li and Co from LiCoO<sub>2</sub> via Hydrometallurgical-Electrodialytic Treatment.** Applied Sciences, v. 10(7), p. 2367, 2020.

CHAVES, A.T.C.A. **Otimização do processo de produção de biodiesel etílico do óleo de girassol (*hellianthus annus*) aplicando um delineamento composto central rotacional (dccb).** Universidade Federal da Paraíba centro de Ciências Exatas e da Natureza Programa de Pós-Graduação em Química. João Pessoa - PB, 2008.

COLOMBO, A. et al. **Toxicity evaluation of the landfill leachate after treatment with photo-Fenton, biological and photo-Fenton followed by biological processes;** Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering; v.54, n. 4, p. 269-276, 2019.

DIAZ, L.A.; CLARK, G.G.; LISTER, T.E. **Optimization of the Electrochemical Extraction and Recovery of Metals from Electronic Waste Using Response Surface Methodology.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 56 (26), p. 7516 - 7524, 2017.

EHSAN, M.F. et al. **One-pot facile synthesis of the ZnO/ZnSe heterostructures for efficient photocatalytic degradation of azo dye.** Applied Surface Science, v. 459, p. 194 200, 2018.

ESSAWY, A.A; NASSAR, A.M; ARAFFA, W. A. A. **A novel photocatalytic system consists of Co(II) complex@ZnO exhibits potent antimicrobial activity and efficient solar-induced wastewater remediation.** Solar Energy, v. 170, p 388 - 397, 2018.

FERRARI L.D.F. **Remoção de corante de efluentes da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja.** 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá Centro de Tecnologia, Maringá, 2009.

Forti V., Balde C.P., Kuehr R., Bel G. **The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential.** United Nations University (UNU)/United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) – co-hosted SCYCLE Programme, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Rotterdam. 2020.

GARG. A. et al. **Thermochemical precipitation as a pretreatment step for the chemical oxygen demand and color removal from pulp and paper mill effluent.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 44, p. 2016 - 2026, 2005.

GONÇALVES, P. et al. **Evaluation of the Photocatalytic Potential of TiO<sub>2</sub> and ZnO Obtained by Different Wet Chemical Methods.** Materials Research, v. 20, p. 181- 189, 2017.

GONG, W. et al. **Enhancement of anaerobic digestion effluent treatment by microalgae immobilization: Characterized by fluorescence excitation-emission matrix coupled with parallel factor analysis in the photobioreactor.** Science of The Total Environment, v. 678, p. 105- 113, 2019.

GOEDERT, B.S.C. **Biossorção do corante têxtil reativo azul 5g comparando resíduos industriais casca de soja e serragem.** Ministério da educação Universidade Tecnológica Federal do Paraná Câmpus Medianeira, 2017.

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, 2017.

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). **Recommendations for the porous solids.** v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.

HAKIZIMANA, et al. **Hybrid electrocoagulation/electroflotation/electrodisinfection process as a pretreatment for seawater desalination.** Chemical Engineering Science, v. 170, p. 530 - 541, 2017.

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

HE, K. et al. **A green process for exfoliating electrode materials and simultaneously extracting electrolyte from spent lithium-ion batteries.** Journal of Hazardous Materials, v. 375, p. 43 - 51, 2019.

HUANG B. et al. **Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives.** Journal of Power Sources, v. 399, p. 274 - 286, 2018.

JUNG, S. et al. **Phase-controlled growth of cobalt oxide thin films by atomic layer deposition.** Surface and Coatings Technology, v. 337, p 404 410, 2018.

KALYANARAMAN, C. et al. **Combined Advanced Oxidation Processes and Aerobic Biological Treatment for Synthetic Fatliquor Used in Tanneries.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 51, p. 16171-16181, 2012.

KAMALI, M. et al. **Sustainability considerations in membrane-based technologies for industrial effluents treatment.** Chemical Engineering Journal, v. 368, p. 474 - 494, 2019.

KATSUMATA, C.P. **Degradação de fármacos em meio aquoso por meio de fotólise e peroxidação fotoassistida.** Universidade de São Paulo, p, 116. 2014.

KHAN, M. **Cobalt.** Croácia: Ed. IntechOpen, 2017. p. 2 - 10. Disponível em: <[https://books.google.com.br/books?id=uGqQDwAAQBAJ&pg=PA153&lpg=PA153&dq=cobalt+khan+maaz+pdf+gratis&source=bl&ots=pmDmxamD2c&sig=ACfU3U01wXRlgrVAv\\_SgGVlaDPqfppWd7A&hl=pt-](https://books.google.com.br/books?id=uGqQDwAAQBAJ&pg=PA153&lpg=PA153&dq=cobalt+khan+maaz+pdf+gratis&source=bl&ots=pmDmxamD2c&sig=ACfU3U01wXRlgrVAv_SgGVlaDPqfppWd7A&hl=pt-)

BR&sa=X&ved=2ahUKEwj1Mmb1OjpAhUVIbkGHd\_bDfUQ6AEwAHoECAoQAQ#v=onepage&q=cobalt%20khan%20maaz%20pdf%20gratis&f=false>.

KIDDEE, P.; NAIDU, R.; WONG, M.H. **Electronic waste management approaches: An overview.** Waste Management, v. 33, p. 1237 - 1250, 2013.

KOHL, C.A.; GOMES, L.P. **Physical and chemical characterization and recycling potential of desktop computer waste, without screen.** Journal of Cleaner Production, v.184, p. 1041 - 1051, 2018.

LAKEHAL, Abdelhak et al . Structural, optical and electrical properties of Ni-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> prepared via Sol-Gel technique. **Mat. Res.**, São Carlos , v. 21, n. 3, p. 1980-5373, 2018.

LUCIONI, A.C.; BAUDRIT, J.V. **Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de colorantes empleados en la industria textilera.** Rev. Iberoamericana de Polímeros, v.13, n.2, p. 60-68, 2012.

MAO, Y. et al. **Preparation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow microspheres by recycling spent lithium-ion batteries and their application in electrochemical supercapacitors.** Journal of Alloys and Compounds, v. 816, p. 2020.

MATTIETTO, R.A.; MATTA, V.M. **Utilização de um delineamento composto central rotacional para avaliação microbiológica de polpas de açaí pasteurizadas.** XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, p. 3208 - 3213, 2012, Buzios, RJ.

MORIDON, S.N.F. et al. **Cobalt oxide as photocatalyst for water splitting: Temperature-dependent phase structures.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 44, p. 22495 - 25504, 2019.

NAÇÕES UNIDAS. **Mundo produzirá 120 milhões de toneladas de lixo eletrônico por ano até 2050, diz relatório.** Brasília, 2019. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/mundo-produzira-120-milhoes-de-toneladas-de-lixo-eletronico-por-ano-ate-2050-diz-relatorio/>>. Acesso em: 15 mai. 2020.

NATARAJAN, S.; BORICHA, A.B.; BAJAJ, B.H. **Recovery of value-added products from cathode and anode material of spent lithium-ion batteries.** Waste Management, v. 77, p. 455 - 465, 2018.

RAZI, K.M.A. **Resourceful recycling process of waste desktop computers: A review study.** Resources, Conservation and Recycling, v. 110, p. 30 - 47, 2016.

REDOUANE, F.; MOURAD, L. **Pollution characterization of liquid waste of the factory complex Fertial (Arzew, Algeria).** Journal of the Air & Waste Management Association, v. 66(3), p. 260 - 266, 2016.

RODRIGUES, G.D. **Produção de catalisadores a base de cobalto oriundo de baterias exauridas para aplicação fotocatalítica.** 2019. 65 f. Trabalho de



Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2019.

SALAVATI-NIASARI, M.; KHANSARI, A.; DAVAR F. **Synthesis and characterization of cobalt oxide nanoparticles by thermal treatment process**, *Inorganica Chimica Acta*, v. 362, p. 4937-4942, 2009.

SALEHI, E. et al. **Applicability of ceramic membrane filters in pretreatment of coke-contaminated petrochemical wastewater: Economic feasibility study**. *Ceramics International*, v. 40, p. 4805 - 4810, 2014.

SANTANA, I.L. et al. **Photocatalytic properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/LiCoO<sub>2</sub> recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agente**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 190, 38 - 44, 2017.

SETHURAJAN, M. et al. **Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes - a review**. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v 49, p. 212 - 275, 2019.

SHA, Y. et al. **Rapid degradation of azo dye methyl orange using hollow cobalt nanoparticles**. *Chemosphere*, v.144, p. 1530 1535, 2016.

SHANKAR, R. et al. **Removal of COD, TOC, and color from pulp and paper industry wastewater through electrocoagulation**. *Desalination and Water Treatment*, v. 52, p. 7711 - 7722.

SHOBANA, S. et al. **A review on the biomass pretreatment and inhibitor removal methods as key-steps towards efficient macroalgae-based biohydrogen production**. *Bioresource Technology*, v. 244, p 1341 - 1348, 2017.

SOUZA, R.P. et al. **Photocatalytic degradation of sugarcane vinasse: evaluation of parameters that affect tio<sub>2</sub>/uv photoactivity**. *Acta Scientiarum. Tchnology*, v. 38, n. 2, 2016

Standard Methods (APHA, AWWA e WEF, 1998 APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION), AWWA (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION) AND WEF (WATER ENVIRONMENT FEDERATION). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 ed. Washington: American Public Health Association, 1998. Aesso em 1 de abr. de 2021.

TANG, C.W.; WANG, C.B.; CHIEN, S.H. **Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS**, *Thermochimica Acta*, v. 473, p. 6873, 2008.

**TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA**. Ficha de informação de segurança de produtos químicos - FISPQ Revisão A. 2008. Disponível em: <<http://www.texpal.com.br/lavanderia.html>>. Acesso em: 10 de abr. de 2021.

Veolia. **Veículos elétricos: a bateria do futuro será reciclada**, 2021 Disponível em: <<https://www.veolia.com/latamib/pt/noticias/veiculos-eletricos-bateria-do-futuro->

sera-

reciclada#:~:text=Os%20fabricantes%20e%20recicladores%20de,a%20130.000%20toneladas%20em%202030>. Acesso em: 24 de mai. de 2021.

ZHAO, S. et al. **Metal Organic Frameworks Based Materials for Heterogeneous Photocatalysis**. *Molecules*, v. 23 (11), p. 2947, 2018.

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

ZHOU, S. et al. **Crystal structural design of exposed planes: express channels, high-rate capability cathodes for lithium-ion batteries**. *Nanoscale*, v. 10 (37), p. 17435 - 17455, 2018.

YUN, L. et al. **Metallurgical and mechanical methods for recycling of lithium-ion battery pack for electric vehicles**. *Resources, Conservation & Recycling*, v. 136, p. 198 - 208, 2018.

WEI, J. et al. **Reuse of Ni-Co-Mn oxides from spent Li-ion batteries to prepare bifunctional air electrodes**. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 129, p. 135 - 142, 2018.