

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Síntese a partir de baterias exauridas de íon-Li e Zn-MnO₂
de Fe₃O₄, CoFe₂O₄ e ZnFe₂O₄ e suas aplicações como
catalisadores nas reações de foto Fenton heterogêneo.**

Mayra Nicoli Moura

Dissertação de Mestrado em Química

**VITÓRIA
2017**

Mayra Nicoli Moura

**Síntese a partir de baterias exauridas de íon-Li e Zn-MnO₂
de Fe₃O₄, CoFe₂O₄ e ZnFe₂O₄ e suas aplicações como
catalisadores nas reações de foto Fenton heterogêneo**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Elementos traço e Química Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas.

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a Maria de Fátima Fontes Lelis.

**VITÓRIA
2017**

**Síntese a partir de baterias exauridas de íon-Li e Zn-MnO₂
de Fe₃O₄, CoFe₂O₄ e ZnFe₂O₄ e suas aplicações como
catalisadores nas reações de foto Fenton heterogêneo**

Mayra Nicoli Moura

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Química.

Aprovado(a) em 22/03/17 por:

Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof^a. Dr^a. Maria de Fátima Fontes Lelis
Universidade Federal do Espírito Santo
Co-orientadora

Prof. Dr. Rafael Queiroz Ferreira
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof^a. Dr^a. Denise Rocco Sena
Instituto Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, Março de 2017

Aos meus pais, Lúcia Helena e Marcos.
À minha irmã, Miany.
À minha avó, Julieta (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A Deus em primeiro lugar pelo dom da vida, pela sabedoria e inteligência;

Aos meus pais Lúcia Helena e Marcos, pelos ensinamentos, pelo carinho e pela confiança;

À minha irmã Miany pelo apoio, pela ajuda e por estar sempre presente em minha vida;

Ao meu namorado Rodrigo pela força, dedicação, paciência e amor;

À minha sobrinha e afilhada Liz, pelo amor e de ser a minha razão de crescer e querer ser sempre melhor;

Aos meus primos e tios, por estarem sempre ao meu lado me proporcionando um ambiente familiar aonde eu encontro força pra seguir em frente e nunca desistir dos meus objetivos;

Aos meus Professores e Orientadores Marcos e Fátima pela oportunidade, pelos ensinamentos, pela confiança e amizade;

À Professora Sandra pela amizade, pelos ensinamentos e companheirismo;

Ao Renan e à Jenifer, pela amizade, companheirismo e o incentivo pra seguir em frente. Sem vocês eu não teria conseguido;

A todos da equipe Labáguas;

A todos da equipe LEA;

Aos meus outros amigos da faculdade e de fora;

Ao Jairo (LUCCAR); Mayara e Gustavo (Laboratório de Caracterização) Guto e Paulinho (DRX), pela ajuda nas análises de caracterização dos materiais;

Aos Professores Rafael e Nickson por terem aceitado meu convite a fazerem parte da minha banca;

Ao programa de Pós-Graduação em Química – PGQUI/UFES;

À CAPES pelo auxílio financeiro;

Ao NCPQ e ao LabPetro.

A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.

(Albert Einstein)

LISTA DE FIGURA

Figura 1 - Representação esquemática de uma bateria íon-Li.....	24
Figura 2 - Pilha alcalina.....	25
Figura 3 - Célula unitária da estrutura espinélio, com alternância entre os sítios tetraédricos e octaédricos.....	26
Figura 4 - Estrutura cristalina da ferrita dopada com cobalto.....	28
Figura 5 - Separação magnética de nanopartículas de um meio líquido adaptado de SHARMA, R. <i>et al.</i> , 2015.....	29
Figura 6 - Estrutura cristalina da ferrita dopada com zinco.....	30
Figura 7 - Panorama dos países exportadores mundiais de têxteis e vestuário – 2011.....	31
Figura 8 - Balança comercial do setor têxtil e confecção – em milhões de US\$.....	31
Figura 9 - Fluxograma do processamento de tecidos de algodão e sintéticos com as etapas de geração de efluentes.....	32
Figura 10 - Classificação dos processos utilizados em tratamento de efluente têxtil adaptado de Donadia, J. F., 2011.....	35
Figura 11 - Esquema hipotético para a geração de radical hidroxila através de H_2O_2 - $ZnFe_2O_4$ - luz visível.....	41
Figura 12 - Fluxograma da síntese das Ferritas: pura, e dopadas com Co ou Zn (Hidroxacetato de ferro III – HAF) adaptado de Lelis, <i>et. al.</i> , 2003.....	45
Figura 13 - Estrutura química da molécula azul de metileno.....	48
Figura 14 - Fluxograma do procedimento para obtenção da $CoFe_2O_4$ -LIBs e a descoloração do corante azul de metileno.....	50
Figura 15 - Espectro de difração de Raios-X do material ativo do cátodo da bateria de íon-Li exaurida.....	51
Figura 16 - Espectro de difração de Raios-X do ânodo da pilha alcalina de Zn- MnO_2	52
Figura 17 - TGA-DTGA precursor da Fe_3O_4 temperatura entre 18-700°C e rampa de 10 °C.min ⁻¹	54
Figura 18 - TGA-DTGA precursor da $CoFe_2O_4$ -R (a) e $CoFe_2O_4$ -LIBs (b) temperatura entre 18-700°C e rampa de 10°C.min ⁻¹	55

Figura 19 - TGA-DTGA precursor da ZnFe ₂ O ₄ -R (a) e ZnFe ₂ O ₄ -A (b) temperatura entre 18-700°C e rampa de 10°C.min ⁻¹	56
Figura 20 - Difratogramas de Raios-X da Fe ₃ O ₄	57
Figura 21 - Difratogramas de Raios-X da CoFe ₂ O ₄ -R (a) e CoFe ₂ O ₄ -LIBs (b).....	58
Figura 22 - Difratogramas de Raios-X da ZnFe ₂ O ₄ -R (a) e ZnFe ₂ O ₄ -A (b).....	59
Figura 23 - Imagens de MEV da Fe ₃ O ₄	62
Figura 24 - Imagens de MEV da CoFe ₂ O ₄ -R (a) e CoFe ₂ O ₄ -LIBs (b).....	63
Figura 25 - Imagens de MEV da ZnFe ₂ O ₄ -R (a) e ZnFe ₂ O ₄ -A (b).....	64
Figura 26 - Imagens de MET da Fe ₃ O ₄	65
Figura 27 - Imagens de MET da CoFe ₂ O ₄ -R (a) e CoFe ₂ O ₄ -LIBs (b).....	66
Figura 28 - Imagens de MET da ZnFe ₂ O ₄ -R (a) e ZnFe ₂ O ₄ -A (b).....	67
Figure 29 - Gráfico da descoloração do corante azul de metileno, usando como catalisador a Fe ₃ O ₄ (a) e (b).....	70
Figure 30 - Gráfico da descoloração do corante azul de metileno, usando como catalisador a CoFe ₂ O ₄ -R (a) e (b).....	71
Figure 31 - Gráfico da descoloração do corante azul de metileno, usando como catalisador a CoFe ₂ O ₄ -LIBs (a) e (b).....	72
Figura 32 - Gráfico de descoloração do corante azul de metileno.....	73
Figura 33 - Estudo da cinética da reação de descoloração do azul de metileno catalisada por Fe ₃ O ₄ , CoFe ₂ O ₄ -R e CoFe ₂ O ₄ -LIBs.....	74
Figura 34 - Gráfico da descoloração do corante azul de metileno, usando como catalisador a Fe ₃ O ₄ (a) e (b).....	76
Figura 35 - Gráfico da descoloração do corante azul de metileno, usando como catalisador a ZnFe ₂ O ₄ -R (a) e (b).....	77
Figura 36 - Gráfico da descoloração do corante azul de metileno, usando como catalisador a ZnFe ₂ O ₄ -A (a) e (b).....	78
Figura 37 - Gráfico de eficiência de descoloração do corante azul de metileno.....	79
Figura 38 - Estudo da cinética da reação de descoloração do azul de metileno catalisada por Fe ₃ O ₄ , ZnFe ₂ O ₄ -R e ZnFe ₂ O ₄ -A.....	79
Figura 39 - Cromatograma da amostra após a descoloração.....	80
Figura 40 - Processo proposto para decomposição do azul de metileno.....	81
Figura 41 - Difratograma de Raios-X da Fe ₃ O ₄ depois da catalise (a); CoFe ₂ O ₄ -R depois da catálise (b); ZnFe ₂ O ₄ -R depois da catálise (c).....	83

Figura 42 - Espectro de infravermelho antes e depois da catálise: Fe_3O_4 (a), $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ (b), $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LIBs}$ (c), $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ (d) e $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ (e).....	84
Figura 43 - Espectro de infravermelho do azul de metileno.....	85

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Algumas Classes de corante de acordo com o <i>Colour Index</i>	33
Tabela 2: potencial padrão de algumas espécies oxidantes.....	37
Tabela 3: Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.....	38
Tabela 4: Níveis estudados para os três parâmetros operacionais na descoloração do azul de metileno (5,4 mg.L ⁻¹).....	48
Tabela 5: Planejamento fatorial 2 ³ para otimização dos processos fotoquímicos de descoloração do corante azul de metileno (5,4 mg.L ⁻¹).....	49
Tabela 6: Concentrações dos elementos presentes no MAC das LIBs.....	52
Tabela 7: Concentrações dos elementos presentes no ânodo da pilha alcalina.....	53
Tabela 8: Concentrações de ferro total nas amostras de ferritas.....	60
Tabela 9: Concentrações dos elementos nas CoFe ₂ O ₄ -LIBs e ZnFe ₂ O ₄ -A.....	61
Tabela 10: Concentrações de Fe, Co e Zn nas ferritas.....	61
Tabela 11: Planejamento fatorial 2 ³ para otimização dos processos fotoquímicos de descoloração do corante azul de metileno (5,4 mg.L ⁻¹).....	68
Tabela 12: Concentrações de Fe, Co e Zn nas soluções após catálise.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

H₂SO₄ - Ácido Sulfúrico

HNO₃ - Ácido Nítrico

ANATEL - Agência Nacional de Telecomunicações

Al - Alumínio

TGA-DTG - Análise Termogravimétrica – Diferencial da Análise Termogravimétrica

ABIT - Associação brasileira de indústria têxtil

LIBs - Baterias de Íon Lítio

BV - Banda de Valência

BC - Banda de Condução

Cd - Cádmio

Pb - Chumbo

KCl - Cloreto de Potássio

Co - Cobalto

Cu - Cobre

k - Constante de Velocidade

Cl - Cromatografia de Íons

DQO - Demanda Química de Oxigênio

DRX - Difractograma de Raios X

CO₂ - Dióxido de Carbono

LiCoO₂ - Dióxido de Cobalto Litiado

MnO₂ - Dióxido de Manganês

TiO₂ - Dióxido de Titânio

e⁻ - Elétron

eV - Eletrovolt

F AAS - Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama

ICP OES - Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplada

CoFe₂O₄ - Ferrita dopada com Cobalto

CoFe₂O₄-LIBs - Ferrita dopada com Cobalto a partir da Bateria de Íon Lítio

CoFe₂O₄-R - Ferrita dopada com Cobalto a partir de Reagentes Analíticos

ZnFe₂O₄ - Ferrita dopada com Zinco

ZnFe₂O₄-A - Ferrita dopada com Zinco a partir da Pilha Alcalina

ZnFe₂O₄-R - Ferrita dopada com Zinco a partir de Reagentes Analíticos

Fe₃O₄ - Ferrita não dopada

Fe – Ferro

g- Grama

°C - Graus Celsius

°C/min - Graus Celsius por Minuto

HAF - Hidroxacetato de Ferro III

KOH - Hidróxido de Potássio

Fe(OH)₃ - Hidróxido de ferro III

FT-IR - Infra Vermelho com Transformada de Fourier

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LD - Limite de Detecção

Li – Lítio

L/Kg - Litro por quilograma

± - Mais ou menos

Mn - Manganês

mg/g – miligrama por grama

MAC - Material Ativo do Cátodo da Bateria de Íon Lítio

mL - Microlitro

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

mg.L⁻¹ - Miligrama por Litro

MMA - Ministério do Meio Ambiente

min - Minuto

mol.L⁻¹ - Mol por Litro

nm - Nanômetro

Ni - Níquel

ZnO - Óxido de Zinco

O₂ - Oxigênio

O₃ – Ozônio

H₂O₂ - Peróxido de hidrogênio

% - Porcentagem

E⁰ - Potencial Padrão

POAs - Processos Oxidativos Avançados

HOO[•] - Radical hidroperoxila

HO[•] - Radical hidroxila

STEP - Solving the e-waste Problem

T - Temperatura

THM – Trihalometanos

US- Ultrassom

UV - Ultra Violeta.

UNU - Universidade das Nações Unidas

(v/v) - Volume por Volume

V - Volt

W – Watts

Zn - Zinco

Zn-MnO₂ - Zinco - dióxido de manganês

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.....	23
Equação 2.....	23
Equação 3.....	24
Equação 4.....	24
Equação 5.....	24
Equação 6.....	39
Equação 7.....	39
Equação 8.....	39
Equação 9.....	39
Equação 10.....	40
Equação 11.....	40
Equação 12.....	44
Equação 13.....	44
Equação 14.....	47
Equação 15.....	60
Equação 16.....	73
Equação 17.....	73
Equação 18.....	74

RESUMO

Cobalto do cátodo das baterias de íon lítio (LIBs) exauridas de telefones celulares Samsung[®] foi reciclado como ferrita dopada com cobalto. O zinco do ânodo das pilhas alcalinas (Zn-MnO₂) Duracell[®] AA foi reciclado para a formação da ferrita dopada com zinco. As ferritas foram aplicadas como catalisadores em reações foto Fenton heterogêneo para a descoloração do corante azul de metileno. Pela análise de difração de Raios-X (DRX) identificou-se formação de ferritas não dopadas, dopada com cobalto e dopada com zinco do tipo espinélio. Com auxílio das técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) verificou-se que as ferritas não dopadas, dopada com cobalto e dopada com zinco formam aglomerados de partículas nanométricas. Pelas análises de espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectro de absorção atômica com chama (F AAS) foi possível determinar as concentrações dos metais presentes nas ferritas. As concentrações de cobalto foram $70,0 \pm 4,0 \text{ mg.g}^{-1}$ e $65,0 \pm 2,0 \text{ mg.g}^{-1}$ nas ferritas dopadas com cobalto a partir de reagente analítico e da bateria de íon lítio, respectivamente. As concentrações de zinco nas ferritas dopadas com zinco a partir de reagente analítico e da pilha alcalina, respectivamente foram iguais $26,0 \pm 1,0 \text{ mg.g}^{-1}$ e $89,0 \pm 4,0 \text{ mg.g}^{-1}$. A condição otimizada para a descoloração do corante foi avaliada por um planejamento fatorial. A melhor condição para reação catalítica usando como catalisador CoFe₂O₄ foi pH 3,0, 30 mg de catalisador e 8 mL de H₂O₂, obtendo a porcentagem de eficiência de degradação igual a 61,5%, 87,3% e 87,7% para ferrita não dopada, dopada com cobalto a partir de reagentes analíticos e dopada com cobalto a partir da solução lixiviada da bateria de íon-Li e CoFe₂O₄-LIBs, respectivamente, após 420 minutos. A dopagem melhorou a eficiência da descoloração da solução de azul de metileno. A melhor condição experimental otimizada para ZnFe₂O₄ foi 30 mg de catalisador, 8 mL de H₂O₂ em pH 6,0. A eficiência de descoloração obtida foi igual a 45,9%, 92,2% e 37,0% para ferrita não dopada, dopada com zinco a partir de reagente analítico e dopada com zinco a partir da lixiviação da pilha alcalina, após 240 minutos de reação.

Palavras chave: Reciclagem; Ferrita; foto Fenton heterogêneo, bateria íon-Lí; pilha alcalina.

ABSTRACT

Cathode cobalt of the lithium-ion battery (LIBs) depleted of Samsung[®] cell phones was recycled as cobalt doped ferrite. Anode zinc of alkaline batteries (Zn-MnO₂) Duracell[®] AA was recycled for the formation of zinc doped ferrite. The ferrites were applied as catalysts in heterogeneous photo Fenton reactions for the discoloration of the blue dye of methylene. The X-ray diffraction (XRD) analysis revealed the formation of ferrites spinel no doped, cobalt doped and zinc doped. With the aid of the techniques: scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), it was verified that the no doped, cobalt doped and zinc doped ferrites form agglomerates of nanometric particles. By the analysis of Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES) and Flame Atomic Absorption Spectroscopy (F AAS) it was possible to determine the concentrations of the metals present in the ferrites. The cobalt concentrations were $70.0 \pm 4.0 \text{ mg.g}^{-1}$ and $65.0 \pm 2.0 \text{ mg.g}^{-1}$ in cobalt doped ferrites from analytical reagent and lithium-ion battery, respectively. The zinc concentrations in the zinc doped ferrites from the analytical reagent and the alkaline battery were respectively $26.0 \pm 1.0 \text{ mg.g}^{-1}$ and $89.0 \pm 4.0 \text{ mg.g}^{-1}$. The optimized condition for the discoloration of the dye was evaluated by a factorial planning. The best condition for the catalytic reaction using CoFe₂O₄ as catalyst was pH 3.0, 30 mg of catalyst and 8 mL of H₂O₂, obtaining the percentage of degradation efficiency equal to 61.5%, 87.3% and 87.7% for no doped ferrite, cobalt doped from analytical reagents and cobalt doped from Li-ion and CoFe₂O₄-LIBs leached solution, respectively, after 420 minutes. The doping improved the discoloration efficiency of the methylene blue solution. The best optimized experimental condition for ZnFe₂O₄ was pH 6.0, 30 mg of catalyst and 8 mL of H₂O₂, with discoloration efficiency in the study of 45.9%, 92.2% and 37.0% for no doped ferrite, zinc doped from analytical reagent and zinc doped from leached alkaline battery, after 240 minutes of reaction.

Keywords: Recycling; Ferrite; Heterogeneous Photo Fenton, Li-ion battery; alkaline battery.

SUMÁRIO

1. JUSTIFICATIVA.....	19
2. INTRODUÇÃO.....	21
2.1. Baterias.....	21
2.1.1. Baterias de íon-Li.....	23
2.1.2. Pilhas de Zn-MnO ₂	24
2.1.3. Reciclagem de Co e Zn em LIBs e pilhas Zn-MnO ₂ exauridas.....	25
2.2. Ferritas.....	26
2.2.1. Processo de obtenção de ferritas.....	27
2.2.2. Ferrita dopada com cobalto.....	28
2.2.3. Ferrita dopada com zinco.....	29
2.3. Indústria têxtil, etapa de produção com geração de efluentes.....	30
2.3.1. Corantes nos efluentes têxteis.....	32
2.3.2. Efluente têxtil.....	34
2.3.3. Tratamento dos efluentes têxteis.....	35
2.4. Processos Oxidativos Avançados.....	36
2.4.1. Sistema Fenton.....	38
2.4.2. Sistema foto-Fenton.....	39
2.4.3. Fenton heterogêneo.....	40
3. OBJETIVOS.....	43
3.1. Objetivos gerais.....	43
3.2. Objetivos específicos.....	43
4. METODOLOGIA.....	44
4.1. Síntese das ferritas não dopadas (Fe ₃ O ₄) e dopadas com cobalto (CoFe ₂ O ₄) ou zinco (ZnFe ₂ O ₄) a partir de reagentes comerciais.....	44
4.2. Ferrita sintetizadas partir das LIBs.....	45
4.2.1. Desmantelamento, separação do material ativo do cátodo das LIBs e do ânodo das pilhas alcalinas de Zn-MnO ₂ e caracterização por DRX e ICP OES.....	45
4.2.2. Síntese de ferrita dopada com cobalto a partir das LIBs.....	46
4.2.3. Síntese de ferrita dopada com zinco a partir das pilhas alcalinas.....	46
4.3. Caracterização dos precursores e das ferritas.....	47

4.4. Descoloração do corante azul de metileno.....	48
4.4.1. Otimização das condições de descoloração do azul de metileno.....	48
4.4.2. Aplicação das ferritas na descoloração do corante azul de metileno.....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
5.1. Caracterização dos materiais.....	51
5.1.1. Caracterização do material ativo do cátodo das LIBs e do ânodo das pilhas alcalinas de Zn-MnO ₂ por DRX e ICP OES.....	51
5.1.2. Análises termogravimétricas do hidroxacetato de ferro III (HAF) material precursor na síntese das ferritas.....	51
5.1.3. Caracterização das ferritas por difração de Raios-X	57
5.1.4. Análise por dicromatometria, ICP OES e F AAS das ferritas.....	60
5.1.5. Caracterização das ferritas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão.....	62
5.2. Descoloração do corante azul de metileno.....	68
5.2.1. Planejamento experimental.....	68
5.2.2. Descoloração do corante azul de metileno nas condições otimizadas.....	69
5.2.2.1. Descoloração do corante azul de metileno nas condições otimizadas usando a ferrita de cobalto como catalisador.....	69
5.2.2.2. Descoloração do corante azul de metileno nas condições otimizadas e usando a ferrita de zinco como catalisador.....	74
5.2.2.3. Análise por cromatografia de íons da solução de azul de metileno após a descoloração.....	80
5.2.2.4. Análise por F AAS da solução de azul de metileno após a descoloração.....	81
5.3. Caracterização das ferritas após a catálise.....	82
6. CONCLUSÕES.....	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

1. JUSTIFICATIVA

O crescimento da população e a expansão mundial da economia trouxeram como resultado o fenômeno da globalização, e esse tem sido cada vez mais facilitado pelo uso de dispositivos eletroeletrônicos. Tais dispositivos utilizam baterias e pilhas para geração de energia. As baterias de íon-Li (LIBs) são utilizadas em câmeras digitais, celulares, notebooks e em diversos produtos eletrônicos. Essas baterias possui uma grande quantidade de cobalto em seu cátodo. Estima-se que até 2022, 46,21 bilhões de LIBs cheguem ao mercado global. As pilhas alcalinas de zinco dióxido de manganês ($Zn-MnO_2$) são mais utilizadas em brinquedos, controles de TV, barbeadores elétricos, etc. O zinco é o elemento que constitui o ânodo dessas pilhas. A preocupação do ponto de vista ambiental está após o tempo de vida útil dessas baterias. As baterias exauridas geram uma grande quantidade de resíduo sólido tóxico devido a grande quantidade de metais contidos nelas. Desse modo, torna-se evidente a necessidade de se tomar providências para o controle de emissões de resíduos, evitando que os recursos naturais, tais como: água, solo e ar se tornem ainda mais poluído. Dentro desse contexto, a reciclagem de baterias para formação de novos materiais se torna uma alternativa viável, como por exemplo, para formação de ferritas dopadas com cobalto a partir das LIBs ou ferritas dopadas com zinco a partir das pilhas alcalinas, que podem ser utilizadas para degradação de corantes provenientes da indústria têxtil, os quais também são altamente poluentes quando despejados no meio ambiente de forma inadequada.

A indústria têxtil utiliza elevada demanda de água em seus processos, gerando grande quantidade de efluentes, tornando-se um grave problema social e ambiental. Esses efluentes contêm elevada carga orgânica, cor acentuada os quais não se fixam à fibra durante o processo de tingimento. Os corantes são moléculas orgânicas altamente estruturadas e de difícil degradação biológica. Além da poluição visual em corpos d'água, esses compostos afetam os ciclos biológicos, principalmente a fotossíntese.

Os processos convencionais de tratamento biológico de efluente são muito eficientes para remoção da carga orgânica, porém, ineficientes na remoção do corante. Diante dessa ótica se torna inerente o tratamento desses efluentes têxteis por processo físico-químico, como a precipitação e coagulação, seguido de tratamento biológico via sistema de lodos ativados. Esses sistemas apresentam uma

eficiência em torno de 80% de remoção do efluente. Entretanto, nos processos convencionais de tratamento de efluente são elevadas as quantidades de corante adsorvido e o lodo produzido. Sendo assim, para melhorar a qualidade da água e atender os parâmetros legais, faz-se necessário o uso de técnicas que realmente sejam capazes de degradar os compostos químicos poluentes.

Os processos Fenton têm se apresentado como promissores para degradação de grande variedade de compostos orgânicos. Estas reações consistem na decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisado por íons ferrosos, em meio ácido, e destacam-se por apresentarem forte poder oxidante. A eficiência do processo Fenton pode ser melhorada pela incidência de radiação, principalmente ultravioleta, em função da geração adicional de radicais hidroxilas (foto Fenton).

Diante do apresentado, o objetivo do presente trabalho é a síntese da ferrita dopada com cobalto ou dopada com zinco a partir das soluções lixiviadas do cátodo das LIBs exauridas e das pilhas alcalinas Zn-MnO₂, respectivamente. As ferritas dopadas com cobalto ou dopadas com zinco são aplicadas como catalisadores na descoloração de poluentes orgânicos em soluções aquosas por reações de foto Fenton heterogêneo. Dessa forma, além de recuperar os metais das baterias que causaria um problema ambiental, aplica-se para a descoloração de corante solucionando outro problema ambiental.

2. INTRODUÇÃO

2.1. Baterias

Baterias são sistemas eletroquímicos que fornecem trabalho elétrico útil a partir de reações químicas entre reagentes contidos em seu interior. O princípio de funcionamento de uma bateria baseia-se na reação eletroquímica em que a oxidação ocorre no anodo e a redução no catodo, separados por meio de um eletrólito (condutor iônico) [1]. As baterias podem ser classificadas em primária ou não recarregáveis e secundárias ou recarregáveis. Nas baterias primárias, popularmente chamadas de pilhas, as reações acabam destruindo um dos eletrodos, normalmente o negativo e o sistema não pode ser recarregado. Fazem parte dessa classe as pilhas zinco-carbono (Leclanché), as pilhas zinco-cloreto, as pilhas alcalinas e as pilhas de lítio [2]. As baterias secundárias são células em que as reações eletroquímicas podem ser revertidas com auxílio de uma fonte externa de corrente elétrica, que recarrega o sistema. Assim, nessas baterias podem ocorrer sucessivamente os processos de descarga e recarga. Fazem parte dessa classe as baterias de Níquel-Cadmio, íon-Lítio, Níquel-metal hidreto e Chumbo-ácido [2].

O grande crescimento da produção e do consumo de pilhas e baterias produz impactos ambientais preocupantes. Segundo dados da ANATEL (Agência Nacional de Telecomunicações), em 2012, 252,98 milhões de telefones celulares estavam em operação no Brasil. Em março de 2015, o Brasil registrou 283,4 milhões de linhas ativas na telefonia móvel [3]. Estima-se que a geração de resíduos de baterias usadas chegará de 200 a 500 t/ano, com teores de cobalto entre 5 e 20% m/m, e de 2 a 7% m/m de lítio. Segundo Zilda Veloso, gerente de Resíduos Perigosos do Ministério do Meio Ambiente (MMA), no ano de 2010, foram recolhidas cerca de oito milhões de pilhas e baterias no Brasil e recicladas cerca de 8 mil [4]. O aumento do consumo dessas pilhas e baterias e o crescimento de sua produção trazem consigo impactos ambientais e econômicos preocupantes. As baterias de íon-Li apresentam uma vida útil de 1 a 3 anos, havendo um aumento da sua participação no chamado lixo eletrônico [5].

As baterias primárias de Zn-MnO₂, também chamadas de pilhas alcalinas, são utilizadas em aplicações que necessitam de baixa energia e pequena vida útil. Esse tipo de bateria apresenta menores custos e, por isso, são bastante usadas pela

maioria da população. No Brasil é consumida uma média anual de seis baterias de Zn-MnO₂ por habitante.

Em 2012 a Iniciativa STEP (SOLVING THE E-WASTE PROBLEM) traçou o primeiro mapa global de lixo eletrônico. Esse estudo, publicado pela UNU (UNIVERSIDADE DAS NAÇÕES UNIDAS), concluiu que os Estados Unidos da América lançaram cerca de 9,4 milhões de toneladas de lixo eletrônico em 2012, liderando o ranking mundial. O Brasil foi apontado como o país latino americano que mais gerou lixo eletrônico, cerca de 1,4 milhões de toneladas. Em 2014, a quantidade de lixo eletrônico mundial descartado chegou a 41,8 milhões de toneladas, sendo que continha 16.500 mil toneladas de ferro, 1.900 mil toneladas de cobre e 300 toneladas de ouro, e quantidades significativas de prata, alumínio, paládio, e outros recursos potencialmente reutilizáveis, com um combinado valor estimado de US\$ 52 bilhões. As estatísticas indicam que até 2017 a produção de componentes eletrônicos deve ter um aumento de 33%, atingindo a marca de 65,4 milhões de toneladas de lixo eletrônico produzido e descartado em todo o planeta [6].

No caso de baterias de íon-lítio e Zn-MnO₂, é pertinente ressaltar que a quantidade de metais presentes nestas baterias, tais como, lítio, cobalto, níquel, cobre, zinco, manganês, alumínio, entre outros e ainda solventes quando são descartados e dispostos no lixo doméstico podem, em longo prazo, causar impactos ambientais significativos. As riquezas minerais são fontes esgotáveis, portanto, a consciência ecológica de preservar minerais e energia dentro de uma cadeia produtiva é extremamente relevante para o desenvolvimento sustentável [7].

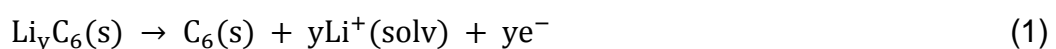
Diante desse contexto atual, é fundamental para sociedade que pesquisas científicas e tecnológicas sejam desenvolvidas para implementação de um sistema de coleta, descarte e reciclagem de pilhas e baterias. A essência dessa pesquisa está fundamentada em um dos princípios da PNRS descrito no capítulo II, artigo 6º, inciso VIII da Lei federal nº 12.305/2010, pois trata do “reconhecimento do resíduo sólido reutilizável e reciclável como um bem econômico e de valor social, gerador de trabalho e renda e promotor de cidadania”.

2.1.1. Baterias de íon-Li

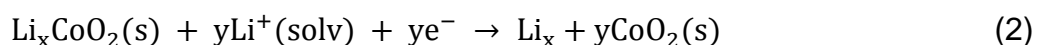
As primeiras baterias de lítio (LIBs) surgiram em 1912 criadas por G.N. Lewis, mas somente na década de 70 começaram a ser comercializadas. Hoje em dia, são bastante populares, sendo utilizadas em equipamentos eletrônicos portáteis, câmeras de vídeo, entre outros [8]. As baterias de íon-Li são as baterias recarregáveis com maior capacidade de armazenamento de energia atualmente existentes. São muito mais leves do que outros tipos de baterias recarregáveis do mesmo tamanho, não é preciso descarregá-las totalmente antes da recarga (efeito memória) e conseguem suportar centenas de ciclos de carga/descarga [9]. No entanto, apresentam algumas desvantagens: são extremamente sensíveis a altas temperaturas promovendo sua decomposição, podem ocorrer falhas como incendiar-se [10].

Nas baterias de íon-lítio, o cátodo é composto por um óxido misto (LiCoO_2). Yang *et al.* relataram a pureza de 83,13% de LiCo_2O_4 no cátodo em LIBs [11]. Mas, outros compostos também são utilizados, como LiNiO_2 , LiMn_2O_4 e $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$.

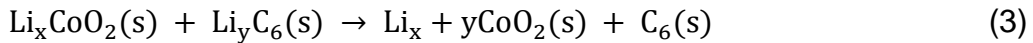
No anodo, o lítio encontra-se intercalado na estrutura do grafite, formando o composto LiC_y ($0 < y < 6$) [12]. Portanto, os materiais de eletrodos são formados geralmente por compostos de estrutura aberta (denominados compostos de intercalação), que permitem a intercalação e a desintercalação de íons lítio. No ânodo, o grafite é o material mais usado porque apresenta estrutura lamelar, que é capaz de intercalar reversivelmente os íons lítio entre suas camadas de carbono sem alterar significativamente sua estrutura. A distância entre os dois pólos é muito pequena, normalmente cerca de 50 micrômetros (0,05 mm). Para evitar o contato, eles são separados por uma folha de material polimérico, como poliamida ou polipropileno. Durante o processo de descarga, os íons lítio migram desde o interior do material que compõe o ânodo até o cátodo e os elétrons movem-se através do circuito externo. Dessa forma, durante a descarga da bateria a reação que ocorre no ânodo é a oxidação do carbono e a consequente liberação de íons lítio para manter a eletroneutralidade do material,



No cátodo, o cobalto se reduz na estrutura do óxido, provocando a intercalação de íons lítio em sua estrutura:



Conseqüentemente, a reação global de descarga é:



Sendo que um par de eletrodos fornece um potencial de circuito aberto no intervalo de 3,0 V a 3,5 V, a temperatura ambiente [12]. A Figura 1 representa um esquema para o funcionamento das baterias íon-Li.

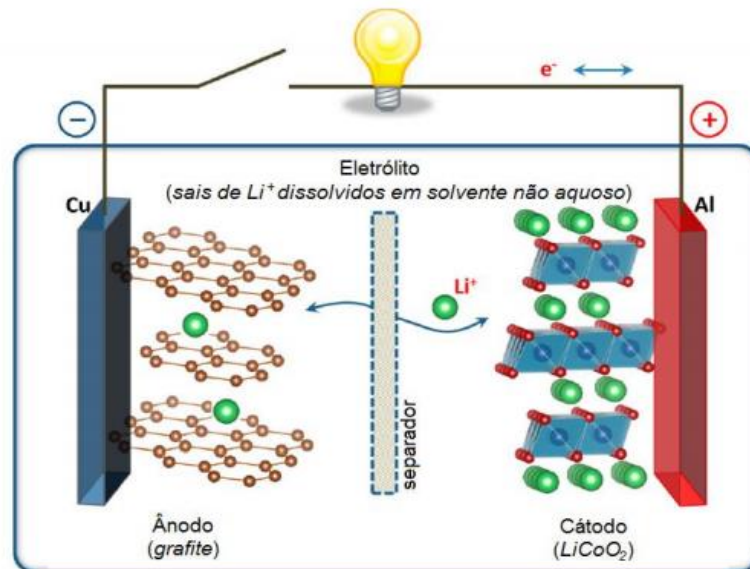
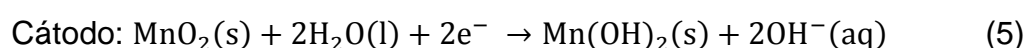
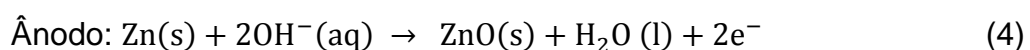


Figura 1: Representação esquemática de uma bateria íon-Li [13].

2.1.2 Pilhas de Zn-MnO₂

Uma pilha primária muito utilizada é a alcalina de Zn-MnO₂ (zinco – dióxido de Manganês). São atrativas para as aplicações que necessitam de alta descarga, tais como: brinquedos, tocadores de fita cassete, barbeadores elétricos, etc [12].

O ânodo é composto por zinco em pó que fica encapsulado num gel que está em contato com uma solução concentrada de KOH (hidróxido de potássio), daí o nome de alcalina. O cátodo é uma mistura de MnO₂(s) e grafite que são separados do anodo por um tecido poroso. A pilha é selada em uma lata de aço para evitar o vazamento de KOH concentrado. A descrição simplificada das reações envolvidas no processo podem ser resumidas como descritas nas equações 4 e 5 [14].



A representação da bateria de Zn-MnO₂ pode ser vista na Figura 2.

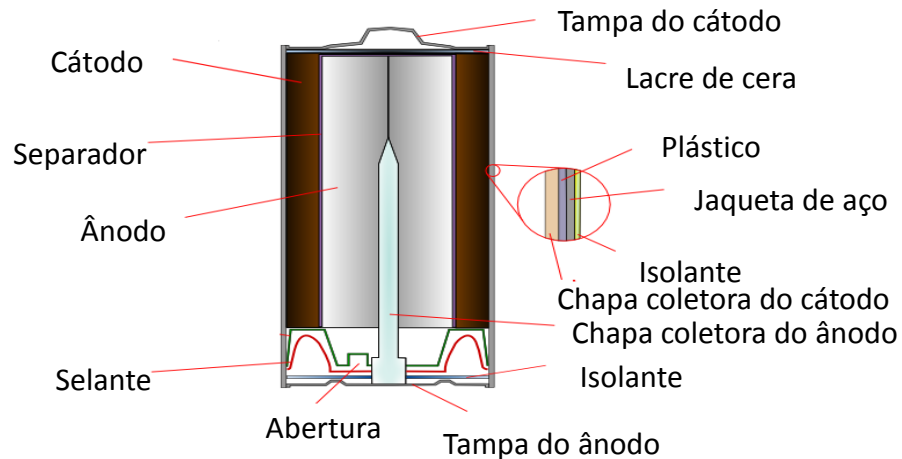


Figura 2: Pilha alcalina [15].

2.1.3. Reciclagem de Co e Zn em LIBs e pilhas Zn-MnO₂ exauridas

No final da vida útil das LIBs e das pilhas alcalinas de Zn-MnO₂ uma grande quantidade de resíduo é gerado, sendo, na maioria das vezes, descartados de forma incorreta, contaminando o solo e lençóis freáticos com metais [9]. Portanto, a reciclagem desses materiais tornou-se um assunto importante para a conservação dos recursos ambientais, além de proporcionar o desenvolvimento de novos materiais a partir de seus compostos químicos [8, 9]. Processos são desenvolvidos para a reciclagem de pilhas e baterias, os quais podem ser resumidos em: i) pirometalúrgicos, que demandam de uma grande quantidade de energia, ii) hidrometalúrgicos, os quais utilizam tradicionalmente ácidos inorgânicos para a lixiviação desses resíduos, e iii) mineral, em que os componentes das baterias são separados de acordo com suas propriedades físicas, tais como: tamanho de partículas, densidade, condutividade, comportamento magnético, solubilidade, dentre outras [9]. Vários estudos estão sendo realizados para a reciclagem dos materiais de baterias, como a utilização de Co e Zn das LIBs e pilhas alcalinas exauridas para a síntese de ferritas [9, 16-18].

2.2. Ferritas

Ferritas são compostos magnéticos que contêm ferro, com estruturas cristalinas e composição química variada. São compostos por $MO.Fe_2O_3$, onde M é um íon metálico. Dentre as ferritas, destaca-se as com estrutura cristalina do tipo espinélio, cujo nome é proveniente do mineral espinélio, $MgAl_2O_4$. A estrutura cristalina do espinélio tem 8 posições com simetria tetraédrica e 16 posições com simetria octaédrica, isto é, os íons de oxigênio circundam os íons metálicos formando tetraédricos e octaédricos [19, 20]. As propriedades magnéticas decorrem da existência de íons magnéticos, como Fe, Ni, Co, Mn ou terras raras, no lugar do Mg ou Al. A ferrita é dita espinélio normal se o íon divalente estiver no sítio tetraédrico e o trivalente no sítio octaédrico. A ferrita é denominada de espinélio invertido, se os íons divalentes estiverem no sítio octaédrico e os trivalentes no sítio tetraédrico e octaédrico. Representa-se as ferritas de espinélio normal e inversa como $(M^{2+})[Fe^{3+}]O_4$ e $(Fe^{3+})[M^{2+}Fe^{3+}]O_4$, respectivamente, onde os íons entre parênteses estão no sítio tetraédrico e os íons entre os colchetes estão no sítio octaédricos. Nas ferritas parcialmente invertidas, o número de sítios tetraédricos ocupados por íons divalentes está compreendido entre 0 e 1 [21, 22]. A Figura 3 mostra uma estrutura do tipo espinélio, com sítios tetraédricos e octaédricos.

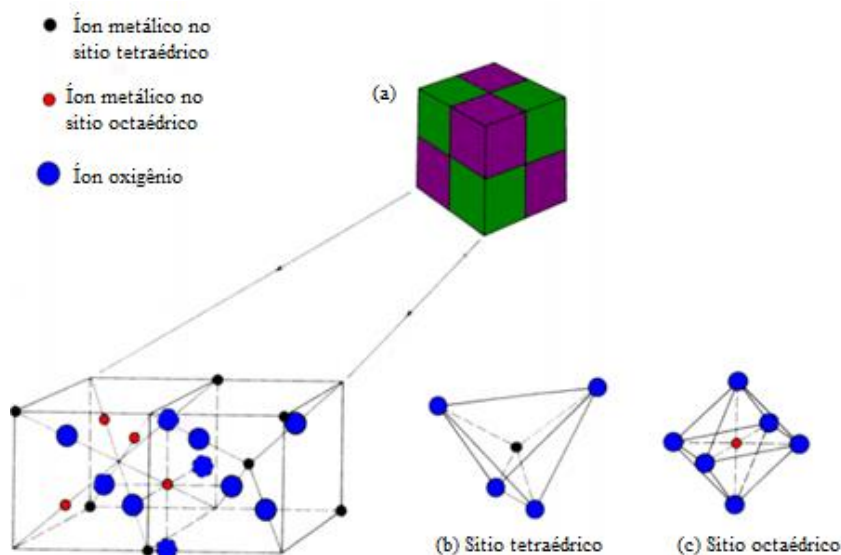


Figura 3: Célula unitária da estrutura espinélio, com alternância entre os sítios tetraédricos e octaédricos [23].

As ferritas são materiais promissores para aplicações em vários campos, como adsorventes [24, 25], sensores [26-28], baterias recarregáveis [29], fotocatalise [30, 31], e biomedicina [32, 33] devido à alta estabilidade térmica, mecânica e química, uma grande área de superfície específica, características magnéticas e estabilidade química [34, 35]. As propriedades magnéticas e elétricas são função de seus raios atômicos, suas valências, do método de obtenção, das propriedades químicas, morfológicas, estequiométrica e do tamanho de partícula [22]. A escolha de um determinado metal dopante é feita de acordo com o interesse a uma aplicação específica. A ocupação de cátions depende do raio iônico específico do íon, valência, o tamanho dos interstícios, temperatura e energia eletrostática [36]. Para materiais que se deseja alta magnetização, íons metálicos com maior número de elétrons desemparelhados são escolhidos e esses íons devem ser posicionados na rede cristalina, de forma a contribuir positivamente para a magnetização do sólido [22]. A substituição de metais de transição nos sítios octaédricos ou tetraédricos das ferritas dependem das propriedades de redução dos íons. A superfície da ferrita do tipo espinélio contém principalmente locais octaédricos e, conseqüentemente, a sua atividade catalítica é crucialmente relacionada com os cátions desse sítio [37, 38].

2.2.1. Processo de obtenção de ferritas

Métodos químicos têm sido investigados nestes últimos anos para melhorar as características das ferritas, pois permitem um controle mais eficiente das características físicas e químicas, conferindo alta reatividade, controle rígido da estequiometria e um bom controle do tamanho de partículas e aglomerados. Técnicas convencionais incluem o processamento sol-gel [39-41], processo hidrotermal [42-44] e método de co-precipitação [45, 46]. Este último apresenta vantagens em relação a outros métodos de via úmida, como simplicidade, facilidade de reprodução e produção em larga escala. Para aplicação em fotocatalise tem-se a vantagem de produzir nanopartículas, em que a superfície de contato é maior, melhorando a degradação do poluente. O método de co-precipitação baseia-se em reações conhecidas, misturando sais de ferro ao metal referente à ferrita dopada em meio aquoso, adicionando-se lentamente uma solução do agente precipitante

(NaOH ou NH_4OH), acompanhado de agitação, com finalidade de se manter um baixo grau de supersaturação, durante a precipitação. Outros fatores como tempo, controle do pH e posterior tratamento térmico, influenciam nas características morfológicas e magnéticas do sistema [22].

2.2.2. Ferrita dopada com cobalto

A ferrita do tipo espinélio dopada com cobalto (CoFe_2O_4) cristaliza em uma estrutura cúbica de face centrada devido ao fato do íon divalente Co^{2+} ter preferência pelos sítios octaédricos (Figura 4). Pode ser representada pela notação $\text{Fe}^{3+}[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$. O grau de inversão da ferrita de cobalto está associado ao método de preparação e do tratamento térmico. A ferrita de cobalto pode se transformar em espinélio parcialmente invertido, dependendo da estequiometria do composto [47].

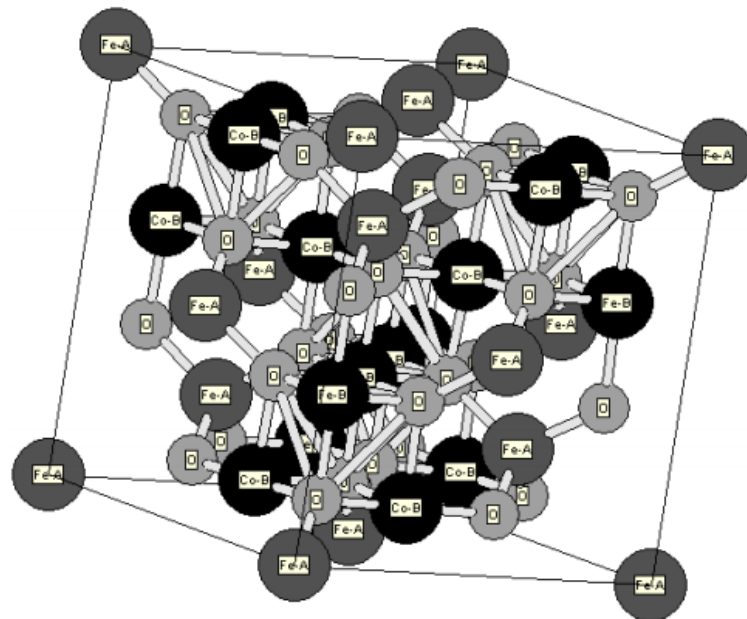


Figura 4: Estrutura cristalina da ferrita dopada com cobalto [48].

A CoFe_2O_4 possui alta estabilidade química, grande magnetização, dureza mecânica, resistência ao desgaste e isolamento elétrico [49, 50]. As propriedades magnéticas de CoFe_2O_4 dependem fortemente do tamanho e forma das partículas, que estão relacionadas ao método de preparação. A grande magnetização desses materiais permite uma rápida e eficaz separação de soluções aquosas utilizando um

ímã. Desta maneira, evita-se a presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} no efluente, sem a necessidade de qualquer tratamento adicional. São também estruturas porosas que possuem sítios eficazes para a remoção de poluentes, em solução aquosa [50, 51]. A utilização dessas ferritas como catalisadores em reações foto Fenton heterogêneo são promissores, pois ao final da reação pode-se retirar o catalisador sólido com um ímã, podendo reaproveitá-lo em outros ciclos catalíticos, como representado na Figura 5:

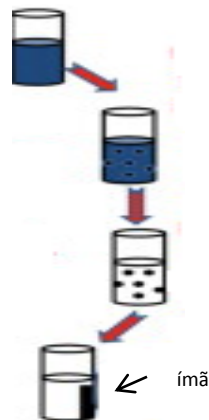


Figura 5: Separação magnética de nanopartículas de um meio líquido (Adaptado de SHARMA, R. *et al.*, 2015 [52]).

2.2.3. Ferrita dopada com zinco

Ferrita dopada com zinco (ZnFe_2O_4) possui a forma de espinélio normal (Figura 6), com os sítios tetraédricos ocupados por íons de Zn (II), e sítios octaédricos ocupados por íons de Fe (III) [53]. As ferritas de zinco possuem estabilidade térmica e química [54], características magnéticas únicas e propriedades fotocatalíticas, especialmente sob luz visível, por serem semicondutoras com energia de *bandgap* de 1,9 eV [55]. Existe uma vasta gama de aplicações para esse material, tais como: na desidrogenação de hidrocarbonetos, aplicações como materiais magnéticos e absorventes, semicondutores, sensores de gás, catalisadores e diagnósticos médicos [56]. Degradação fotocatalítica de corantes em água utilizando ferrita de zinco do tipo espinélio são altamente atraentes, visto que os catalisadores podem ser reciclados e reutilizados [57, 58]. A

separação magnética a partir da mistura de reação é fácil, o que o torna um candidato perfeito para aplicações em larga escala [59].

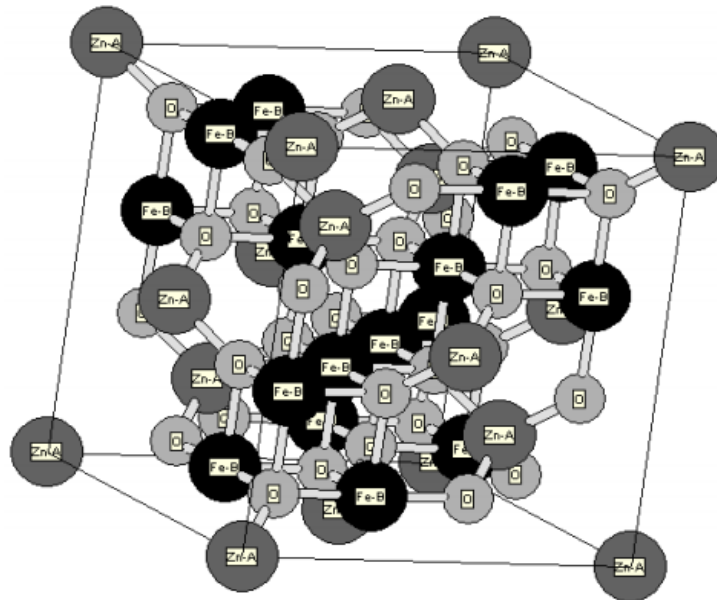


Figura 6: Estrutura cristalina da ferrita dopada com zinco [48].

2.3. Indústria têxtil, etapa de produção com geração de efluentes.

A indústria têxtil começou a ser implantada no Brasil em 1844, baseava-se em manufaturas e produção de vestimentas simples para os escravos [60]. Atualmente, o Brasil é um grande produtor e consumidor de têxteis e de vestuário. Porém, sua participação no comércio mundial é muito pequena, menos de 0,5 % ocupando a 23ª posição no ranking de exportadores [61]. Na Figura 7, estão representados os países que lideram o ranking dos exportadores mundiais de têxteis e vestuários.



Figura 7: Panorama dos países exportadores mundiais de têxteis e vestuário – 2011 [61].

Os dados da ABIT (Associação brasileira de indústria têxtil) podem ser visualizados na Figura 8. Comparando a importação e a exportação do setor têxtil e confecção em 2015, o saldo foi negativo, de 4,770 milhões US\$, como pode ser visto na Figura 8.

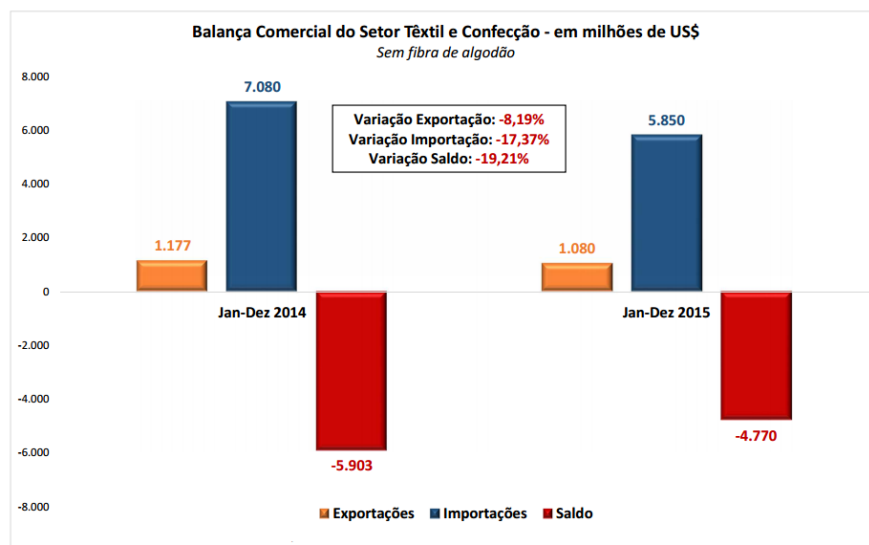


Figura 8: Balança comercial do setor têxtil e confecção – em milhões de US\$ [61].

O processo têxtil é caracterizado como um conjunto de operações, o qual pode ser dividido em cinco etapas distintas: beneficiamento (produção das fibras), fiação (produção do fio), tecelagem e malharia (produção do tecido), acabamento (tingimento, amaciamento e/ou estamparia) e a confecção (produção da roupa). A

Figura 9 mostra um fluxograma do processamento de tecidos de algodão e sintéticos com as etapas de geração de efluentes.

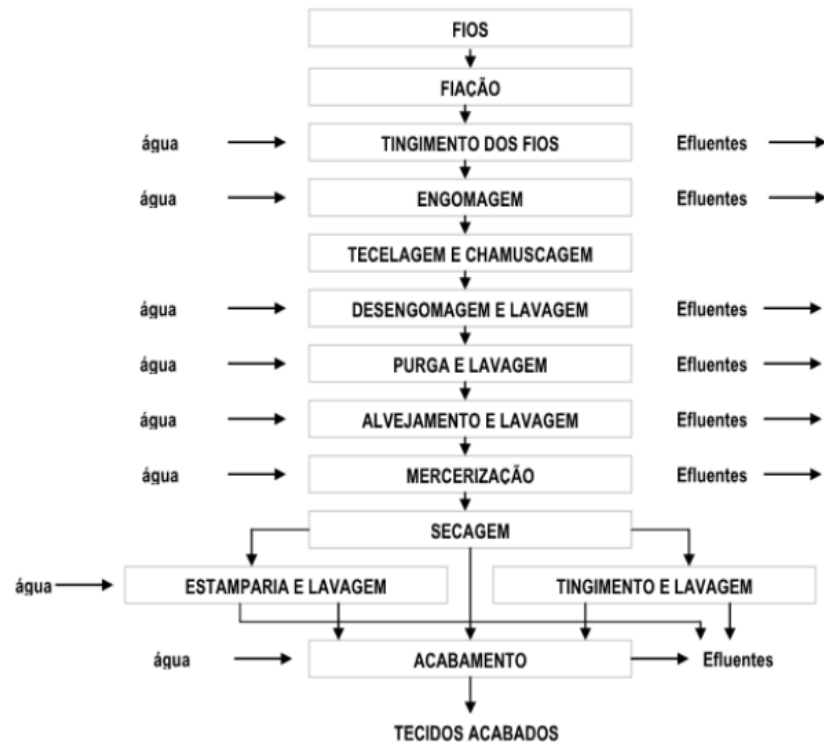



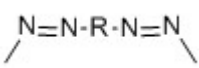

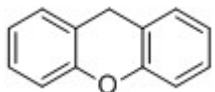
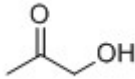
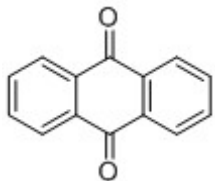
Figura 9: Fluxograma do processamento de tecidos de algodão e sintéticos com as etapas de geração de efluentes [62].

2.3.1. Corantes nos efluentes têxteis

Corantes são compostos químicos orgânicos, que possuem a propriedade de absorver luz visível. Possuem grupo cromóforo: região molecular onde a diferença de energia entre dois orbitais atômicos está dentro do intervalo do espectro visível, e grupo funcional: responsável pela fixação do corante na fibra [63]. Por toda a história, os corantes e os pigmentos foram objetos de atividades industriais. As cores sempre desempenharam um fascínio na humanidade. Por isso, são utilizados principalmente para deixar os produtos mais sedutores para o consumidor. Até mesmo o nome do país, Brasil, por exemplo, tem origem devido à madeira “Pau-Brasil”, a qual possui um corante natural avermelhado [62]. Os corantes tanto naturais quanto sintéticos dão coloração às roupas, casas, lábios, papeis, entre outras. Apesar da maior parte dos 10 mil compostos produzidos serem destinados à

indústria têxtil, as indústrias de artefatos de couro ou de papel, indústrias alimentícias, de cosméticos, tintas e plásticos também são considerados usuários importantes [64]. Como a demanda é muito grande e diversa, os químicos são desafiados a produzir corantes e pigmentos com propriedades particulares. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração devem apresentar alta afinidade ao objeto a ser colorido, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ser viável economicamente [65]. A grande quantidade de corante existente no mercado deve-se ao fato de que para cada tipo de fibra necessita-se de um corante com características específicas e bem definidas. O *Colour Index* é uma publicação da *Society of Dyers and Colourists*, o qual inclui a classe de aplicação, a cor, a fórmula química e o número que indica sua descoberta cronológica. Pode ser observado algumas classes químicas dos corantes na Tabela 1. Os corantes azos, que apresentam ligações N=N ligados a anéis aromáticos são considerados mutagênico e carcinogênico pelo Instituto Nacional dos EUA para Segurança e Saúde Ocupacional, devido a possível formação de aminas aromáticas [63].

Tabela 1: Algumas Classes de corante de acordo com o *Colour Index* [62].

Código	Classe Química	Estrutura Química
10000	Nitroso	
20000	Diazo	
37000	Azóico	
45000	Xanteno	
57000	Hidroxicetona	
58000	Antraquinona	

2.3.2. Efluente têxtil

A indústria têxtil demanda de uma grande quantidade de água durante o processo de tingimento das fibras, gerando uma grande quantidade de efluentes [66]. Para uma indústria de algodão, por exemplo, o consumo de água chega a ser de 100 a 300 L/Kg de tecido, obtendo-se um grande volume de efluentes, proveniente em maior quantidade das etapas de lavagem, tingimento e acabamento. Esses efluentes são de alta complexidade química e dependendo da origem, podem apresentar normalmente: cargas orgânicas, condutividade devida aos sais e auxiliares de tingimento adicionados, cor, pH alcalino, com contaminação principalmente na forma solúvel [67]. A composição de um efluente em uma indústria de processamento têxtil caracteriza normalmente por apresentar:

- Cor intensa, devido a grande quantidade de corante que não foi fixado à fibra no processo de tingimento;
- Altas temperaturas, devido à utilização desta para as etapas no processamento;
- Grande quantidade de DQO (Demanda Química de Oxigênio) devido a corantes refratários de alta massa molecular;
- Altas concentrações de sais e metais.

Em geral estima-se que aproximadamente 20% da carga de corantes é perdida nos resíduos de tingimento, o que representa um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil [68]. A presença do corante em água é um dos principais problemas dos países em desenvolvimento. Alguns dos corantes são difíceis de degradar, por causa da sua estrutura aromática complexa e de origem sintética [59]. A toxicidade agregada aos efluentes industriais pode estar relacionada com a presença de compostos recalcitrantes (ou refratários), que são compostos que não são biodegradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento. Devido ao efeito de acumulação, podem atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte. Os efeitos cancerígenos e mutagênicos eventualmente podem ser observados em seres humanos como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar. Esses efluentes também podem modificar o ecossistema dificultando a penetração da radiação solar, diminuindo a

transparência da água, a realização do processo de fotossíntese e também a solubilidade dos gases [66].

2.3.3. Tratamento dos efluentes têxteis.

A água é um recurso natural imprescindível na vida da população, portanto questões relacionadas com sua qualidade têm sido extensivamente debatidas. Desenvolvimento e melhoria dos processos existentes de tecnologia limpa, e de sistemas industriais fechados de purificação e reciclagem da água, surge da necessidade para se manter os padrões de qualidade da saúde e atender as legislações ambientais [69]. Os processos para descoloração das águas de efluentes podem ser classificados genericamente como biológico, físico e químico. Eles são representados na Figura 10.

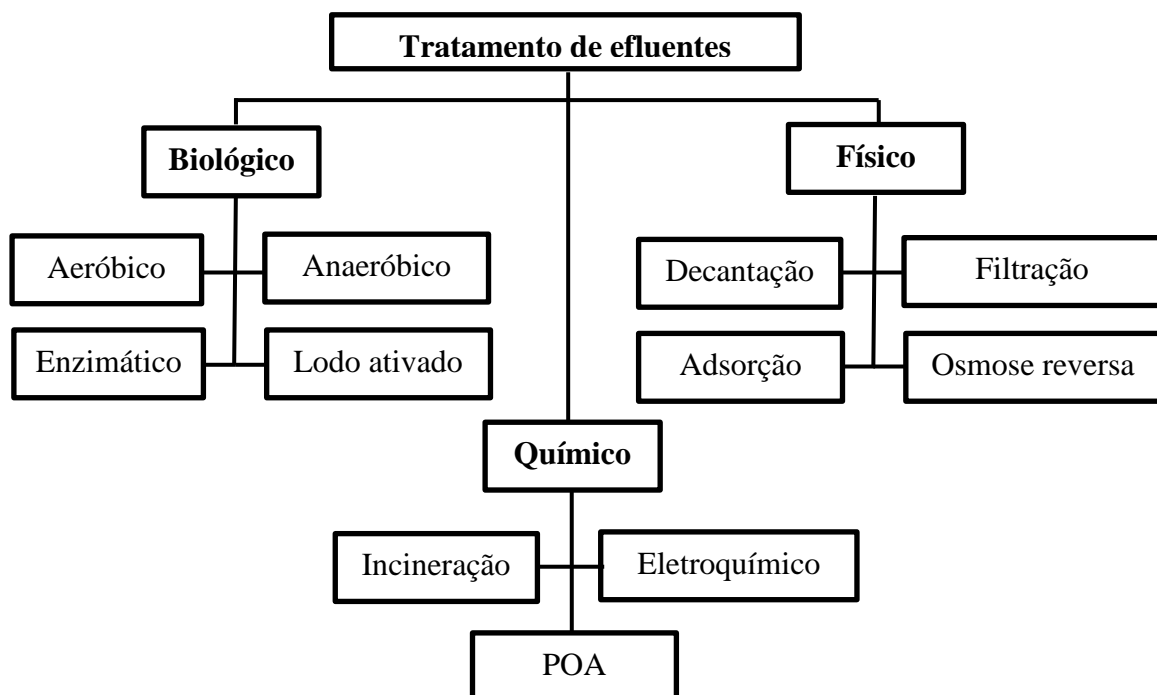


Figura 10: Classificação dos processos utilizados em tratamento de efluente têxtil (Adaptado de Donadia, J. F.) [62].

Atualmente a prática comum nas tecnologias de tratamento de águas emergentes da indústria têxtil, são os processos físico-químico e biológico. Esses tratamentos possuem limitações no âmbito da sua aplicabilidade, eficiência e

encargos. Esse tratamento remove os corantes em até 80%. No entanto, a cor não é destruída durante o tratamento biológico, sendo somente transferida para a fase lodo, já que a adsorção da biomassa é considerável. Métodos de tratamento para efluentes têxteis têm sido estudados com base em tratamentos biológicos por lodo ativado [70], adsorção em carvão ativado [71-73], coagulação/floculação [74, 75], os processos eletroquímicos [76, 77], e os processos de filtração por membranas (nanofiltração, ultrafiltração, osmose reversa) [78-80]. Os procedimentos físico e químico, como por exemplo, a adsorção e precipitação por coagulação/floculação, viabilizam apenas a transferência da carga poluente para outra fase. A separação por membranas forma um concentrado com alta carga poluente. Nos procedimentos biológicos, algumas soluções são relativamente eficazes do ponto de vista econômico. Contudo, estes processos revelam a sua fragilidade na presença de substâncias orgânicas de elevada estabilidade química, persistentes, nocivas e inibidoras da atividade da população microbiana. A cloração, e também a oxidação com ozônio, tornaram-se práticas alternativas até o início dos anos setenta, quando se reconheceu a formação de trihalometanos (THM) e aldeídos nestes tipos de tratamentos. Os lodos produzidos por esses procedimentos são inviabilizados, uma vez que compreendem a classe II em aterros industriais. Portanto, seu custo é da ordem de R\$ 200,00 por tonelada, desde que tenha a umidade de 70%. O inconveniente pelo acúmulo de lodo se dá também, devido ao fato da inviabilização da sua reutilização, já que o teor de corante adsorvido é bastante elevado [81].

Dentro desse contexto, um grupo de tecnologias que tem merecido grande destaque na resolução da problemática de tratamento dos efluentes têxteis são os processos oxidativos avançados (POA).

2.4. Processos Oxidativos Avançados

Processos oxidativos avançados (POAs) são tecnologias alternativas emergentes para a remoção eficiente de poluentes de efluentes orgânicos com alta estabilidade química e baixa biodegradabilidade. Nos POAs há a formação do radical hidroxila (HO^{\bullet}) que é um poderoso agente oxidante ($E^{\circ} = 2,8 \text{ V}$), como visto na tabela 2 [82].

Tabela 2: potencial padrão de algumas espécies oxidantes [82]

Agente Oxidante	Potencial padrão (V)
Oxigênio Molecular	1,23
Dióxido de cloro	1,27
Cloro	1,36
Ozônio	2,08
Oxigênio (atômico)	2,42
Radical hidroxila	2,80
Flúor	3,06

O radical hidroxila no meio reacional é capaz de destruir não seletivamente a maioria dos contaminantes orgânicos e organometálicos até à sua completa decomposição em CO₂, água, e íons inorgânicos, não apenas os transferindo de fases, como no caso dos processos convencionais de tratamento [83]. A maioria dos processos oxidativos avançados utiliza um oxidante forte, como o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) ou o ozônio (O₃), catalisadores, como íons de metais de transição, semicondutores como dióxido de titânio (TiO₂), e irradiação, como ultravioleta (UV), ultra-som (US), ou feixe de elétrons [84]. Na Tabela 3, são listados os principais sistemas de oxidação avançada relatados na literatura. Os processos que contam com catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto os demais são chamados de homogêneos.

Tabela 3: Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados [85].

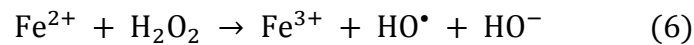
SISTEMAS HOMOGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /ultravioleta (UV)
	H ₂ O ₂ / UV
	H ₂ O ₂ /O ₃ /UV
	UV/US
	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ /UV (Foto-Fenton)
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	SEM IRRADIAÇÃO
	O ₃ / H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ ou Fe ³⁺ (Reação de Fenton)
	COM IRRADIAÇÃO
	TiO ₂ / O ₃ / UV
	TiO ₂ / H ₂ O ₂ / UV
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	SEM IRRADIAÇÃO
	Fenton heterogêneo
	Eletro-Fenton

Conforme mostrado na Tabela 3, usando o peróxido de hidrogênio como oxidante, a formação de radicais pode ser estimulada através da radiação ultravioleta e/ou da adição de catalisadores, como ferro. Essa reação denomina-se como sistema foto Fenton heterogêneo. A utilização de ferro como catalisador é viável economicamente pela abundância dessa espécie na natureza.

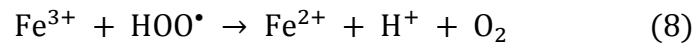
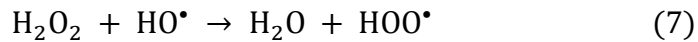
2.4.1. Sistema Fenton

H. J. H. Fenton relatou pela primeira vez em 1894 um processo de oxidação avançada, em que os radicais hidroxila (HO^{*}) são obtidos por reações dos íons ferrosos (Fe²⁺) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Essa reação ficou conhecida como reação de Fenton e é um dos sistemas mais ativos para a oxidação de compostos orgânicos em água. Esta reatividade deve-se a geração *in situ* de espécies altamente oxidante. A reação envolve uma via interessante, o peróxido de

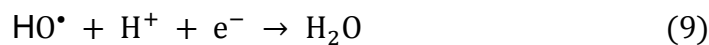
hidrogênio sofre redução gerando radical hidroxila enquanto íons Fe^{2+} oxidam a íons Fe^{3+} , como mostrado na equação 6 [83, 86]:



O HO^\bullet reage com o peróxido de hidrogênio para produzir radical hidroperoxila, HOO^\bullet que reage com íons Fe^{3+} para produzir O_2 :



O radical HOO^\bullet tem um poder de oxidação menor em comparação com HO^\bullet e é menos reativo na oxidação dos poluentes orgânicos. Como estas reações são muito mais lentas do que a reação de Fenton há acumulação de Fe^{3+} no meio, fazendo com que haja formação de lama, na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [82]. O pH para essas reações devem estar numa faixa entre 2,5 e 3,0, em vista que o mesmo exerce uma grande influência na eficiência das reações Fenton. Para pH superior a 3 há formação e precipitação de oxi-hidróxidos férricos $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e pH abaixo de 2,5 há excesso de íons H^+ que podem sequestrar radicais hidroxila (Equação 9), havendo assim uma diminuição na eficiência de degradação [87].

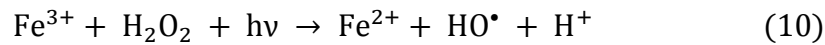


O efluente deve ser neutralizado com uma base para ser despejado ao meio ambiente após a degradação do efluente. Esta etapa provoca a formação de quantidades significativas de lama, sendo uma limitação importante do processo Fenton. Pois, tem-se gasto para depositar a lama em aterros sanitários, e também com reagentes como ácidos e bases [87]. Além do valor de pH, as concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} e a razão ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$) tem um papel significativo com relação a eficiência do processo de Fenton e deve ser otimizado para cada caso específico [88]. H_2O_2 e Fe^{2+} em concentrações elevadas podem reagir com HO^\bullet prejudicando significativamente a eficiência da reação de degradação do corante. Outro fator importante é a eliminação do ferro no meio ambiente, cujo padrão de emissão estabelecido pela resolução CONAMA 430/2011 é de 15 mg.L^{-1} [62].

2.4.2. Sistema foto-Fenton

O emprego da radiação UV potencializa o sistema Fenton e reduz a formação de complexos férricos. Na reação foto Fenton, a luz UV reduz Fe^{3+} a Fe^{2+} ,

aumentando assim a produção de radicais HO^\bullet . Essas reações estão sendo mostradas nas equações de 10 e 11 [83].



O sistema foto Fenton oferece a vantagem de ser utilizado sob radiação solar, o que reduz o custo do processo, sendo que promove também uma completa oxidação da matéria orgânica e garantindo assim um processo mais econômico e ambientalmente vantajoso [84].

2.4.3. Fenton heterogêneo

Os sais de Fe (II)/Fe (III) como catalisador homogêneo provocam a formação de lodo, a remoção deste é custoso e requer grandes quantidades de produtos químicos e mão-de-obra.

Como uma alternativa para reverter esse problema surge os processos foto Fenton heterogêneo. Consiste na utilização de peróxido de hidrogênio em conjunto com um catalisador sólido contendo ferro. A fonte de ferro usado como catalisador para o processo Fenton pode ser uma superfície sólida incluindo óxidos minerais ou partículas de sílica contendo ferro, além do ferro adsorvido em outros compostos como carvão e zeólitas. Como o catalisador utilizado é um sólido, ele constitui uma fase separada dos reagentes e produtos, sendo assim a reação química ocorre na interface entre as duas fases [85]. Tem sido proposto que o mecanismo pode ser descrito como uma adsorção da molécula de H_2O_2 em sítios de Fe (III) para formar "reagente de Fenton" que degrada o corante [87]. Além da reação de Fenton também pode ocorrer a foto catálise heterogênea, que é baseado no uso de semicondutores. Quando estes materiais semicondutores são irradiados com fótons de energia $h\nu$ superiores (ou igual) ao *band-gap* E_G ($h\nu \geq E_G$), elétrons e buracos são gerados, desencadeando uma série de reações que degradam o composto orgânico. A adição de agentes oxidantes (por exemplo, H_2O_2) pode capturar os elétrons na banda de condução de forma mais eficiente do que o oxigênio dissolvido, diminuindo a recombinação elétron-buraco e aumentando o processo de foto oxidação, também pode ter uma influência positiva sobre a eficiência do processo [84]. Essas reações ainda não estão muito claras, mais pesquisas são necessárias para desvendar este fenômeno. Su, e colaboradores [32] estudaram a eficiência da

ZnFe_2O_4 no processo foto Fenton heterogêneo para degradar a molécula do corante Laranja Ácido II e basearam-se na hipótese de que a oxidação do poluente pode ocorrer tanto pelo processo Fenton como pela foto catálise heterogênea, como mostrado na Figura 11. $\text{Fe}(\text{III})$ na superfície de ZnFe_2O_4 pode dar início a reações que produzem radicais hidroxilas pela reação de Fenton (parte A). O limite da banda de valência de ZnFe_2O_4 está localizado em cerca de 0,38 eV, enquanto a banda de condução é de 1,54 eV. Na presença da luz, o elétron passa da banda de valência (BV) para banda de condução (BC) deixando buracos na BV, que pode oxidar moléculas poluentes e também pode ocorrer a oxidação da água para formar radical hidroxila (parte B). O H_2O_2 no sistema pode captar elétrons, diminuindo assim a recombinação dos buracos e elétrons, que podem melhorar o desempenho fotocatalítico da ZnFe_2O_4 , na presença de H_2O_2 e luz visível. Além disso, o sequestro de elétrons pelo H_2O_2 produz radicais hidroxila (parte C). Os efeitos combinados das partes A, B, e C melhoram a degradação de poluentes.

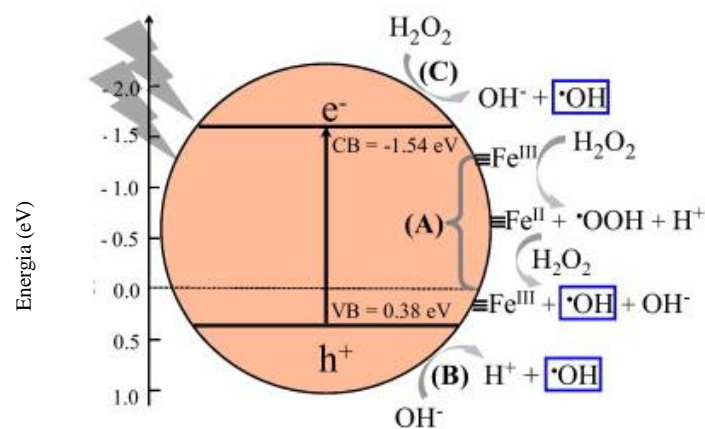


Figura 11: Esquema hipotético para a geração de radical hidroxila através de H_2O_2 - ZnFe_2O_4 - luz visível [32].

O desenvolvimento desses sistemas heterogêneos pode funcionar a um pH próximo do neutro o que oferece algumas vantagens. Por exemplo, não necessita a adição de ácido e base, não produz lamas e o catalisador pode ser usado em novas degradações do corante. A utilização de ferritas como catalisadores do processo foto Fenton heterogêneo mostra-se uma alternativa interessante. A combinação com diferentes metais na estrutura pode provocar efeitos sinérgicos, o que melhoraria as propriedades catalíticas. As ferritas podem ser recuperadas ao

final do processo devido a sua interação com o campo magnético externo. Desta maneira, evita-se a presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} no efluente, sem a necessidade de qualquer tratamento adicional. Portanto, as ferritas de cobalto e de zinco do tipo espinélio sintetizadas a partir de LIBs e pilhas alcalinas exauridas, podem ser aplicadas como catalisadores em reações foto Fenton heterogêneas, na degradação de compostos orgânicos, mostrando-se como um trabalho com um grande impacto ambiental. Pois, além de reciclar as baterias e recuperar os metais presentes nelas, a síntese e aplicação desses materiais como ferritas para degradação de compostos orgânicos se mostra como uma alternativa ambientalmente vantajosa.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos gerais

O projeto de pesquisa visa sintetizar ferritas dopadas com Co e com Zn a partir de reagentes comerciais e como uma forma de reciclagem de baterias exauridas de íon-Li e de Zn-MnO₂ alcalinas. As propriedades catalíticas das ferritas dopadas com Co ou com Zn serão avaliadas no processo de descoloração do corante têxtil azul de metileno pelo processo foto Fenton heterogêneo.

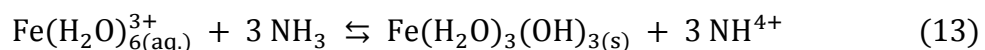
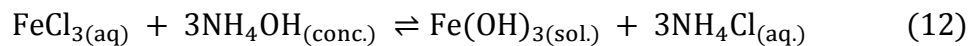
3.2. Objetivos específicos

- Determinar a composição do cátodo das baterias exauridas de íon-Li e do ânodo das pilhas alcalinas de Zn-MnO₂ por DRX e ICP-OES;
- Recuperar o cobalto das baterias de íon-Li exauridas e o zinco das pilhas alcalinas de Zn-MnO₂, utilizando o ácido nítrico e peróxido de hidrogênio para o processo de lixiviação;
- Sintetizar ferritas dopadas com cobalto ou com zinco a partir das soluções lixiviadas das baterias e a partir de reagentes comerciais;
- Caracterizar as ferritas por DRX, MEV, MET, FT-IR e ICP-OES e F AAS;
- Aplicar as ferritas sintetizadas como catalisadores em reações foto Fenton heterogêneo na descoloração do corante azul de metileno.

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese das ferritas não dopadas (Fe_3O_4) e dopadas com cobalto (CoFe_2O_4) ou zinco (ZnFe_2O_4) a partir de reagentes comerciais.

Para obtenção do precursor da ferrita não dopadas (Fe_3O_4) seguiu o modelo proposto por Lelis *et. al.*, 2003 [22]. Adicionou 30,0012 gramas de cloreto de ferro III hexahidratado P.A. (VETEC, Brasil) em um béquer de 500 mL, dissolvendo em água ultra pura, tipo 1 (PURELAB Option-Q, ELGA, Reino Unido) com resistividade de $18,2 \text{ M}\cdot\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ até o volume de 300 mL e deixou em constante agitação. Hidróxido de amônio P.A. (VETEC, Brasil) foi adicionado gota a gota até a precipitação do hidróxido de ferro III, como mostrado nas reações das Equações 12 e 13:



Após a formação do hidróxido de ferro III, a solução foi centrifugada (NT 810, Novatecnica) e o precipitado foi lavado com solução de acetato de amônio P.A. (Synth, Brasil) 10% por sete vezes, desprezando o sobrenadante para promover a sorção do acetato pelo precipitado. Em seguida, o precipitado foi seco em estufa (404/D, Nova Ética) em temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, pulverizado e homogeneizado.

Para obtenção dos precursores das ferritas dopadas com cobalto ou zinco denominadas $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$, respectivamente, dissolveu-se aproximadamente 23 gramas do cloreto férrico com aproximadamente 7 gramas de nitrato de cobalto hexahidratado P.A. (VETEC, Brasil) ou nitrato de zinco hexahidratado P.A. (VETEC, Brasil) em água ultra pura e seguiu o mesmo procedimento descrito para a formação precursor da ferrita pura. Os precursores foram submetidos à temperatura de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ na mufla (JUNG, Brasil) por 2 horas, em seguida, foi lavado com solução cloreto de potássio $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Synth P.A) e álcool etílico hidratado 54% (v/v). O processo de síntese das ferritas pode ser visualizado melhor no fluxograma, representado na Figura 12.

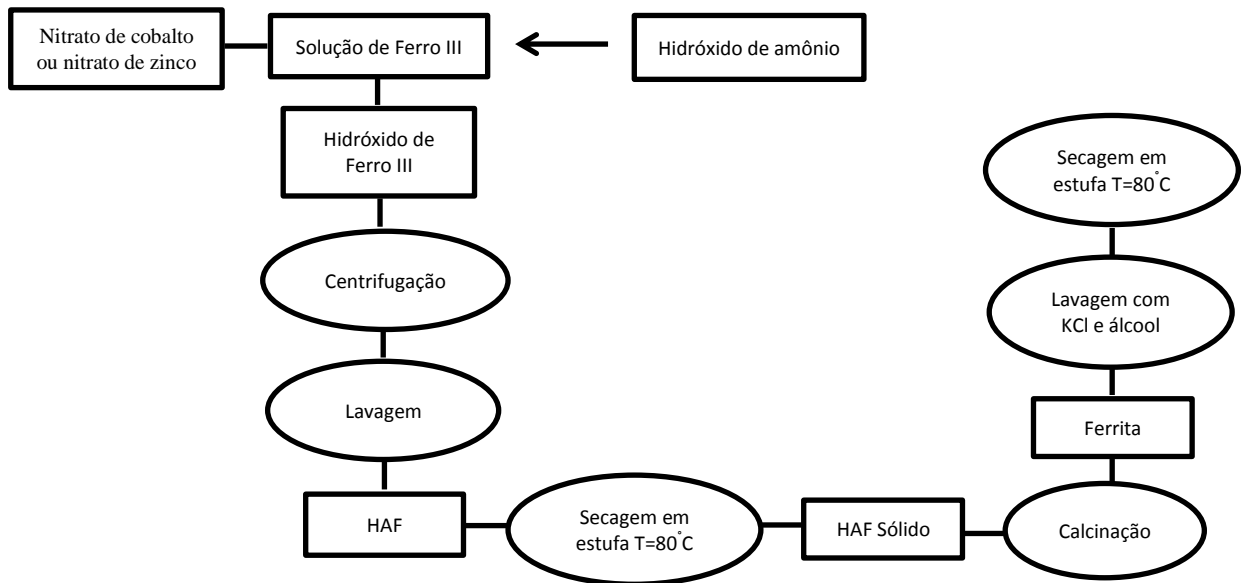


Figura 12: Fluxograma da síntese das Ferritas: pura, e dopadas com Co ou Zn (Hidroacetato de ferro III – HAF) (Adaptado de Lelis, *et. al.*, 2003 [22]).

4.2. Ferrita sintetizadas a partir das LIBs.

4.2.1. Desmantelamento, separação do material ativo do cátodo das LIBs e do ânodo das pilhas alcalinas de Zn-MnO₂ e caracterização por DRX e ICP OES.

As baterias de íon-Li exauridas da marca SAMSUNG[®] e as pilhas alcalinas (Zn-MnO₂) da marca DURACELL[®] AA foram completamente descarregadas para eliminar a capacidade remanescente e, em seguida, foram desmanteladas. O desmantelamento manual foi feito para a separação física dos componentes principais: invólucro (plástico e capa metálica), separador, cátodo e ânodo. Separou-se o material ativo do cátodo das LIBs e do ânodo das pilhas alcalinas, secou-se em estufa a temperatura de 80 °C por 24 horas e macerou-se para homogeneização e redução do tamanho das partículas.

A caracterização desses materiais foi realizada por difratometria de Raios-X utilizando o equipamento D8 Discover (Bruker, EUA). Os dados foram coletados na faixa de varredura de 2θ entre 10° a 90°, varredura escalonada de 0,01° por minuto e com radiação de CuK α . Para a determinação das concentrações dos metais (Al, Co, Cu, Li, Mn e Ni) no material ativo do cátodo das LIBs foi dissolvido aproximadamente 0,5 g em 50,0 mL de HNO₃ 3 mol.L⁻¹ e 3,0 mL de H₂O₂ 10% (v/v) sob agitação constante a 80 °C por 2 h, realizado em triplicata e analisada por

espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) utilizando um espectrômetro Optima 7000 DV (Perkin Elmer). Para determinação das concentrações dos metais (Cd, Mn, Pb e Zn) no material do ânodo das pilhas alcalinas dissolveu-se 0,5000 g do ânodo em 50,0 mL de HNO_3 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ sob agitação constante por 2 h, realizado em triplicata e analisado as soluções por ICP OES.

4.2.2. Síntese de ferrita dopada com cobalto a partir das LIBs.

A síntese da ferrita dopada com cobalto a partir da bateria de ion-Li denominado de CoFe_2O_4 -LIBs foi realizada pelo método da co-precipitação adaptado de Lelis *et. al.* 2003 [22]. Primeiramente, preparou-se uma solução dissolvendo-se 5,3576 g do material ativo do cátodo de LIBs em 300,0 mL de HNO_3 3 mol.L^{-1} e 30,0 mL de H_2O_2 10% (v/v) sob agitação à 80 °C. A essa solução adicionou-se 23,0005 g de cloreto férrico P.A. (VETEC, Brasil) e deixou-se a solução em constante agitação. Hidróxido de amônio P.A. (VETEC, Brasil) foi adicionado gota a gota até a precipitação. A mistura foi centrifugada (NT 810, Novatecnica) e o precipitado lavado com solução de acetato de amônio P.A. (Synth, Brasil) 10% por sete vezes para promover a sorção do acetato pelo precipitado. Em seguida, secou-se o precipitado em estufa (404/D, Nova Ética) em temperatura de 80 °C durante 24 horas. O precipitado fora pulverizado, homogeneizado e lavado com solução cloreto de potássio $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (Synth P.A) e álcool etílico hidratado 96% (v/v).

4.2.3. Síntese de ferrita dopada com zinco a partir das pilhas alcalinas.

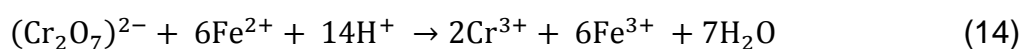
Para a síntese da ferrita dopada com zinco a partir da pilha alcalina denominado de ZnFe_2O_4 -A, 4,7732 g do material do anodo foi dissolvido em 300,0 mL de HNO_3 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ sob agitação. Adicionou-se a essa solução 23,0017 g de cloreto férrico P.A. (VETEC, Brasil) e deixou-se em constante agitação. Hidróxido de amônio P.A. (VETEC, Brasil) foi adicionado gota a gota até a precipitação. Em seguida, mesmo procedimento citado no item 4.2.2. era realizado.

4.3. Caracterização dos precursores e das ferritas.

Os precursores das ferritas foram caracterizados por análises termogravimétricas (TGA-DTG), utilizando o equipamento SDT Q600 da TA instruments.

As ferritas foram caracterizadas por Difração de Raios-X, utilizando um equipamento D8 Discover da Bruker, radiação de $\text{CuK}\alpha$ e 5 steps, em temperatura ambiente. Realizou-se a análise das ferritas por MET com o auxílio do equipamento JOEL JEM 1400. Para fazer as micrografias (MEV) utilizou-se o equipamento JEOL 6610LV. A caracterização por FT-IR das ferritas foi realizada em um equipamento PerkinElmer Spectrum 400, com acessório de ATR (reflectância total atenuada), resolução de 2 cm^{-1} e número de scans igual a 32.

A análise química quantitativa para determinação de ferro total nas ferritas foi realizado pelo método de dicromatometria, em triplicata. 0,1000 g das amostras das ferritas eram digeridas com 5,0 mL de solução de ácido clorídrico 50% (v/v) e dilui-se para um balão de 100,00 mL. Pipetou-se uma alíquota de 10,0 mL e aqueceu até quase o ponto de ebulição. Adicionou zinco em pó para redução do Fe^{3+} à Fe^{2+} . Esperou esfriar, adicionou 10,0 mL de solução ácida e difenilamina como indicador, titulou com dicromato de potássio. O teor de ferro foi calculado através da reação de oxiredução com dicromato de potássio, como mostrado na reação da Equação 14:



Para determinação da concentração de cobalto nas $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e de zinco nas $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ usou o método por espectroscopia de absorção atômica de chama (F AAS), Modelo AAS ZEE nit 700 (Analytik Jena, Alemanha). Para isso utilizou-se as amostras digeridas nas análises do teor de ferro por dicromatometria para determinação dos metais em F AAS.

As concentrações dos metais (Al, Co, Cu, Li, Mn, Ni e Zn) nas $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LIBs}$ e (Cd, Mn, Pb e Zn) nas $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ foram determinadas por ICP OES.

4.4. Descoloração do corante azul de metileno.

4.4.1. Otimização das condições de descoloração do azul de metileno.

O corante escolhido para o estudo de descoloração foi o azul de metileno (QUIMEX) cuja estrutura química [89] está representada na Figura 13.

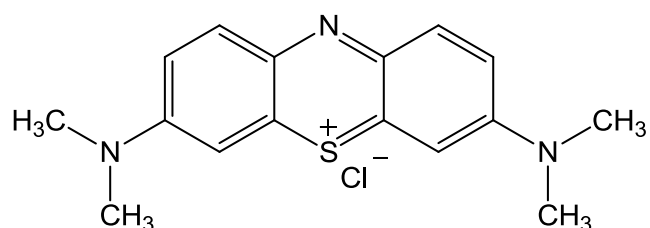


Figura 13: Estrutura química da molécula azul de metileno [89].

Para avaliação da atividade catalítica das ferritas do tipo espinélio, o corante azul de metileno tem sido estudado com frequência por estar presente na maioria dos efluentes de industriais têxteis, possuir fácil dissolução em água e fácil medição espectrofotométrica [90]. A aplicação das ferritas como catalisadores em reações de foto Fenton heterogêneo, foi otimizada por meio de um planejamento fatorial 2^3 , totalizando 8 experimentos realizados em duplicata. A influência dos três parâmetros operacionais: pH inicial, massa do catalisador e volume de peróxido de hidrogênio, foi avaliada pela eficiência da descoloração após 420 minutos de reação, apresentados na Tabela 4. O planejamento para o estudo está apresentado na Tabela 5.

Tabela 4: Níveis estudados para os três parâmetros operacionais na descoloração do azul de metileno ($5,4 \text{ mg.L}^{-1}$).

Variável	Nível (-)	Nível (+)
pH	3,0	6,0
Catalisador (mg)	30,0	60,0
H ₂ O ₂ (mL)	5,0	8,0

Tabela 5: Planejamento fatorial 2^3 para otimização dos processos fotoquímicos de descoloração do corante azul de metileno ($5,4 \text{ mg.L}^{-1}$).

Ensaio	pH	Catalisador (mg)	H_2O_2 (mL)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

4.4.2. Aplicação das ferritas na descoloração do corante azul de metileno.

Preparou-se uma solução de azul de metileno de concentração $5,4 \text{ mg.L}^{-1}$ e ajustou-se o pH da solução para 3 com H_2SO_4 3 mol.L^{-1} (VETEC, Brasil) quando necessário. Foram adicionados em béqueres 17,0 mL da solução do corante, 8,0 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 3%, e 30,0 mg de Fe_3O_4 , ou $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$, ou $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LIBs}$, ou $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$, ou $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ como catalisadores, totalizando 25,0 mL de volume final. Em seguida colocou-se a mistura em uma cabine de luz (T&M INSTRUMENTS) com radiação de lâmpada UV de 20 W (Phillips). O mesmo procedimento foi realizado para soluções de: corante, corante com peróxido, corante com catalisador. Alíquotas eram retiradas após 30, 60, 90, 120, 180, 240 minutos e quando necessário 300 e 420 minutos de reação e avaliadas por um espectrofotômetro UV/Visível Modelo DR5000 da HACH em comprimento de onda de 664 nm. Após o final da reação, foi possível analisar os possíveis ácidos orgânicos formados utilizando a cromatografia de íons (CI) Modelo 881 IC Compact Pro, Metrohm. As soluções também foram analisadas por F AAS para determinação de ferro, cobalto e zinco. Um exemplo do procedimento para obtenção da $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LIBs}$ e a descoloração do corante azul de metileno está representado na Figura 14.

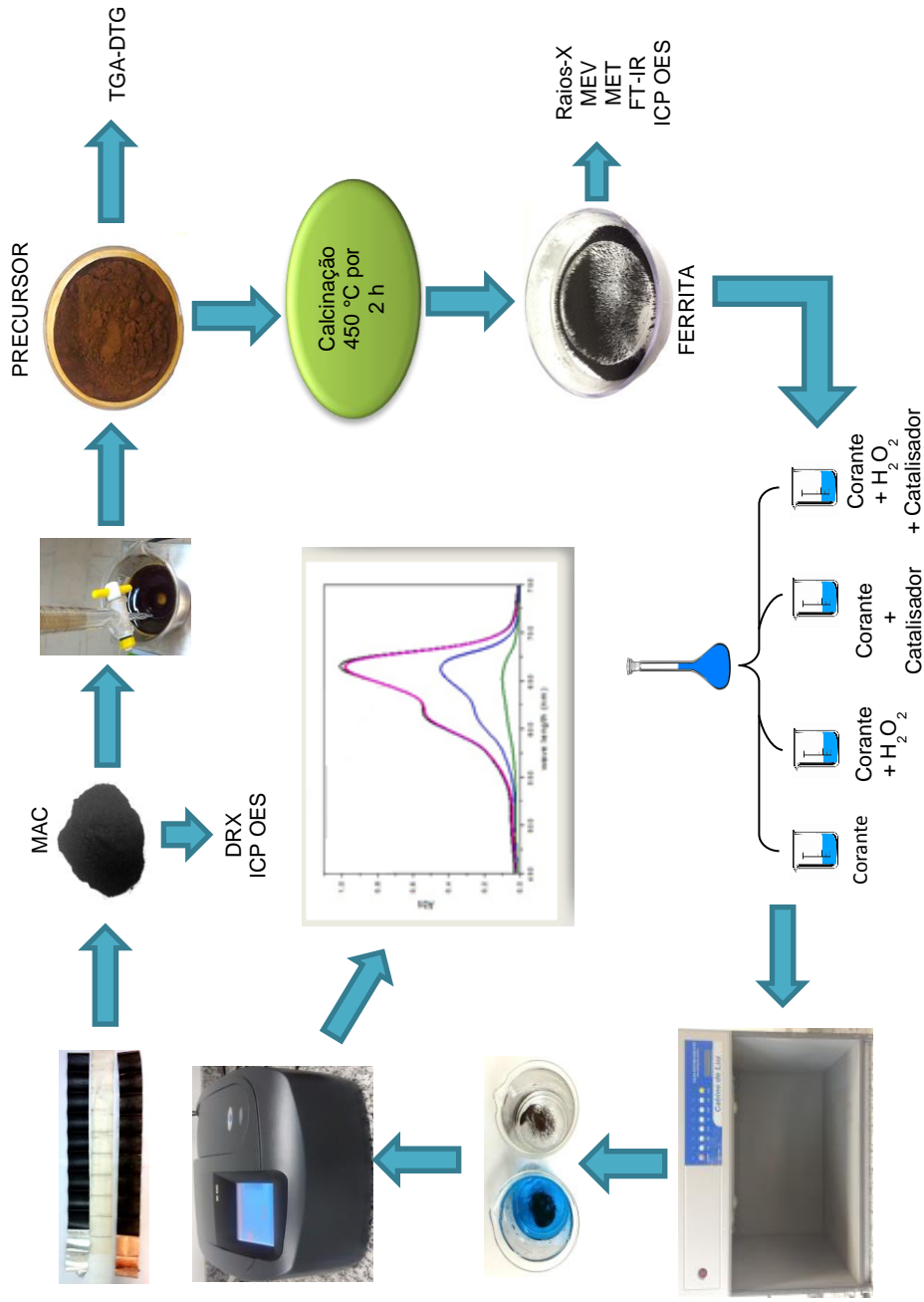


Figura 14: Fluxograma do procedimento para obtenção da CoFe_2O_4 -LIBs e a descoloração do corante azul de metileno.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização dos materiais

5.1.1. Caracterização do material ativo do cátodo das LIBs e do ânodo das pilhas alcalinas de Zn-MnO₂ por DRX e ICP OES

O material ativo do cátodo das LIBs exauridas e o material do ânodo das pilhas alcalinas foram caracterizado por Difractometria de Raios-X (DRX) apresentados nas Figuras 15 e 16, respectivamente. Na Figura 15 de acordo com o banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), ficha número 16-427, identifica-se somente LiCoO₂ de estrutura cristalina. Isso comprova que o óxido LiCoO₂ é o mais usado na fabricação dessas baterias.

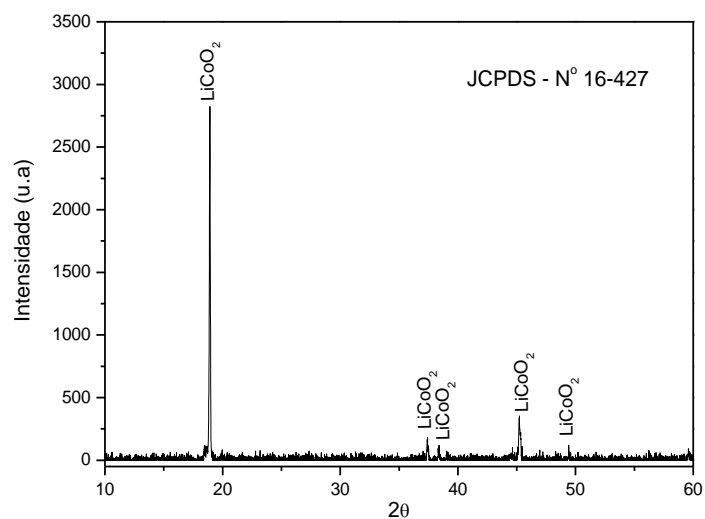


Figura 15: Espectro de difração de Raios-X do material ativo do cátodo da bateria de ion-Li exaurida.

Para o eletrodo negativo das pilhas alcalinas, a caracterização da composição evidencia a presença de óxido de zinco (ZnO) a partir da comparação de intensidade e ângulos de difração do difratograma obtido com os dados contidos no banco de dados JCPDS, ficha número 36-1451. Isso indica que o material se encontra totalmente descarregado.

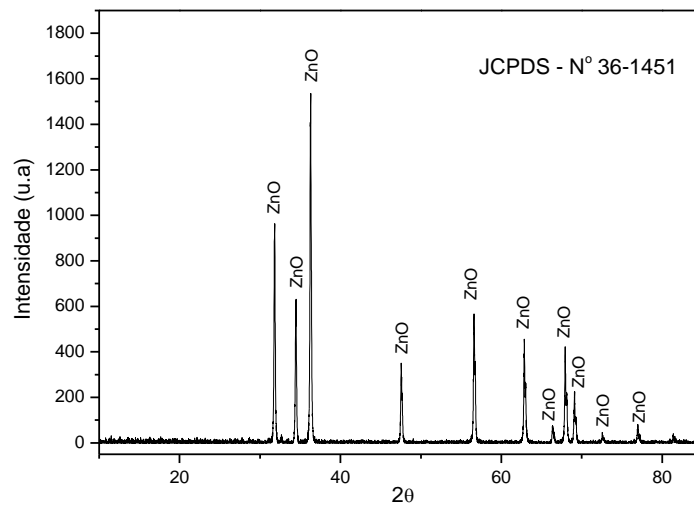


Figura 16: Espectro de difração de Raios-X do ânodo da pilha alcalina de Zn-MnO₂.

A análise química por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) do material ativo do cátodo das LIBs exauridas pode ser visualizada na Tabela 6. Verificam-se maiores porcentagens de lítio (Li) e cobalto (Co) como detectado pela análise de DRX. A análise revelou também pequenas quantidades de alumínio (Al) e cobre (Cu) e maiores quantidades de manganês (Mn), níquel (Ni), indicando uma possível dopagem do material ativo do cátodo utilizada para aumentar a capacidade das baterias [91].

Tabela 6: Concentrações dos elementos presentes no MAC das LIBs.

Elementos	Concentração MAC (mg.g ⁻¹)
Al	0,50 ± 0,07
Co	473,5 ± 5,0
Cu	0,37 ± 0,033
Li	49,0 ± 0,65
Mn	66,5 ± 2,00
Ni	27,65 ± 0,75

As concentrações dos elementos investigados pela análise química de ICP OES do material do ânodo das pilhas alcalinas estão representadas na Tabela 7. Uma grande concentração de zinco (Zn) é encontrada nesse material, já que é o elemento que constitui o ânodo das pilhas alcalinas, como também detectado pela análise de DRX. Também se detectou pequenas concentrações de cádmio (Cd), manganês (Mn) e chumbo (Pb). A presença de Mn é devido a possível contaminação, pois nas pilhas alcalinas o cátodo é constituído por óxido de manganês (MnO_2). As concentrações de Cd e Pb são quase insignificantes devido a possível dopagem dessas pilhas ou até mesmo por contaminação na análise.

Tabela 7: Concentrações dos elementos presentes no ânodo da pilha alcalina

Elementos	Concentração do ânodo da pilha alcalina ($mg.g^{-1}$)
Cd	$0,012 \pm 0,0004$
Mn	$0,87 \pm 0,11$
Pb	$0,008 \pm 0,0004$
Zn	$587,3 \pm 5,38$

5.1.2. Análises termogravimétricas do hidroxacetato de ferro III (HAF) material precursor na síntese das ferritas

Os gráficos das análises termogravimétricas estão representados nas Figuras 17, 18 e 19. De um modo geral, com relação à termogravimétrica (TG/DTG) dos precursores das ferritas há uma perda em massa até aproximadamente 100 °C atribuída à saída de moléculas de água que estavam adsorvidas. A perda em massa até aproximadamente 400 °C corresponde à decomposição do hidroxacetato de Fe (III). Acima de 400 °C não ocorre mais nenhuma perda significativa em massa, indicando que não há mais a presença do precursor, hidroxacetato de Fe (III), indicando a formação das ferritas. O material precursor da Fe_3O_4 (Figura 17) teve uma perda de 3% em massa até 100 °C, correspondente à água adsorvida. No intervalo de 100 °C até 400 °C houve uma perda de 37% em massa, correspondente a perda de acetato e água intramolecular. Para o precursor da $CoFe_2O_4$ -R (Figura 18a) até 100 °C houve uma perda de 11% em massa correspondente a água de

adsorção. No intervalo entre 100 °C até 310 °C ocorreu a perda de 26% em massa correspondente ao acetato e água intramolecular. Na Figura 18b, o precursor da CoFe_2O_4 -LIBs obteve uma perda em massa de 5% até 100 °C correspondente a água de adsorção. No intervalo entre 100 °C até 300 °C há perda de 40% em massa correspondente ao acetato e água intramolecular. Para o precursor da ZnFe_2O_4 -R (Figura 19a) ocorre perda de 23% até 250 °C correspondente a água adsorvida e água intramolecular. Entre 250 °C até 350 °C ocorreu uma perda de 7% em massa correspondendo à decomposição do hidroxoacetato de Fe (III). Para o precursor da ZnFe_2O_4 -A (Figura 19b) ocorre perda de 20% até 250 °C de água. Entre 250 °C até 350 °C ocorreu uma perda de 11% em massa correspondendo à decomposição do hidroxoacetato de Fe (III). Assim, conclui-se pela análise térmica, que as etapas de conversão das ferritas devem ser feitas em temperatura de 450 °C. Nessa temperatura, espera-se obter apenas as ferritas correspondentes (não dopada, dopada com cobalto e dopada com zinco).

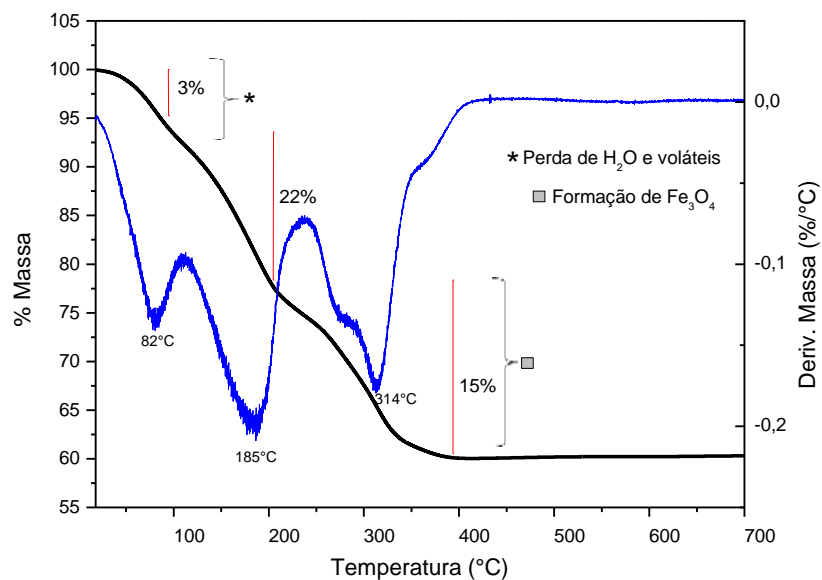


Figura 17: TGA-DTGA do precursor da Fe_3O_4 entre 18-700°C e rampa de 10 °C.min⁻¹

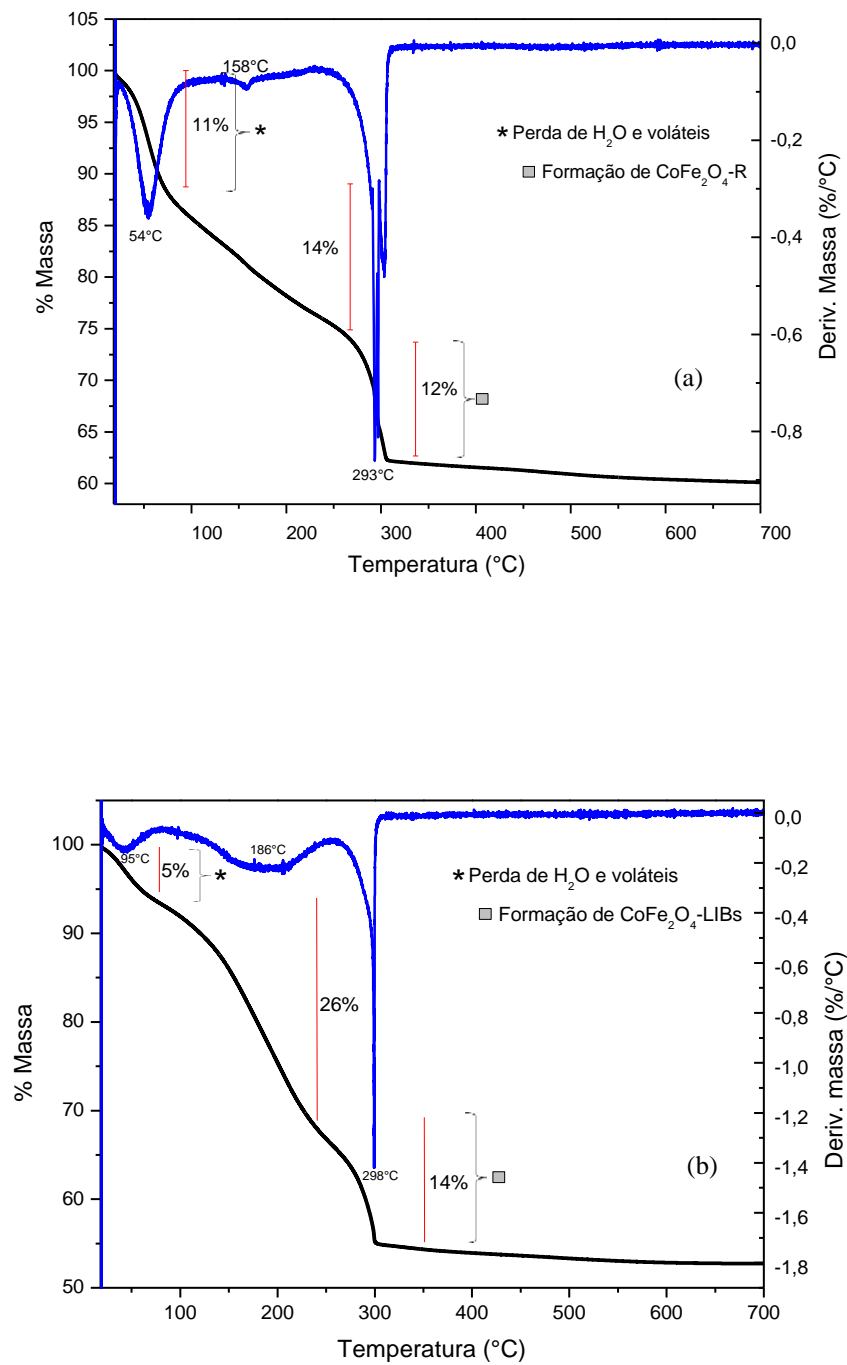


Figura 18: TGA-DTGA do precursor da CoFe_2O_4 -R (a) e da CoFe_2O_4 -LIBs (b) entre 18-700 °C e rampa de 10 °C.min⁻¹.

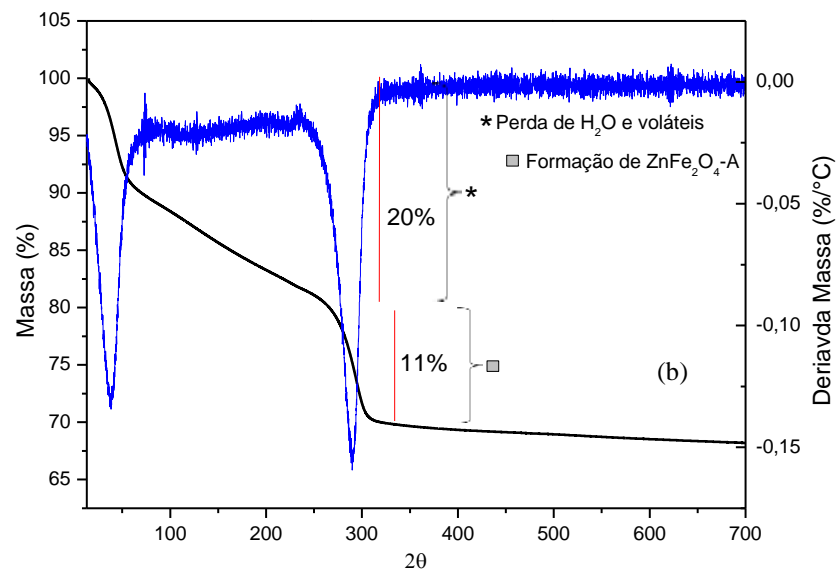
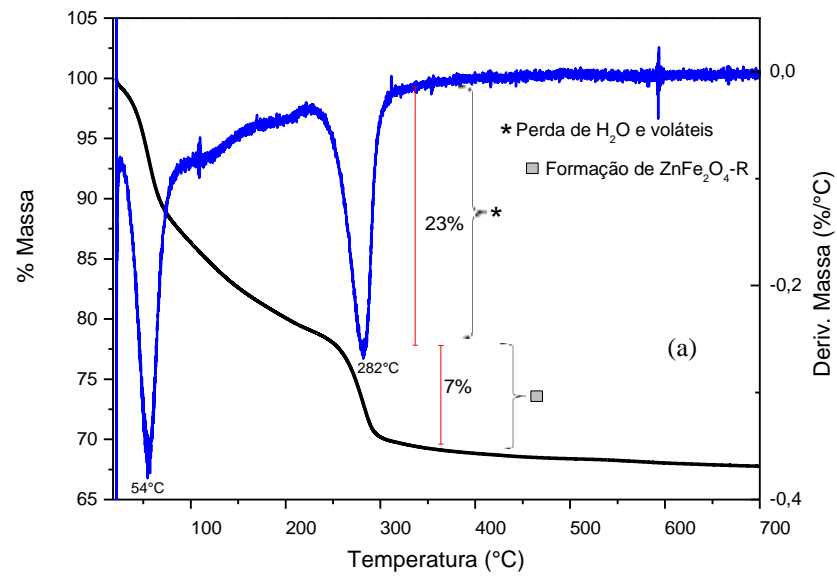


Figura 19: TGA-DTGA do precursor da ZnFe₂O₄-R (a) e da ZnFe₂O₄-A (b) entre 18-700 °C e rampa de 10 °C.min⁻¹.

5.1.3. Caracterização das ferritas por difração de Raios-X

Nas Figuras 20, 21 e 22 estão representados os difratogramas das ferritas. Essa técnica é frequentemente usada para investigar a composição de fase das amostras sintetizadas, medindo a difração da estrutura cristalina (2θ) em diferentes intensidades, dando uma visão sobre o tipo de estrutura de cristal formado. A Figura 20 corresponde ao difratograma da ferrita não dopada. Na Figura 20 observa-se que as estruturas cristalinas apresentam picos característicos de magnetita e hematita, de acordo com *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) utilizados para a identificação, ficha número 33-664 (hematita) e ficha número 19-629 (magnetita), de sistema cúbico. Nas Figuras 21a e 21b nota-se que não há presença de material amorfo e a estrutura é do tipo espinélio cúbico de acordo com JCPDS ficha número 3-864 correspondente a CoFe_2O_4 . No difratograma da Figura 22a e 22b identifica-se a ZnFe_2O_4 com estrutura do tipo espinélio cúbico, o que é consistente com os valores da ficha número 1-1109.

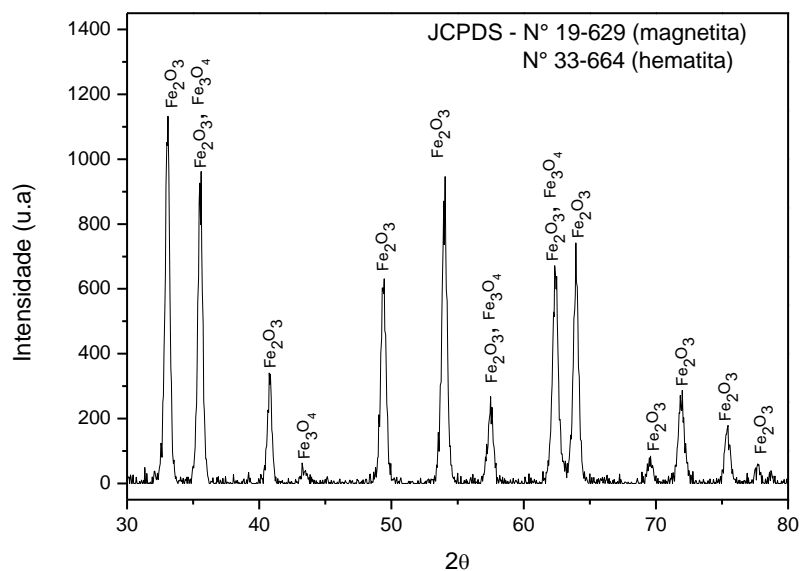


Figura 20: Difratogramas de Raios-X da Fe_3O_4 .

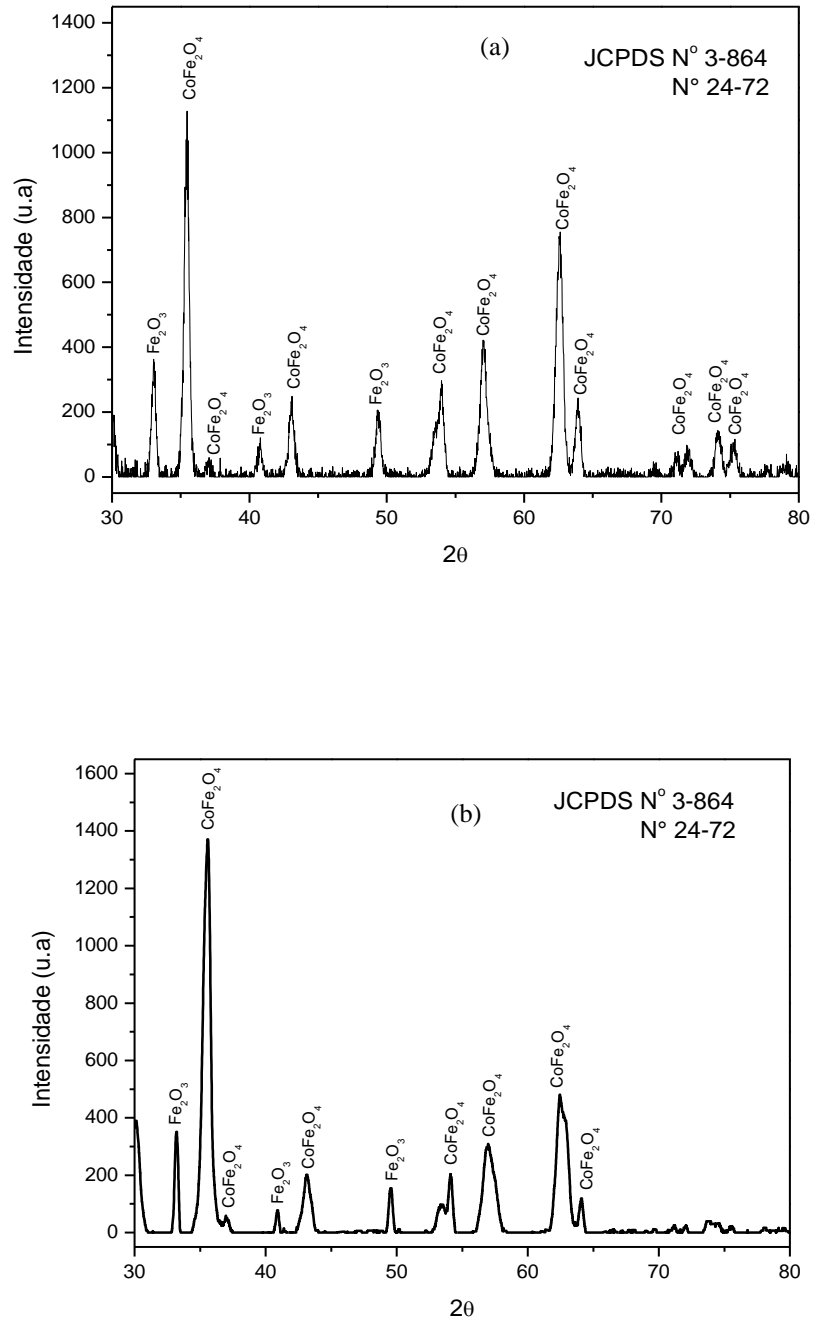


Figura 21: Difratoigramas de Raios-X da $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ (a) e $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LIBs}$ (b).

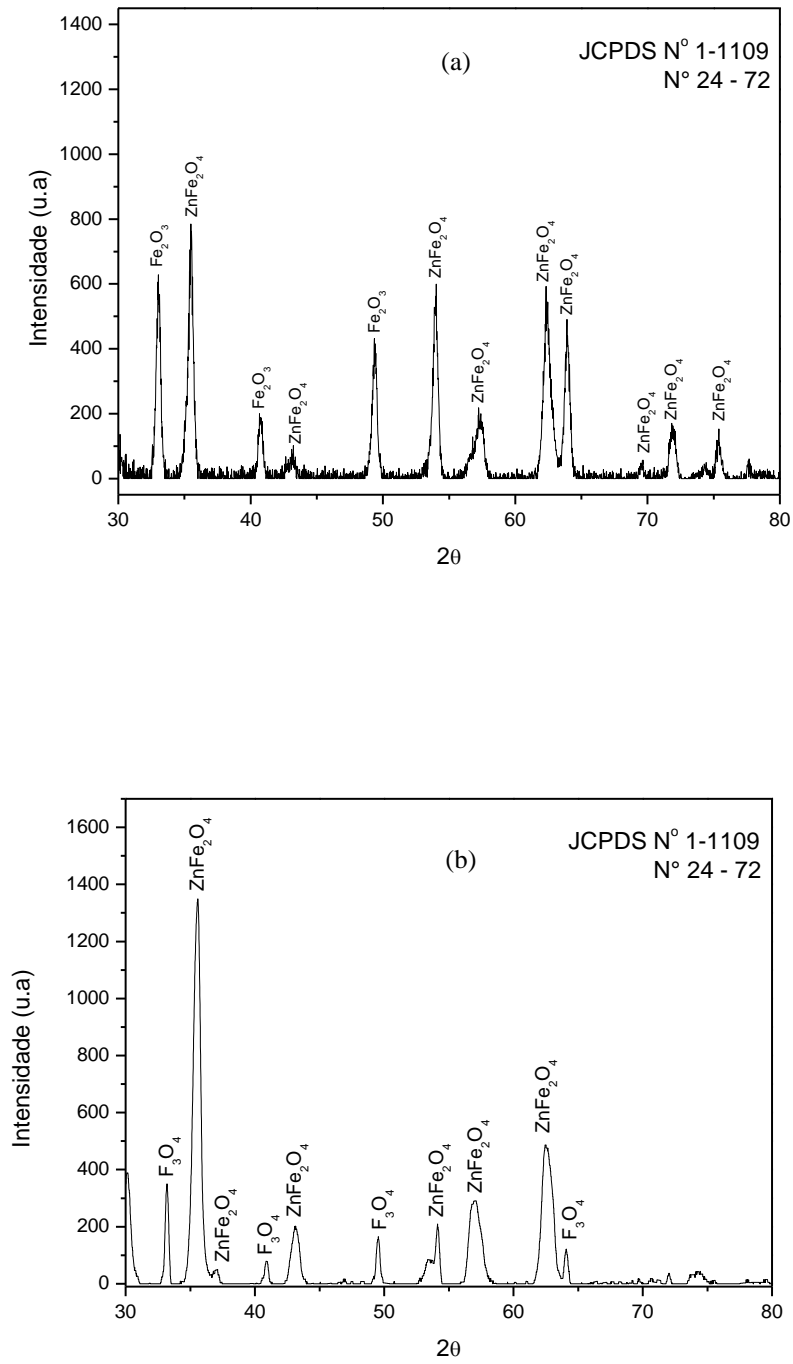


Figura 22: Difractogramas de Raios-X da ZnFe₂O₄-R (a) e ZnFe₂O₄-A (b).

Os tamanhos médios dos cristalitos foram estimados a partir da largura da linha do pico em 35°, utilizando a equação de Scherrer [92].

$$D = \frac{K \left(\lambda \frac{180^\circ}{\pi} \right)}{(\beta^2 - S^2) \cos \theta_\beta} \quad (15),$$

onde D é o tamanho aparente do cristalito, K é o fator forma, λ é o comprimento de onda da radiação, S é o alargamento de linha do aparelho, β é a largura do pico à meia altura e θ_β é o ângulo correspondente ao ponto de intensidade máxima do pico.

Utilizando a Equação 15 para calcular o tamanho médio dos cristalitos das $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LIBs}$, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ são de 19,6 nm, 18,5 nm e 18,4 nm, 17,6nm e 20,3 nm, respectivamente.

Os cátions estudados (Co^{2+} e Zn^{2+}) possuem número de elétrons muito próximo ao do Fe^{2+} . Isso gera a proximidade dos picos das ferritas não dopadas e dopadas com cobalto ou zinco, dificultando a determinação por meio de técnicas de difração de Raios-X. Sendo assim, fez-se necessário quantificar os elementos por meio de análises químicas.

5.1.4. Análise por dicromatometria, ICP OES e F AAS das ferritas.

Os resultados das concentrações de ferro total foram analisados por dicromatometria nas amostras de ferritas e estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Concentrações de ferro total nas amostras de ferritas.

Amostras	Concentração de ferro total (mg.g^{-1})
Fe_3O_4	$666,0 \pm 3,0$
$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$	$553,0 \pm 14,0$
$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LIBs}$	$565,0 \pm 10,0$
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$	$649,0 \pm 3,0$
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-A}$	$576,0 \pm 5,0$

Na Tabela 9 estão os resultados obtidos a partir das análises de ICP OES para as concentrações dos metais nas $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LIBs}$ e $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-A}$. As

concentrações dos metais dopantes nas baterias apresentaram concentrações baixas (Al, Li, Mn, Ni, Pb), enquanto que cobalto e zinco nas CoFe_2O_4 -LIBs e ZnFe_2O_4 -A apresentaram concentrações em mg.g^{-1} de $65,0 \pm 2,0$ e $89,0 \pm 4,0$, respectivamente.

Tabela 9: Concentrações dos elementos nas CoFe_2O_4 -LIBs e ZnFe_2O_4 -A.

Elementos	Concentração (mg.g^{-1})	
	CoFe_2O_4 -LIBs	ZnFe_2O_4 -A
Al	$0,6 \pm 0,02$	-
Co	$65,0 \pm 2,0$	-
Li	$0,04 \pm 0,001$	-
Mn	$6,0 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,8$
Ni	$5,0 \pm 0,07$	-
Zn	$0,09 \pm 0,04$	$89,0 \pm 4,0$
Pb	-	$0,003 \pm 0,0004$

* - não foram analisados.

Pelas análises de F AAS as concentrações (mg.g^{-1}) de cobalto e zinco nas ferritas dopada com cobalto e dopada com zinco a partir de reagentes analítico, foram respectivamente, $26,0 \pm 1,0$ e $70,0 \pm 4,0$. Portanto, pelas análises químicas realizadas, as concentrações de Fe, Co e Zn nas ferritas estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10: Concentrações de Fe, Co e Zn nas ferritas.

Amostras	Concentração de Ferro total (mg.g^{-1})	Concentração de Cobalto (mg.g^{-1})	Concentração de Zinco (mg.g^{-1})
Fe_3O_4	$666,0 \pm 3,0$	-	-
CoFe_2O_4 -R	$553,0 \pm 14,0$	$70,0 \pm 4,0$	-
CoFe_2O_4 -LIBs	$565,0 \pm 10,0$	$65,0 \pm 2,0$	-
ZnFe_2O_4 -R	$649,0 \pm 3,0$	-	$26,0 \pm 1,0$
ZnFe_2O_4 -A	$576,0 \pm 5,0$	-	$89,0 \pm 4,0$

* - não foram analisados.

Pelos resultados analisados na Tabela 10, pode-se concluir que a síntese das ferritas por co-precipitação foi eficiente para que os metais (Co e Zn) substituíssem os íons de ferro na rede das ferritas do tipo espinélio. Apesar da concentração em mg.g^{-1} do zinco na $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ ($26,0 \pm 1,0$) está muito baixa, foi o material que apresentou melhor atividade catalítica, como será discutido no item 5.2.2.2.

5.1.5. Caracterização das ferritas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornecem informações sobre a morfologia das amostras sólidas. Micrografias de Fe_3O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LIBs}$, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ podem ser observados nas Figuras 23, 24(a), 24(b), 25(a) e 25(b), respectivamente. Os resultados mostram a formação de aglomerados principalmente nas ferritas dopadas com cobalto e com zinco. A imagem de MEV da $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$, Figura 25(a), está mostrada em uma aproximação maior (200 vezes) quando comparadas as outras imagens e percebe-se que as partículas estão aglomeradas.

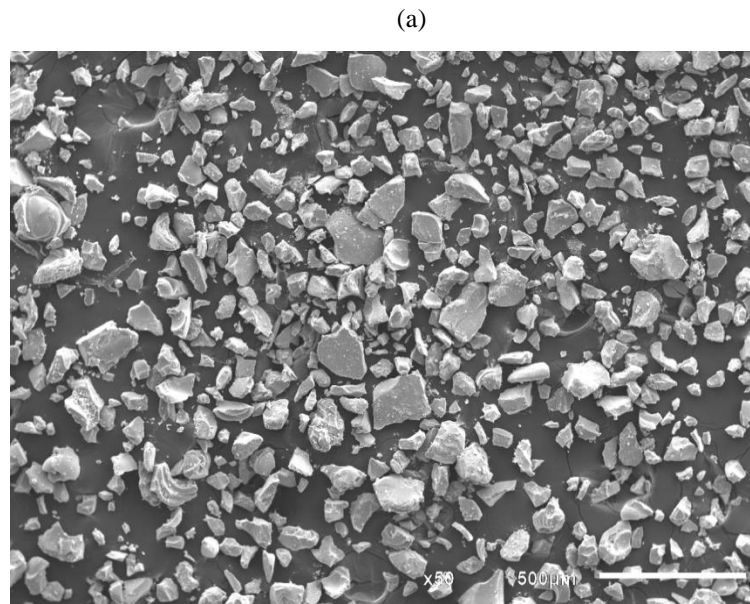
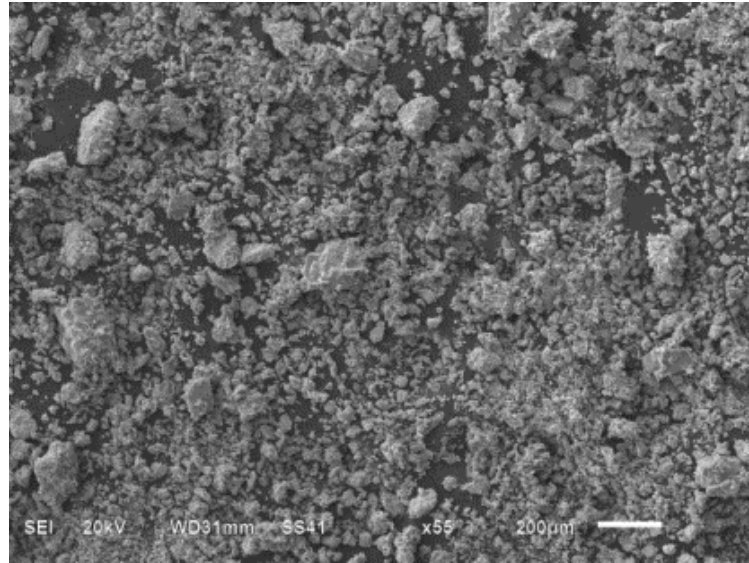


Figura 23: Imagens de MEV da Fe_3O_4 .

(a)



(b)

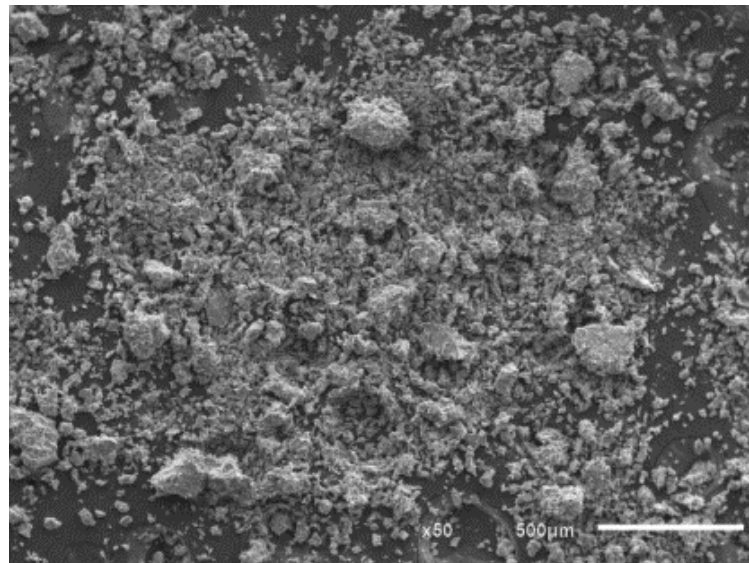
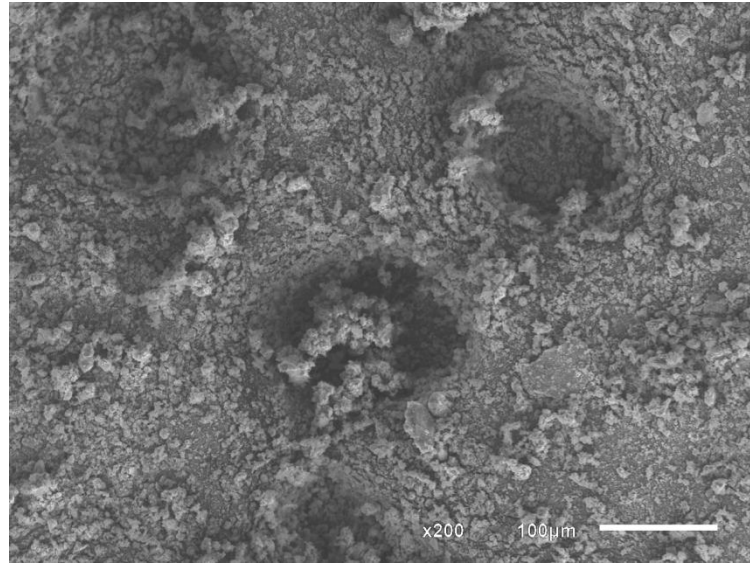


Figura 24: Imagens de MEV da $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ (a) e $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LIBs}$ (b).

(a)



(b)

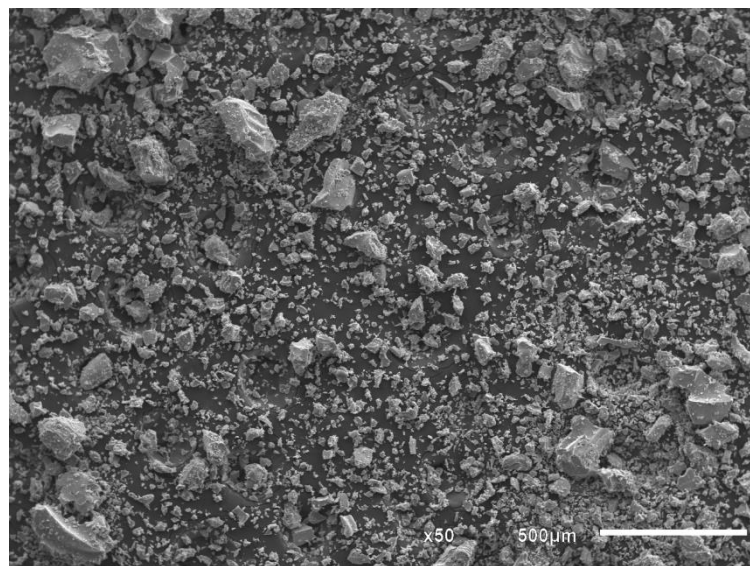


Figura 25: Imagens de MEV da ZnFe₂O₄-R (a) e ZnFe₂O₄-A (b).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 -R, CoFe_2O_4 -LIBs, ZnFe_2O_4 -R e ZnFe_2O_4 -A podem ser observados nas Figuras 26, 27(a), 27(b), 28(a) e 28(b), respectivamente. Observa-se formação de aglomerados como visto também nas análises de MEV. Os aglomerados consistem de hexágonos e octaedros, com diâmetros na escala nanométrica. Estas características são consistentes com a estrutura cristalina cúbica de face centrada de ferritas [17]. A formação de estruturas em escala nanométrica é interessante uma vez que favorece um aumento de área superficial para possíveis aplicações catalíticas das ferritas sintetizadas. O tamanho de partícula verificado nas imagens de MET estão de acordo com os resultados obtidos utilizando DRX e a equação de Scherrer.

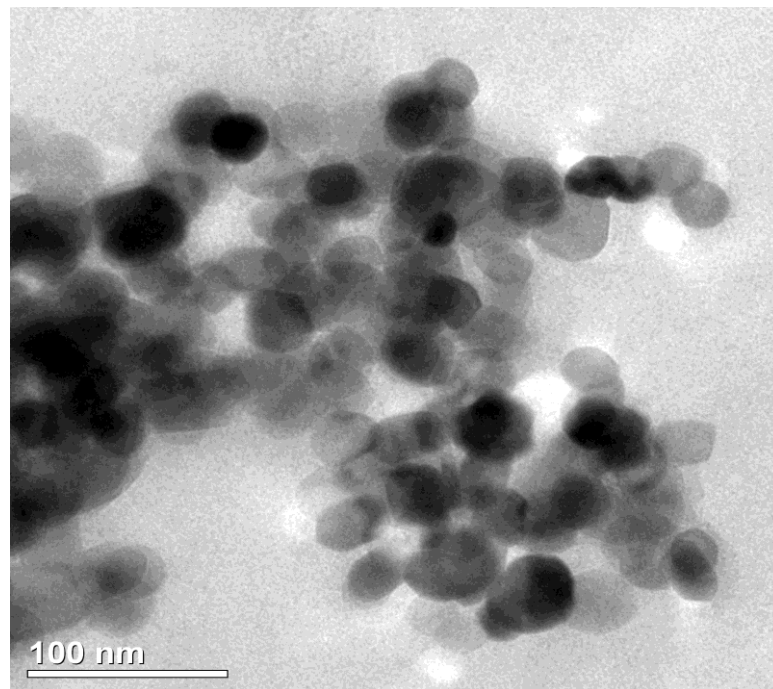
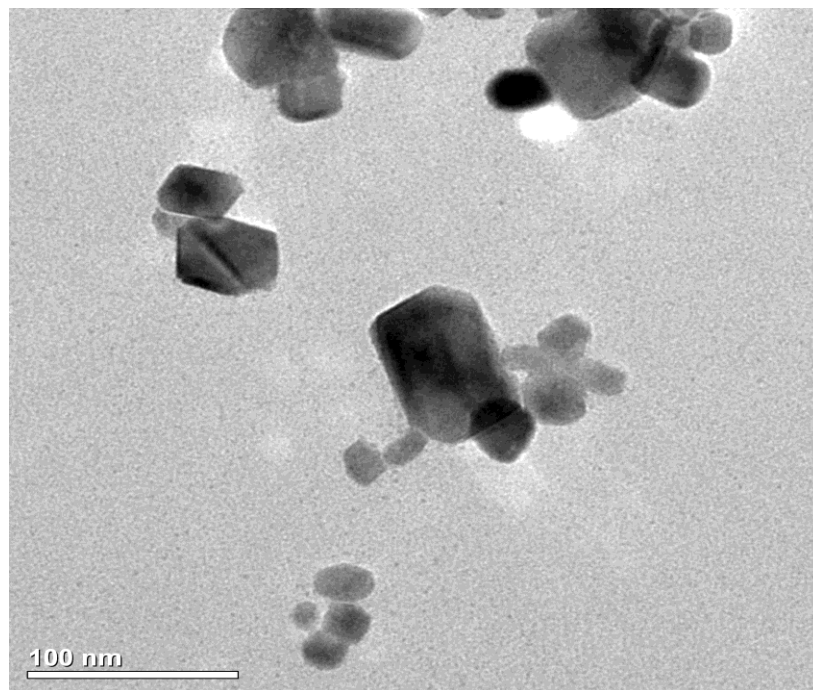


Figura 26: Imagens de MET da Fe_3O_4 .

(a)



(b)

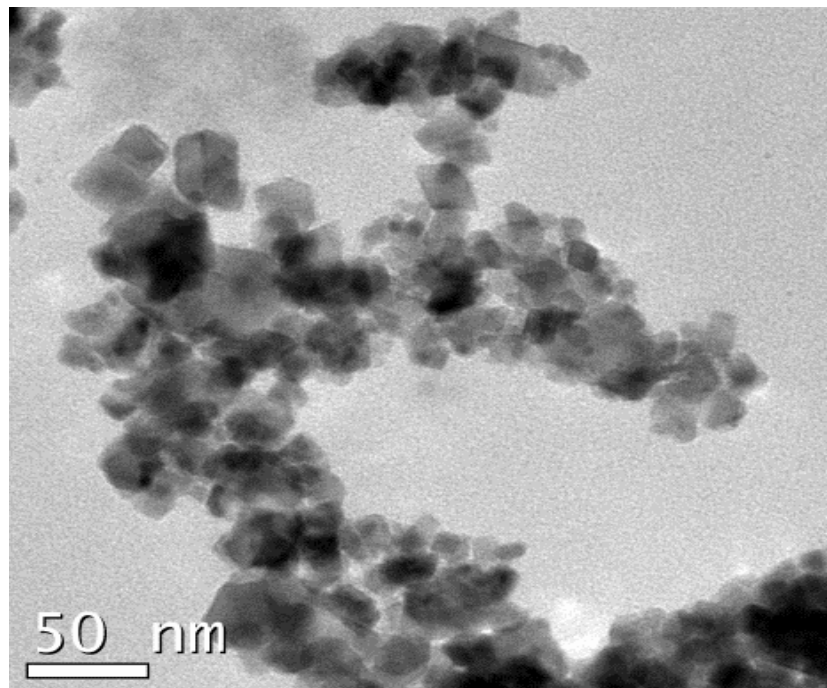
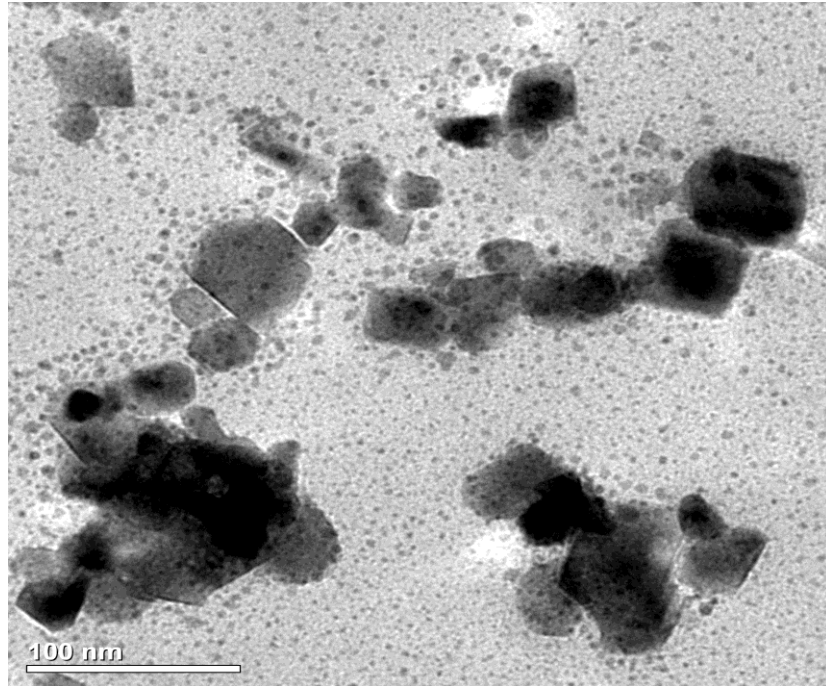


Figura 27: Imagens de MET da CoFe₂O₄-R (a) e CoFe₂O₄-LIBs (b).

(a)



(b)

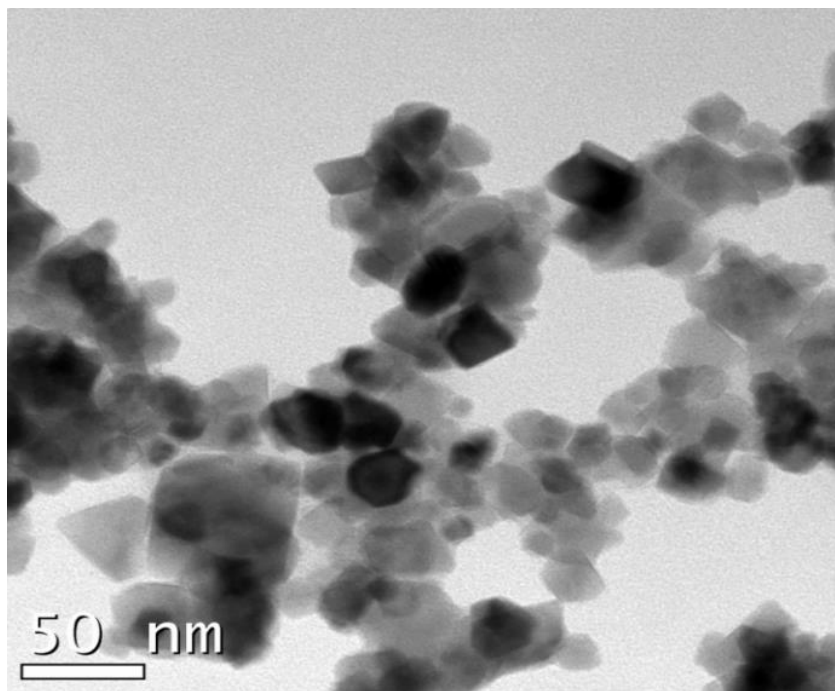


Figura 28: Imagens de MET da ZnFe₂O₄-R (a) e ZnFe₂O₄-A (b).

5.2. Descoloração do corante azul de metileno

5.2.1. Planejamento experimental

Na Tabela 11 apresentam-se as matrizes de experimentos geradas pelo planejamento experimental para as duas ferritas dopadas (de cobalto e zinco) e a média dos resultados das duplicatas obtida das análises experimentais.

Tabela 11: Planejamento fatorial 2^3 para otimização dos processos fotoquímicos de descoloração do corante azul de metileno ($5,4 \text{ mg.L}^{-1}$).

Ensaio	pH	Catalisador (mg)	H ₂ O ₂ (mL)	Descoloração com CoFe ₂ O ₄ (%)	Descoloração com ZnFe ₂ O ₄ (%)
1	-	-	-	65,6 ± 2,7	88,5 ± 2,1
2	+	-	-	63,7 ± 1,0	86,5 ± 1,7
3	-	+	-	88,6 ± 0,1	93,4 ± 0,9
4	+	+	-	66,6 ± 3,7	91,1 ± 1,3
5	-	-	+	88,7 ± 3,5	98,3 ± 0,3
6	+	-	+	77,1 ± 2,4	97,5 ± 0,7
7	-	+	+	87,5 ± 1,0	96,5 ± 2,1
8	+	+	+	72,3 ± 3,6	96,5 ± 2,1

Após a aplicação do teste t de Student para comparação das médias entre os experimentos 3, 5 e 7 utilizando a ferrita dopada com cobalto, verifica-se que não há diferença significativa entre os resultados de descoloração. Sendo assim, as condições experimentais escolhidas para estudos posteriores com a ferrita dopada com cobalto foram: pH 3, massa do catalisador 30,0 mg e volume de H₂O₂ de 8,0 mL 3% v/v. A quantidade de catalisador utilizado é menor, diminuindo o custo do processo.

Comparando-se os dois experimentos (6 e 8) mais eficientes para a ferrita dopada com zinco foi verificado, conforme o teste t de Student para comparação de médias, que não houve diferença estatisticamente significativa entre eles. Portanto, as condições escolhidas foram: pH 6, massa do catalisador 30,0 mg e volume de

H₂O₂ de 8,0 mL 3% v/v, priorizando o uso de menor quantidade de catalisador nos experimentos.

5.2.2. Descoloração do corante azul de metileno nas condições otimizadas

5.2.2.1. Descoloração do corante azul de metileno nas condições otimizadas usando a ferrita de cobalto como catalisador

As Figuras 29, 30 e 31 apresentam o monitoramento espectroscópico da descoloração do corante azul de metileno (AM) em reações foto Fenton heterogêneo utilizando como catalisador Fe₃O₄/Fe₂O₃ (Figuras 29a e 29b), CoFe₂O₄-R (Figuras 30a e 30b), e CoFe₂O₄- LIBs (Figuras 31a e 31b), respectivamente. As soluções analisadas continham: i) somente o corante AM, ii) o corante AM e H₂O₂, para verificar a influência somente do H₂O₂ na reação de Fenton, iii) o corante AM e o catalisador, para verificar se o catalisador adsorve o corante, iv) o corante AM, H₂O₂ e catalisador para verificar a eficiência da reação foto Fenton heterogêneo. Na sequência de espectro da Figura 29a, 30a e 31a, observa-se a degradação do grupo cromóforo da molécula do corante, o que permite a descoloração praticamente completa quando utilizado as CoFe₂O₄-R e CoFe₂O₄-LIBs (Figuras 30a e 31a) em 420 minutos em comprimento de onda característico de 664 nm.

Os efeitos de descoloração do corante somente com os catalisadores não são significativos, portanto, a adsorção do corante não foi observada nos tempos estudados. Na Figura 29a quando utilizado somente o corante com o catalisador da Fe₃O₄ observa-se um pequeno aumento da absorbância, isso pode estar associado a partículas que podem ter ficado em suspensão na solução ocasionando maior absorbância na leitura. O efeito do H₂O₂ foi significativo, pois ocorreu descoloração do corante em 420 minutos, devido à fotólise do H₂O₂ pela radiação UV que gera radicais hidroxilas, degradando a matéria orgânica [93]. Quando as ferritas são usadas na reação de foto Fenton heterogêneo, a eficiência de descoloração aumenta, conforme Figuras 29b, 30b e 31b, alcançando eficiência de 61,5%, 87,3% e 87,7%, respectivamente em 420 minutos. Os resultados apresentados demonstram também que não houve diferença significativa na eficiência de descoloração do corante azul de metileno quando se utiliza como catalisador CoFe₂O₄-R ou CoFe₂O₄-

LIBs. Sendo assim, o cobalto proveniente do MAC das LIBs exauridas entrou na rede da ferrita a partir da síntese de co-precipitação, como mostrado pelos resultados do ICP OES da Tabela 9, com isso a síntese da ferrita com material proveniente das LIBs é eficiente para ser aplicado como catalisador em reações foto Fenton heterogêneo na descoloração do corante azul de metileno.

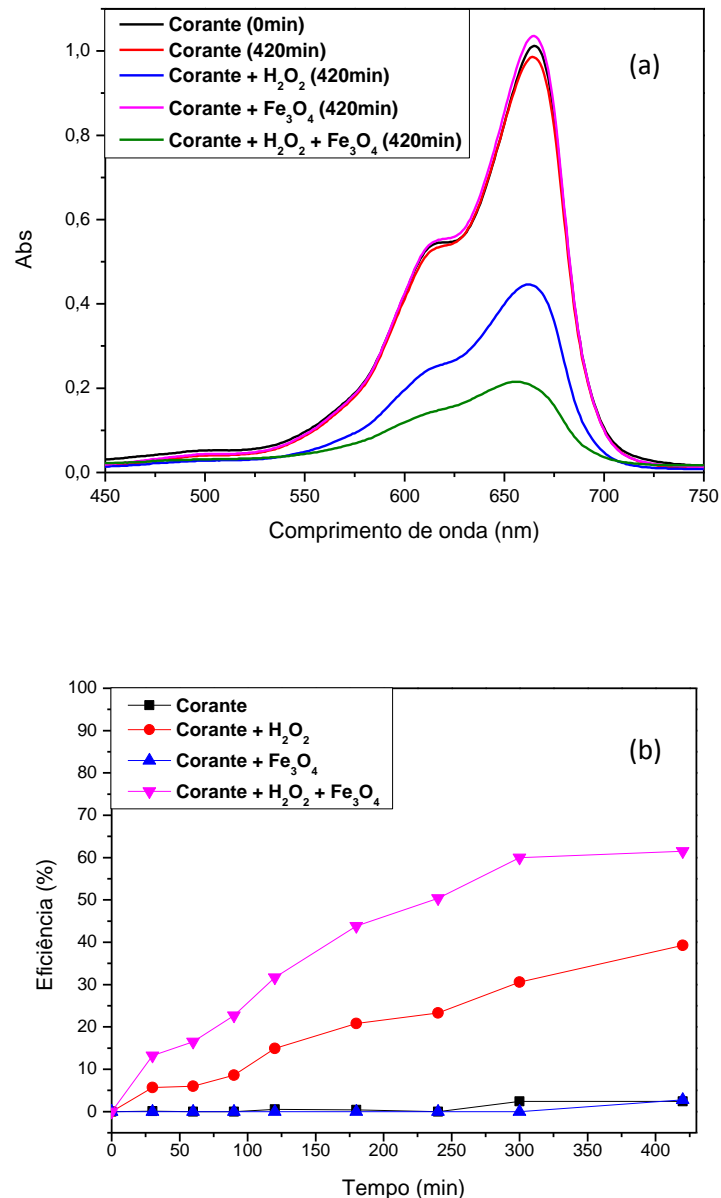


Figure 29: Gráfico da descoloração do corante azul de metileno, usando como catalisador a Fe₃O₄. Em (a) mostra o monitoramento espectroscópico da diminuição da banda em comprimento de onda de 664 nm e em (b) a eficiência da descoloração do corante em tempos pré-determinados.

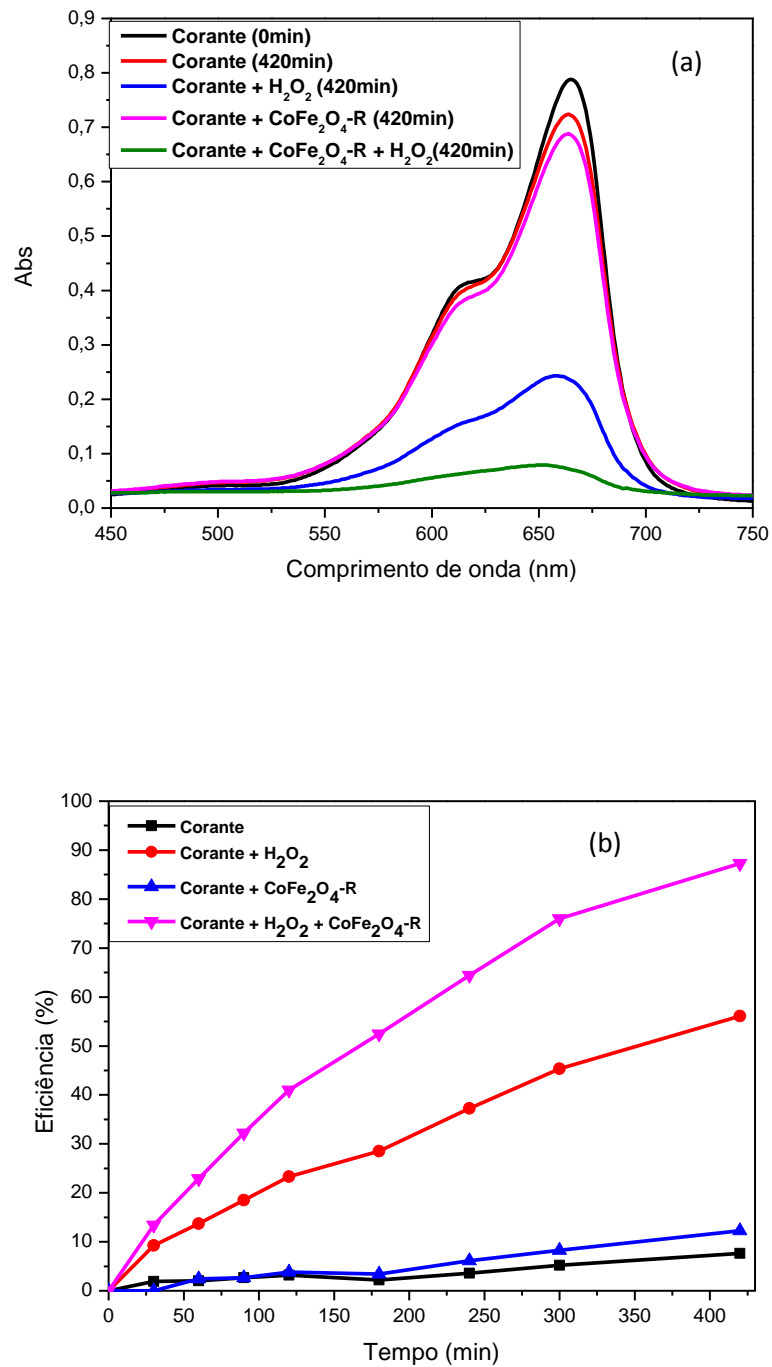


Figure 30: Gráfico da descoloração do corante azul de metileno, usando como catalisador a CoFe₂O₄-R. Em (a) mostra o monitoramento espectroscópico da diminuição da banda em comprimento de onda de 664 nm e em a eficiência da descoloração do corante em tempos pré-determinados.

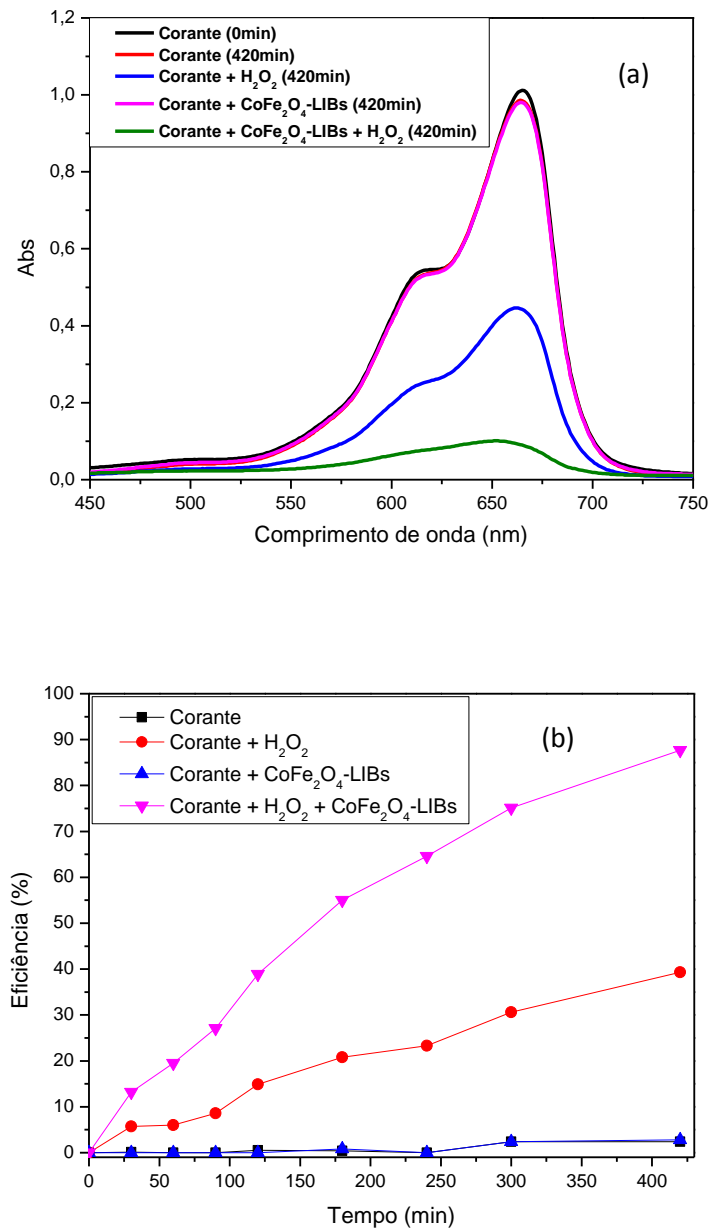


Figure 31: Gráfico da descoloração do corante azul de metileno, usando como catalisador a CoFe₂O₄-LIBs. Em (a) mostra o monitoramento espectroscópico da diminuição da banda em comprimento de onda de 664 nm e em (b) a eficiência da descoloração do corante em tempos pré-determinados.

Descoloração do azul de metileno em reações foto Fenton heterogêneo catalisada por ferritas dopadas com cobalto apresenta eficiência de descoloração mais elevadas quando comparadas com ferritas não dopadas, como visto melhor pela Figura 32. Isso pode ser atribuído à substituição do ferro presente nos sítios

octaédricos nas ferritas por cobalto que apresenta pares redox ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) [94]. Os sítios octaédrico nas ferritas são os principais responsáveis na atividade catalítica. As espécies superficiais oxidadas $\text{Co}^{3+}_{\text{sup}}$ podem ser reduzidas por Fe^{2+} estrutural, regenerando $\text{Co}^{2+}_{\text{sup}}$ que novamente podem ativar a magnetita. Estes processos são termodinamicamente favoráveis, pois ΔE° é positivo e ΔG° é negativo [94, 95], Equação 16.

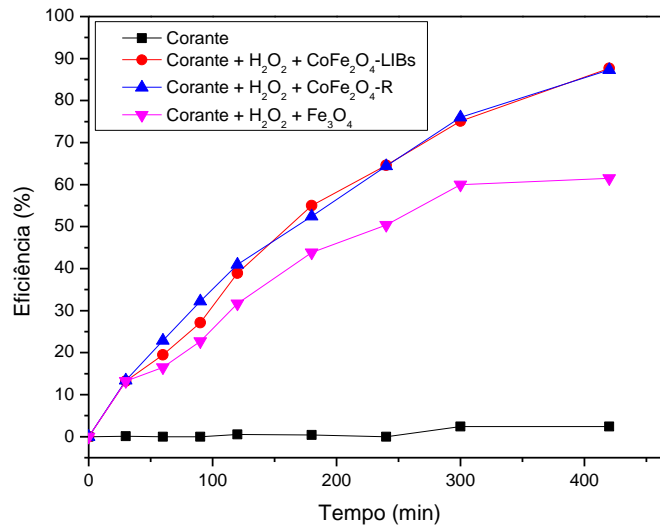


Figura 32: Gráfico de descoloração do corante azul de metileno.

Para o estudo da cinética da reação de descoloração do azul de metileno, a equação de primeira ordem foi a que apresentou melhor fator de correlação (R^2).

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (17),$$

Onde C_0 é a concentração inicial do azul de metileno, C é a concentração do corante num tempo t , e k é a constante de velocidade de primeira ordem.

Na Figura 33 representa-se $\ln[C_0/C]$ versus tempo de irradiação (*min*). As constantes de primeira ordem e os coeficientes de correlação para Fe_3O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LIBs}$, são respectivamente iguais a $0,00439 \text{ min}^{-1}$ e $0,991$; $0,00710$

min^{-1} e 0,986; $0,00439 \text{ min}^{-1}$ e 0,996. Considerando os erros experimentais, podemos verifica-se que a constante de velocidade independe do tipo de ferrita $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LIBs}$ utilizada como catalisador no processo foto Fenton heterogêneo. A etapa determinante da velocidade de reação é dependente da formação do radical hidroxila (OH^\bullet) conforme pode ser verificada na Equação 18:

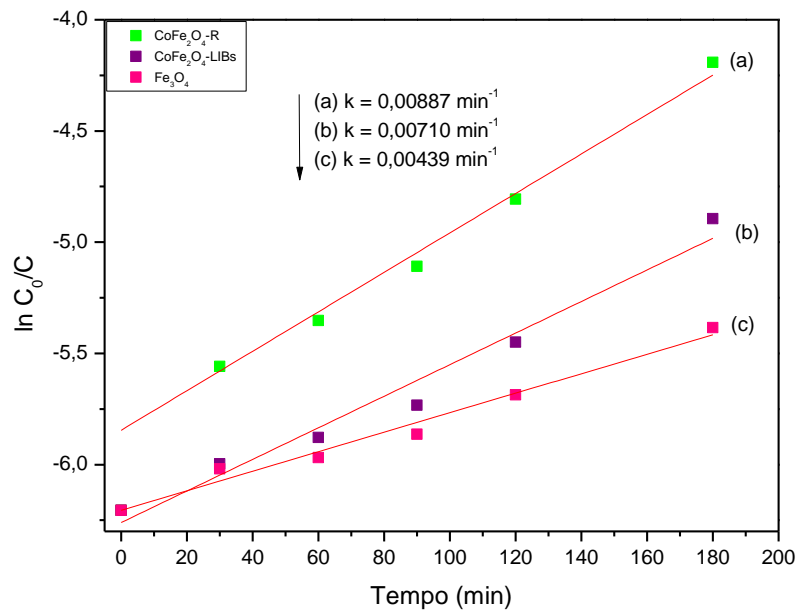
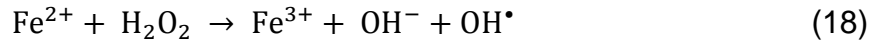


Figura 33: Estudo da cinética da reação de descoloração do azul de metileno catalisada por Fe_3O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LIBs}$.

5.2.2.2. Descoloração do corante azul de metileno nas condições otimizadas e usando a ferrita de zinco como catalisador.

As Figuras 34, 35 e 36 mostram a descoloração do corante azul de metileno (AM) em reações foto Fenton heterogêneo utilizando como catalisador a Fe_3O_4 (Figuras 34a e 34b), $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ (Figuras 35a e 35b), e $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ (Figuras 36a e 36b), respectivamente. Analisando as soluções de: corante AM, o corante AM e H_2O_2 , corante AM e o catalisador, corante AM, H_2O_2 e catalisador os espectros de degradação do grupo cromóforo do azul de metileno estão representados nas

Figuras 34a e 35a e 36a, obtendo uma descoloração praticamente completa quando usado a $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ (Figura 35a) em 240 minutos.

Os efeitos do corante com os catalisadores não são significativos, portanto a adsorção do corante não foi observado nos tempos estudados. O efeito do H_2O_2 foi significativo na reação, pois ocorreu a descoloração do corante em 35% após 240 minutos.

Pelas Figuras 34b, 35b e 36b pode-se observar a eficiência de descoloração do corante azul de metileno usando os catalisadores em reação de foto Fenton heterogêneo, alcançando eficiência de 45,9%, 92,2% e 37,0% para Fe_3O_4 , $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-A}$, respectivamente em 240 minutos. Comparando a eficiência de descoloração do corante quando usado a Fe_3O_4 e $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$, um melhor desempenho fotocatalítico foi observado pela substituição de zinco na rede das ferritas, o que pode ser visualizado melhor na Figura 37. A substituição do zinco em sítios tetraédricos estabiliza a ferrita, melhorando a atividade catalítica. Dessa forma o sítio octaédrico é composto pelo par redox Fe (III) e Fe (II), principais responsáveis pela reação catalítica de degradação dos poluentes orgânicos. Assim a oxidação de poluentes em reações foto Fenton heterogêneo catalisados por ZnFe_2O_4 é baseado na hipótese de que Fe (III) na superfície de ZnFe_2O_4 pode dar início a reações Fenton, produzindo radicais hidroxila (OH^\cdot), o qual possui um potencial de oxidação elevado, capaz de oxidar compostos orgânicos [48]. Quando irradiados com luz, elétrons passam da banda de valência para banda de condução, deixando buracos na banda de valência (h_{VB}), que pode oxidar moléculas poluentes. Na banda de condução, H_2O_2 pode sequestrar elétrons produzindo radicais OH^\cdot , oxidando os poluentes orgânicos. Esses efeitos combinados melhoram a degradação do azul de metileno, tendo como produto final, compostos não poluentes.

A ferrita dopada com zinco a partir do ânodo da pilha alcalina obteve uma eficiência de descoloração do corante muito inferior quando comparado com a ferrita dopada com zinco a partir de reagentes analíticos. A concentração de zinco que entrou na rede da $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ durante a síntese de co-precipitação ($26,0 \pm 1,0 \text{ mg.g}^{-1}$) é muito menor quando comparado com a $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ ($89,0 \pm 4,0 \text{ mg.g}^{-1}$) como mostrado nos resultados na Tabela 10. O aumento da quantidade de zinco e provoca diminuição da quantidade de ferro como mostrado na Tabela 10. Podemos verificar que quanto maior a quantidade de zinco na ferrita dopada menor é a eficiência de descoloração do azul de metileno. Isto ocorre porque o zinco ocupa

preferencialmente os sítios tetraédricos [53] que são menos ativos como catalisador do que os sítios octaédrico. Como consequência, diminui-se a quantidade de ferro nos sítios octaédricos, que atuam de forma eficiente como catalisador. Por isso, verificamos uma menor eficiência na descoloração do azul de metileno quando utiliza-se $ZnFe_2O_4$ -A como catalisador.

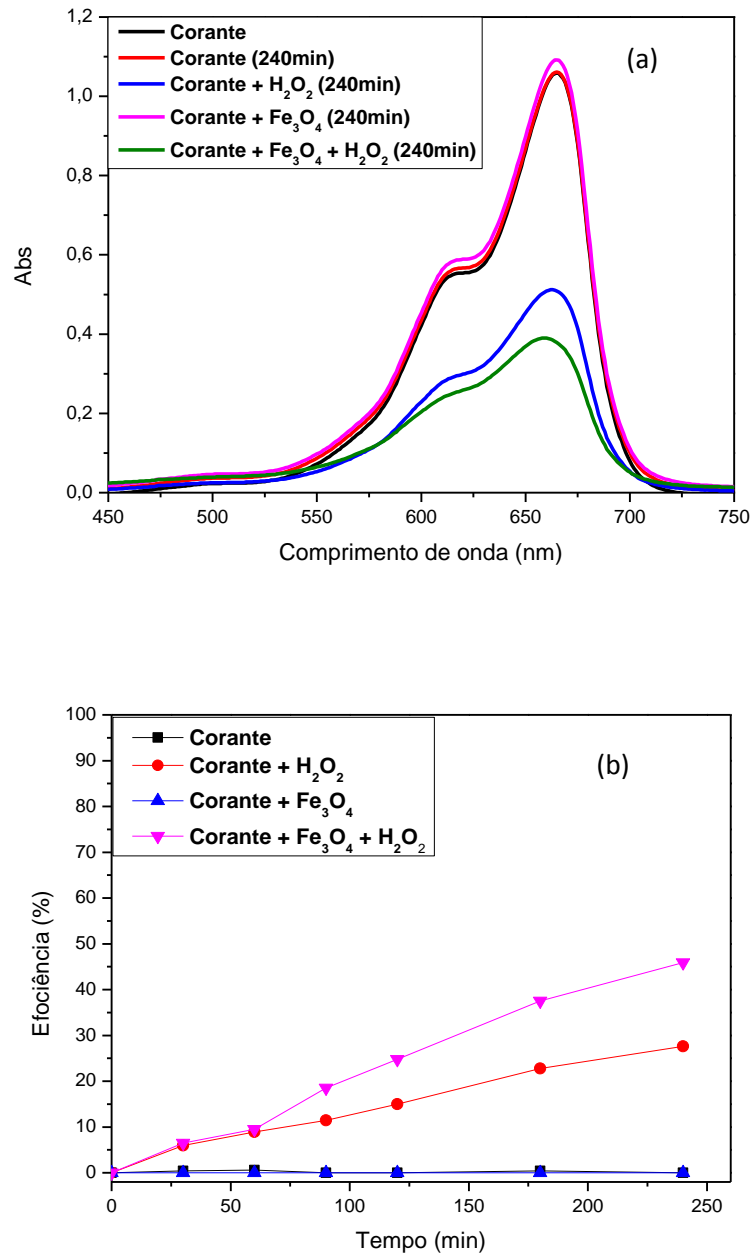


Figura 34: Gráfico da descoloração do corante azul de metileno, usando como catalisador a Fe_3O_4 . Em (a) mostra o monitoramento espectroscópico da diminuição da banda em comprimento de onda de 664 nm e em (b) a eficiência da descoloração do corante em tempos pré-determinados.

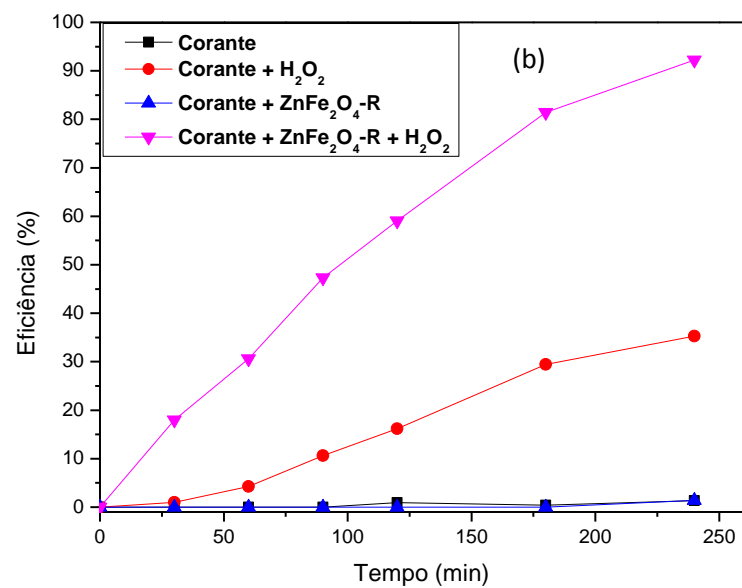
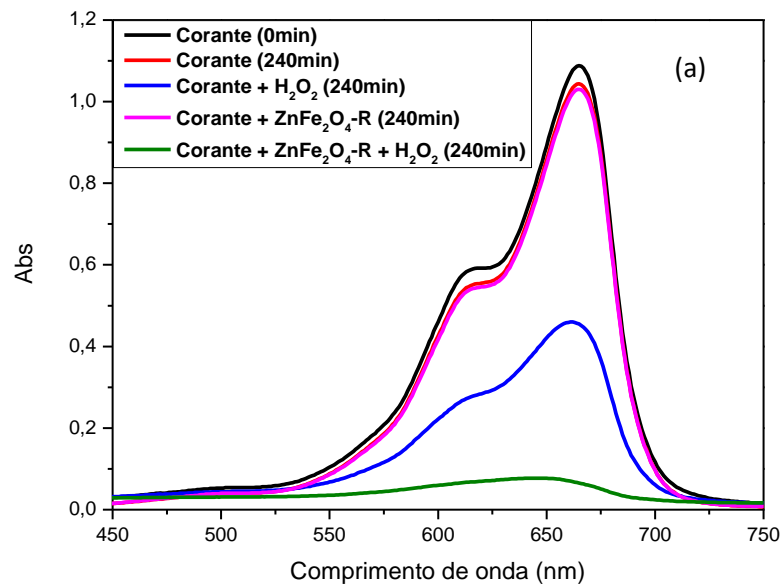


Figura 35: Gráfico da descoloração do corante azul de metileno, usando como catalisador a $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$. Em (a) mostra o monitoramento espectroscópico da diminuição da banda em comprimento de onda de 664 nm e em (b) a eficiência da descoloração do corante em tempos pré-determinados.

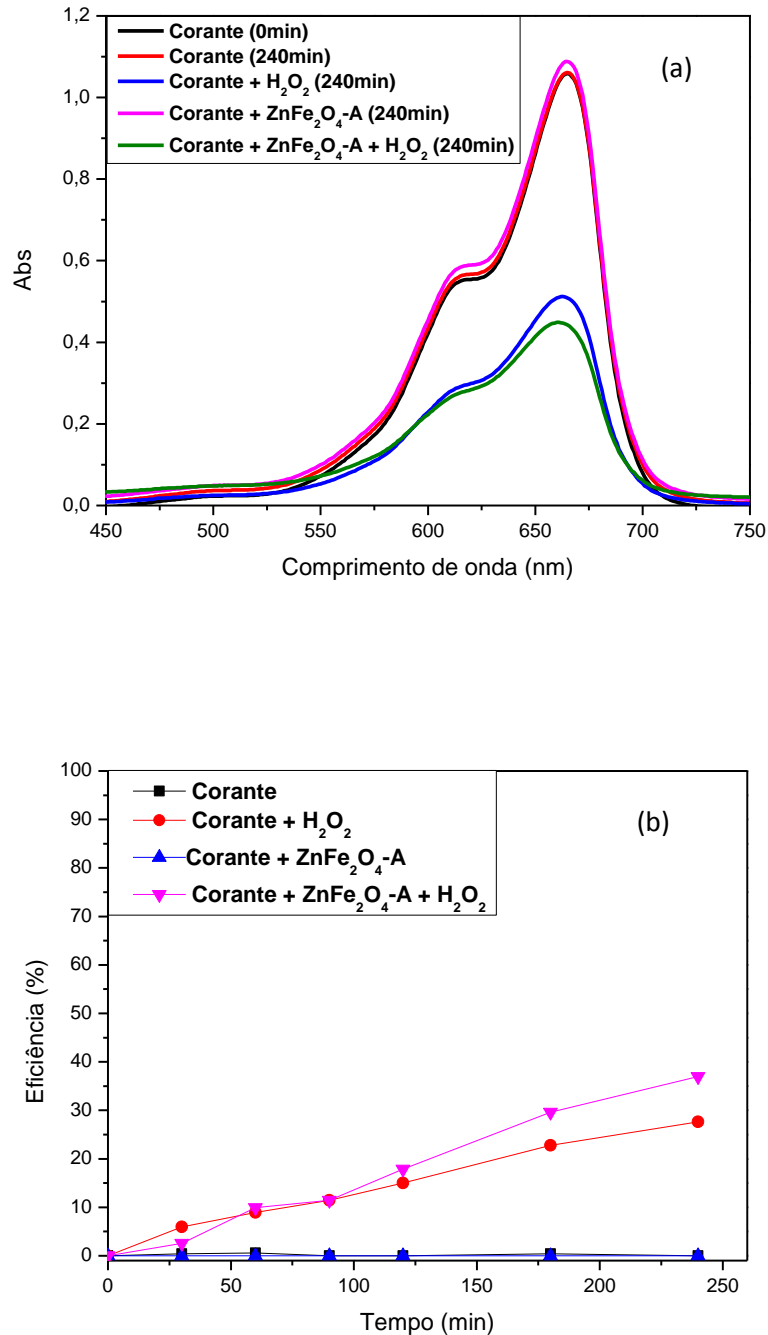


Figura 36: Gráfico da descoloração do corante azul de metileno, usando como catalisador a ZnFe₂O₄-A. Em (a) mostra o monitoramento espectroscópico da diminuição da banda em comprimento de onda de 664 nm e em (b) a eficiência da descoloração do corante em tempos pré-determinados.

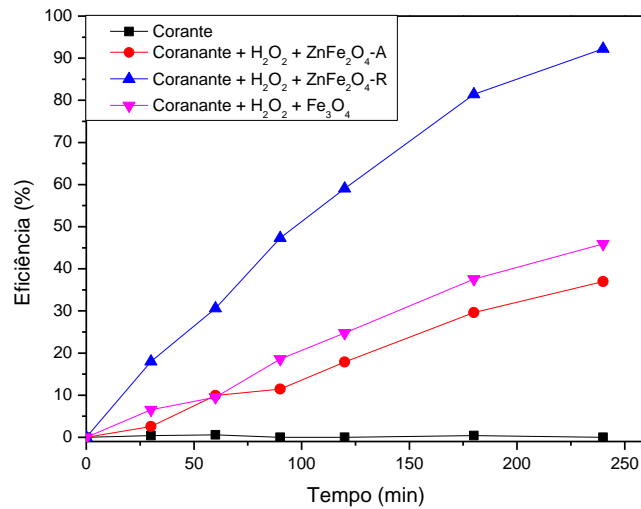


Figura 37: Gráfico de eficiência de descoloração do corante azul de metileno.

A Figura 38 representa o gráfico de cinética em termos de $\ln[C_0/C]$ versus tempo de irradiação (*min*). Assim como o estudo de cinética para as ferritas dopadas com cobalto, as ferritas dopadas com zinco apresentaram melhores fatores de correlação (R^2) quando é usada a equação de primeira ordem. A etapa determinante da velocidade de reação é dependente da formação do radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$). As constantes de primeira ordem e os coeficientes de correlação para Fe_3O_4 , $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-A}$, são respectivamente iguais a $0,0032 \text{ min}^{-1}$ e $0,986$; $0,0118 \text{ min}^{-1}$ e $0,987$; $0,0023 \text{ min}^{-1}$ e $0,983$.

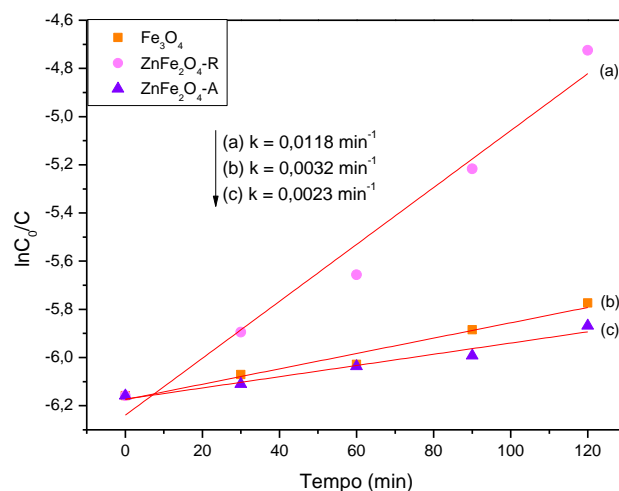


Figura 38: Estudo da cinética da reação de descoloração do azul de metileno catalisada por Fe_3O_4 , $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-A}$.

5.2.2.3. Análise por cromatografia de íons da solução de azul de metileno após a descoloração

A solução resultante da reação de descoloração do azul de metileno utilizando a $ZnFe_2O_4$ -R como catalisador foi analisada por cromatografia de íons. Obteve-se como ácidos orgânicos, como ácido fórmico com concentração de $186,6 \text{ mgL}^{-1}$ e ácido acético com concentração de $24,5 \text{ mg.L}^{-1}$ como produtos da descoloração da solução de azul de metileno. Figura 39 representa o cromatograma para solução resultante da reação de descoloração do azul de metileno utilizando a $ZnFe_2O_4$ -R como catalisador.

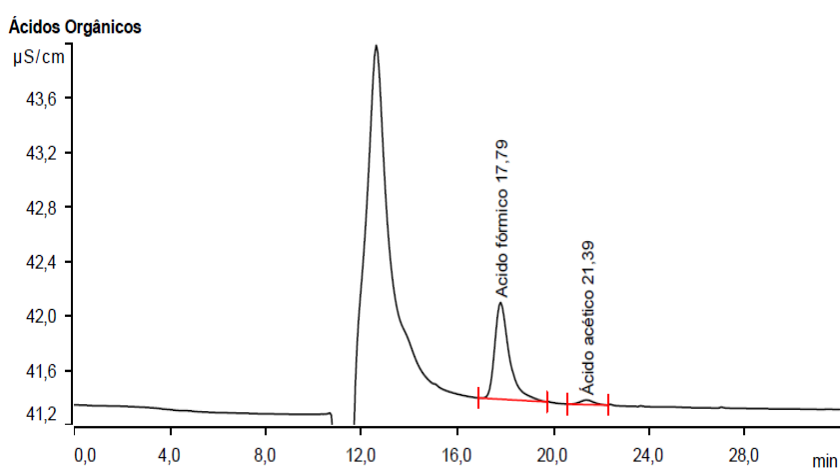


Figura 39: Cromatograma após a descoloração da solução do azul de metileno utilizando a $ZnFe_2O_4$ -R.

A formação de produtos finais como ácido fórmico e ácido acético confirma a eficiência do processo foto Fenton heterogêneo para a descoloração do corante azul de metileno, obtendo-se produtos finais menos agressivos ao meio ambiente sendo que estes podem ser decomposto em pequenas moléculas como dióxido de carbono e água. Um exemplo para degradação do corante azul de metileno foi descrito por Wen e colaboradores, 2009 [96], mostrado na Figura 40. Os intermediários gerados foram analisados por CG-MS. No estudo, os produtos finais foram detectados pela razão $m/z = 46$ e 94 , que corresponde as estruturas 1 e 2. O ataque do radical hidroxila frente à molécula orgânica ocorre no grupo funcional $C-S^+$ gerando a abertura do anel aromático central que contém os heteroátomos (N e S). Ao final da

reação os produtos formados foram o ácido fórmico, íon nitratos, íon amônio, entre outros.

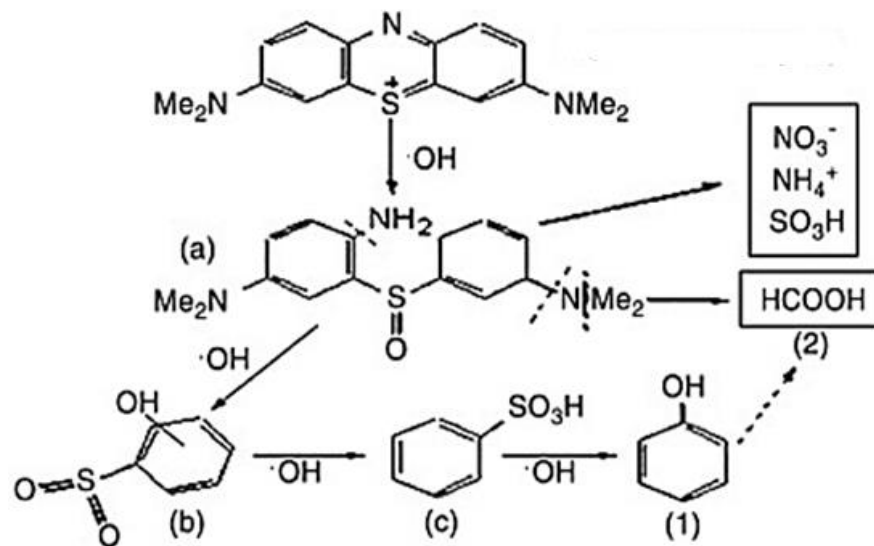


Figura 40: Processo proposto para decomposição do azul de metileno [96].

5.2.2.4. Análise por F AAS da solução de azul de metileno após a descoloração

A Resolução CONAMA número 430 de 2011 dispõe sobre os padrões de lançamento de efluentes. Segundo a mesma a concentração de ferro dissolvido e zinco total não deve ultrapassar 15 mg.L^{-1} e $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Sendo assim, os valores encontrados para as concentrações de ferro e zinco na solução após a catálise, mostrados na Tabela 12, estão de acordo com a Resolução.

A concentração máxima permitida para cobalto total segundo a Resolução CONAMA número 357 de 2005 é de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$. Os resultados encontrados para concentração de cobalto quando utilizado a CoFe_2O_4 -LIBs na reação, mostrado na Tabela 12, está de acordo com a Resolução. Já para CoFe_2O_4 -R está acima do permitido. Sendo assim, a utilização da ferrita dopada com cobalto a partir da bateria de íon Lítio mostra-se mais vantajosa para a aplicação como catalisador em reações foto Fenton heterogêneo quando comparada com a ferrita dopada com cobalto a partir de reagentes analíticos.

Tabela 12: Concentrações de Fe, Co e Zn nas soluções após catálise.

Amostras	Concentração de Ferro (mg.L ⁻¹)	Concentração de Cobalto (mg.L ⁻¹)	Concentração de Zinco (mg.L ⁻¹)
Fe ₃ O ₄	< LD	-	-
CoFe ₂ O ₄ -R	< LD	1,05 ± 0,001	-
CoFe ₂ O ₄ -LIBs	< LD	< LD	-
ZnFe ₂ O ₄ -R	< LD	-	0,2 ± 0,01
ZnFe ₂ O ₄ -A	0,7 ± 0,03	-	0,7 ± 0,05

*< LD = menor que o limite de detecção.

5.3. Caracterização das ferritas após a catálise.

A Figura 41 representa os difratogramas de Raios-X após a catálise para Fe₃O₄ (a), CoFe₂O₄-R (b) e ZnFe₂O₄-R (c), não se observou variação nos picos característicos, apenas um aumento no sinal quando comparado com as medidas de Raios-X antes da catálise. Sendo assim, as ferritas podem ser reaproveitadas ao final da reação em outros ciclos catalíticos.

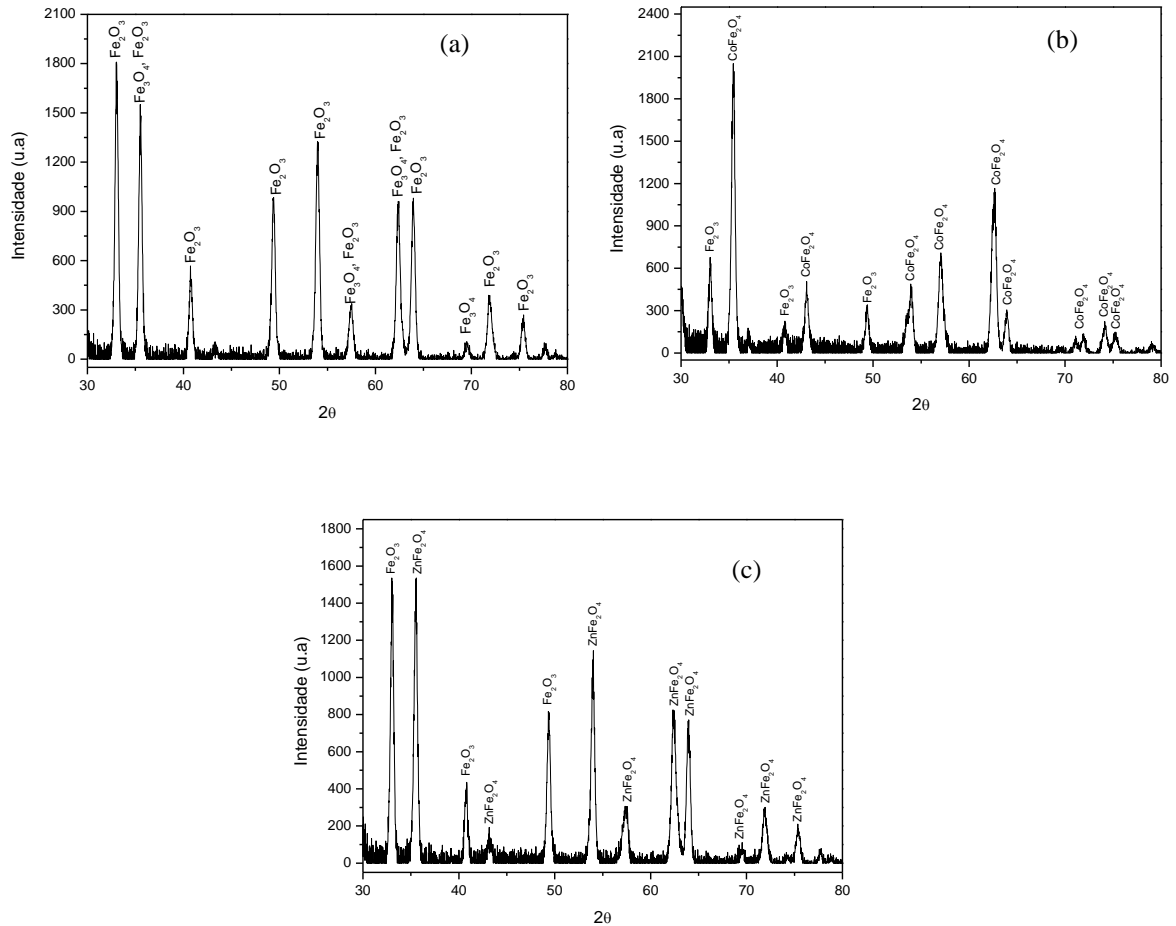


Figura 41: Difratoograma de Raios-X da Fe_3O_4 depois da catalise (a); $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ depois da catálise (b); $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ depois da catálise (c).

As análises de infravermelho antes e após a catálise estão representadas na Figura 42, em (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$, (c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LIBs}$, (d) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e (e) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-A}$. Pela dos espectros não observou variações nas bandas antes e após a catálise. Sendo assim, o azul de metileno não ficou adsorvido no catalisador após o término da reação, como mostrado nas bandas características do corante pela análise de infravermelho apresentado na Figura 43.

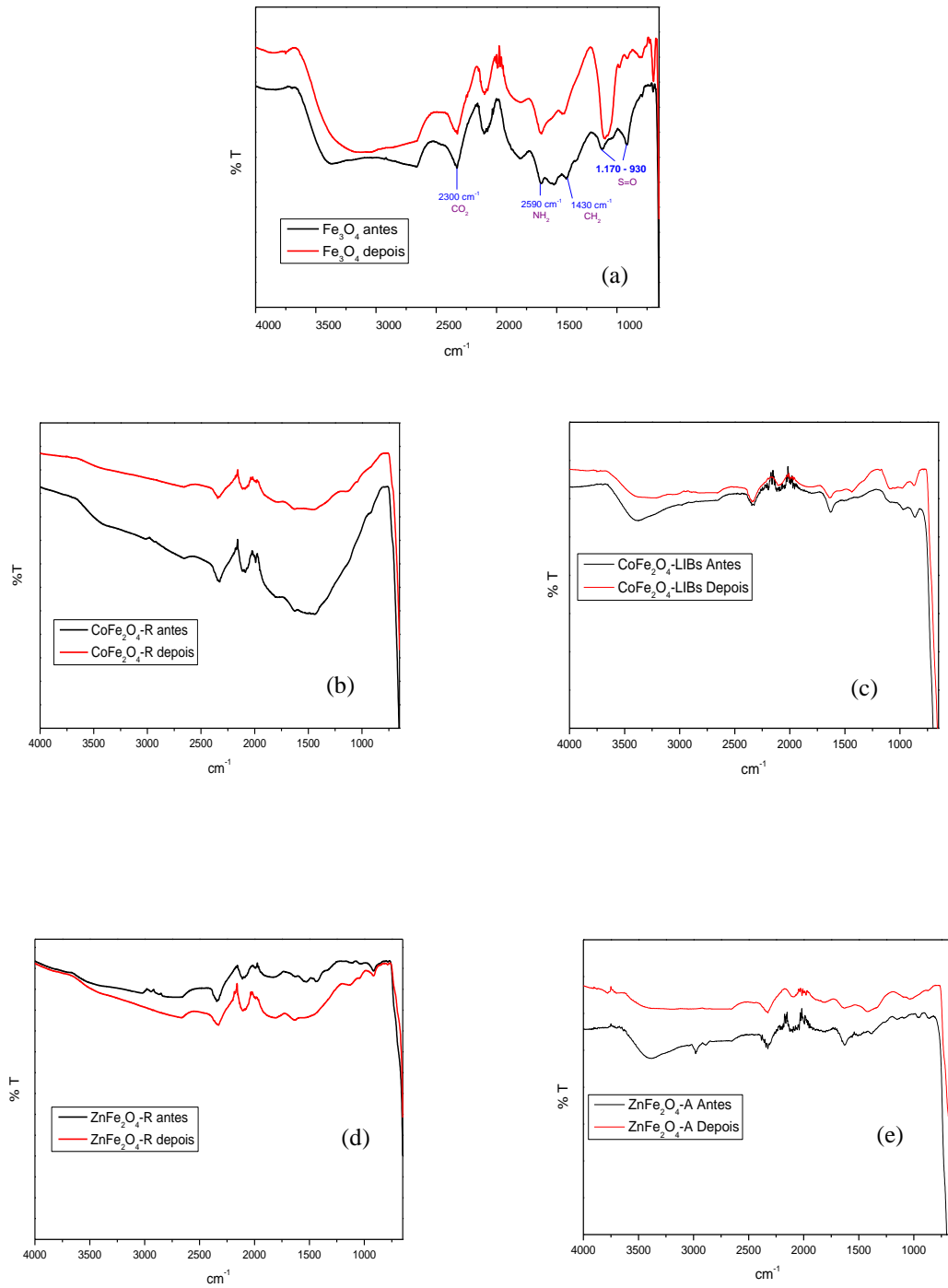


Figura 42: Espectro de infravermelho antes e depois da catálise: Fe_3O_4 (a), $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ (b), $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LIBs}$ (c), $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ (d) e $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ (e).

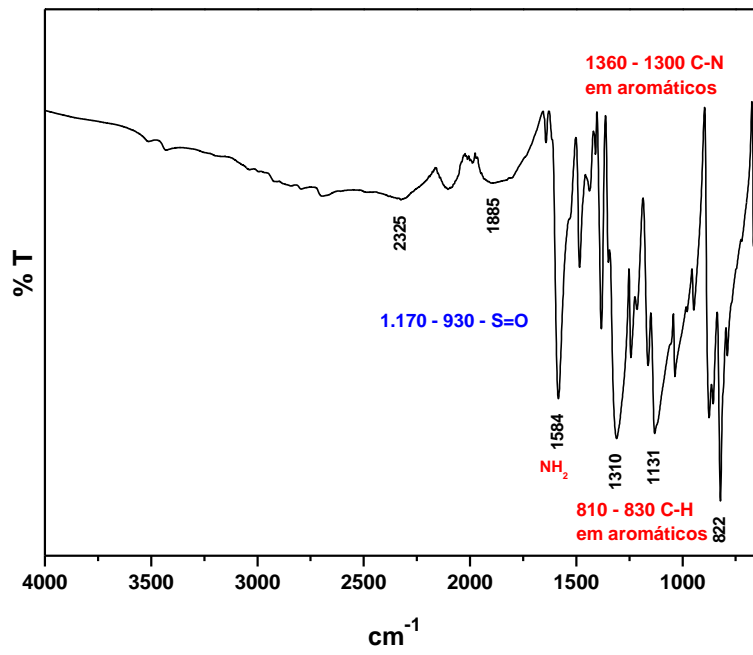


Figura 43: Espectro de infravermelho do azul de metileno.

6. CONCLUSÕES.

A síntese por co-precipitação foi viável e satisfatória para a obtenção das ferritas, o que pode ser confirmado pelas técnicas de caracterização e as análises química, obtendo concentração em mg.g^{-1} de cobalto na $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e na $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LIBs}$ iguais a $70,0 \pm 4,0$ e $65,0 \pm 2,0$, respectivamente, e zinco na $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ iguais a $26,0 \pm 1,0$ e $89,0 \pm 4,0$, respectivamente.

Pelo estudo do planejamento fatorial, a melhor condição para reação catalítica usando como catalisador CoFe_2O_4 foi pH 3,0, 30 mg de catalisador e 8 mL de H_2O_2 , obtendo a porcentagem de eficiência de degradação igual a 61,5%, 87,3% e 87,7% para Fe_3O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LIBs}$, respectivamente, após 420 minutos, demonstrando que a dopagem melhorou a eficiência das reações. A melhor condição experimental para ZnFe_2O_4 foi pH 6,0, 30 mg de catalisador e 8 mL de H_2O_2 , com eficiência de degradação no estudo de 45,9%, 92,2% e 37,0% para Fe_3O_4 , $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-A}$, respectivamente, após 240 minutos de reação. O aumento da concentração de zinco diminui a eficiência de descoloração da solução de azul de metileno.

Estudo de cinética mostraram que as reações são de primeira ordem, obtendo as constantes de velocidade sendo $0,00710 \text{ min}^{-1}$ e $0,986$, $0,00439 \text{ min}^{-1}$ e $0,996$, $0,0118 \text{ min}^{-1}$ e $0,987$, $0,0023 \text{ min}^{-1}$ e $0,983$ para $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LIBs}$, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-A}$, respectivamente.

Ao fim da reação, a análise por cromatografia de íons indicou a presença de compostos mais simples na solução, resultando em ácidos fórmicos e acéticos nas concentrações de $186,6 \text{ mg.L}^{-1}$ e $24,5 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Pelas análises de F AAS as concentrações de ferro e zinco nas soluções após catálise estão de acordo com a Resolução CONAMA 430/11, porém o cobalto quando utilizado a $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ como catalisador na reação apresentou um valor acima do permitido pela CONAMA 357/05. Os catalisadores ao final da reação não apresentaram mudanças nas estruturas, podendo ser reutilizados em outro ciclo catalítico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRADY, E. J.; RUSSEL, W. J. HOLUM, R. J. **Química: a matéria e suas transformações**. LTC, 2003.
- [2] RORIZ, E. R. R. **Reciclagem de pilhas: recuperação do manganês na forma do dióxido de manganês eletrolítico**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [3] **ANATEL - Agência Nacional de Telecomunicações** – disponível em: <http://www.anatel.gov.br/> Acesso em: Abril de 2015.
- [4] **MMA – Ministério do Meio Ambiente** – disponível em: <http://www.mma.gov.br/> Acesso em: Abril de 2015.
- [5] ZHU, S. G.; HE, W. Z.; LI, G. M.; XU, Z.; ZHANG, X. J.; HUANG, J. W. Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 22, n. 9, p. 2274-2281, 2012.
- [6] **UNU – Universidade das Nações Unidas** – disponível em: <http://unu.edu/> Acesso em: Abril de 2015.
- [7] BARBIERI, E. M. S. Caracterização microestrutural e eletroquímica de $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 e Cobalto metálico reciclados do cátodo de baterias de íons de lítio exauridas.
- [8] SONG, Y.; HUANG, Q.; NIU, Z.; MA, J.; XIN, B.; CHEN, S.; WANG, R. Preparation of Zn–Mn ferrite from spent Zn–Mn batteries using a novel multi-step process of bioleaching and co-precipitation and boiling reflux. **Hydrometallurgy**, v. 153, p. 66-73, 2015.
- [9] XI, G.; XU, H.; YAO, L. Study on preparation of NiCo ferrite using spent lithium-ion and nickel–metal hydride batteries. **Separation and Purification Technology**, v. 145, p. 50-55, 2015.
- [10] FREITAS, M. B. J. G, GARCIA, E. M. ; TARÔCO, H. A. ; MATENCIO, T. ; DOMINGUES, R. Z. ; DOS SANTOS, J. A. F.; Electrochemical recycling of cobalt from spent cathodes of lithium–ion batteries: its application as coating on SOFC interconnects. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, n. 11, p. 1373-1379, 2011.
- [11] YANG, L.; XI, G.; XI, Y. Recovery of Co, Mn, Ni, and Li from spent lithium ion batteries for the preparation of $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ cathode materials. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 11498-11503, 2015.

- [12] FREITAS, M. B. J. G.; GARCIA, E. M.; CELANTE, V. G. Electrochemical and structural characterization of cobalt recycled from cathodes of spent Li-ion batteries. **Journal of applied electrochemistry**, v. 39, n. 5, p. 601-607, 2009.
- [13] GOODENOUGH, J. B.; PARK, K. S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 4, p. 1167-1176, 2013.
- [14] SILVA, B. O.; CÂMARA, S. C.; AFONSO, J. C.; NEUMANN, R.; NETO, A. A série histórica da composição química de pilhas alcalinas e zinco-carbono fabricadas entre 1991 e 2009. **Quim. Nova**, v. 34, n. 5, p. 812-818, 2011.
- [15] DELL, R. M. Batteries: fifty years of materials development. **Solid State Ionics**, v. 134, n. 1, p. 139-158, 2000.
- [16] BALDISSERA, M. R.; SILVA, M. R.; SILVEIRA, C. A.; LIMA, R. M.; MAIA, S. A.; DA SILVA, M. R.; GIMENES, R. Synthesis and characterization of Zn and Mn ferrites from spent batteries. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 52-56, 2014.
- [17] YANG, L.; XI, G.; LOU, T.; WANG, X.; WANG, J.; HE, Y. Preparation and magnetic performance of $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$ by a sol-gel method using cathode materials of spent Li-ion batteries. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 1897-1902, 2016.
- [18] YAO, L.; XI, Y.; XI, G.; FENG, Y. Synthesis of cobalt ferrite with enhanced magnetostriction properties by the sol-gel-hydrothermal route using spent Li-ion battery. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 680, p. 73-79, 2016.
- [19] REEHUIS, M.; TOVAR, M.; TÖBBENS, D. M.; PATTISON, P.; HOSER, A.; LAKE, B. Competing Jahn-Teller distortions and ferrimagnetic ordering in the geometrically frustrated system $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$. **Physical Review B**, v. 91, n. 2, p. 024407, 2015.
- [20] XUE, L. C.; WU, L. Q.; LI, S. Q.; LI, Z. Z.; TANG, G. D.; QI, W. H.; GE, X. S.; DING, L. L. Study of electron transition energies between anions and cations in spinel ferrites using differential UV-vis absorption spectra. **Physica B: Condensed Matter**, v. 492, p. 61-64, 2016.
- [21] WU, J.; LI, N.; XU, J.; JIANG, Y.; YE, Z. G.; XIE, Z.; ZHENG, L. Partially inverse spinel ZnFe_2O_4 with high saturation magnetization synthesized via a molten salt route. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 20, p. 202505, 2011.
- [22] LELIS, M. F. F., FABRIS, J. D., MUSSEL, W. N., TAKEUCHI, A. Y. Preparation and characterization of Nickel-and cobalt-doped magnetites. **Mat. Res.** vol.6, n.2, pp. 145-150, 2003.

- [23] CULITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to magnetic materials. **Monographs on selected topics in solid state physics (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009)**, 1972.
- [24] GLOVER, T. G.; SABO, D.; VAUGHAN, L. A.; ROSSIN, J. A.; ZHANG, Z. J. Adsorption of sulfur dioxide by CoFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles and corresponding changes in magnetism. **Langmuir**, v. 28, n. 13, p. 5695-5702, 2012.
- [25] GLOVER, T. G.; COSTE, J. B.; SABO, D.; ZHANG, Z. J. Chemisorption of cyanogen chloride by spinel ferrite magnetic nanoparticles. **Langmuir**, v. 29, n. 18, p. 5500-5507, 2013.
- [26] VIGNESH, R. H.; SANKAR, K. V.; AMARESH, S.; LEE Y. S.; SELVAN, R. K. Synthesis and characterization of MnFe_2O_4 nanoparticles for impedometric ammonia gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 220, p. 50-58, 2015.
- [27] ŠUTKA, A.; GROSS, K. A. Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 222, p. 95-105, 2016.
- [28] PATIL, J. Y.; NADARGI, D. Y.; GURAV, J. L.; MULLA, I. S.; SURYAVANSHI, S. S. Synthesis of glycine combusted NiFe_2O_4 spinel ferrite: A highly versatile gas sensor. **Materials Letters**, v. 124, p. 144-147, 2014.
- [29] MAO, J.; HOU, X.; WANG, X.; HU, S.; XIANG, L. The cubic aggregated CoFe_2O_4 nanoparticle node material for lithium ion battery with good performance. **Materials Letters**, v. 161, p. 652-655, 2015.
- [30] SU, M.; HE, C.; SHARMA, V. K.; ASI, M. A.; XIA, D.; LI, X. Z.; DENG, H.; XIONG, Y. Mesoporous zinc ferrite: synthesis, characterization, and photocatalytic activity with H_2O_2 /visible light. **Journal of hazardous materials**, v. 211, p. 95-103, 2012.
- [31] XIA, S.; ZHANG, L.; PAN, G.; QIAN, P.; NI, Z. Photocatalytic degradation of methylene blue with a nanocomposite system: synthesis, photocatalysis and degradation pathways. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 7, p. 5345-5351, 2015.
- [32] ALHADLAQ, H. A.; AKHTAR, M. J.; AHAMED, M. Zinc ferrite nanoparticle-induced cytotoxicity and oxidative stress in different human cells. **Cell & bioscience**, v. 5, n. 1, p. 1, 2015.
- [33] PAŠUKONIENĖ, V.; MLYNSKA, A.; STEPONKIENĖ, S.; PODERYS, V.; MATULIONYTĖ, M.; KARABANOVAS, V.; STATKUTĖ, U.; PURVINIENĖ, R.; KRAŠKO, J. A.; JAGMINAS, A.; KURTINAITIENĖ, M.; STRIOGA, M.; ROTOMSKIS,

- R. Accumulation and biological effects of cobalt ferrite nanoparticles in human pancreatic and ovarian cancer cells. **Medicina**, v. 50, n. 4, p. 237-244, 2014.
- [34] REN, Y.; LI, N.; FENG, J.; LUAN, T.; WEN, Q.; LI, Z.; ZHANG, M. Adsorption of Pb (II) and Cu (II) from aqueous solution on magnetic porous ferrosinell $MnFe_2O_4$. **Journal of colloid and interface science**, v. 367, n. 1, p. 415-421, 2012.
- [35] PIROUZ, M. J.; BEYKI, M. H.; SHEMIRANI, F. Anhydride functionalised calcium ferrite nanoparticles: A new selective magnetic material for enrichment of lead ions from water and food samples. **Food chemistry**, v. 170, p. 131-137, 2015.
- [36] REDDY, D. H. K.; YUN, Y. S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification?. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 315, p. 90-111, 2016.
- [37] ALBUQUERQUE, A. S.; TOLENTINO, M. V.; ARDISSON, J. D.; MOURA, F. C.; MENDONÇA, R.; MACEDO, W. A. Nanostructured ferrites: structural analysis and catalytic activity. **Ceramics International**, v. 38, n. 3, p. 2225-2231, 2012.
- [38] YÁÑEZ, V. S.; SÁNCHEZ, A. M.; GÓMEZ, A. C.; MIRA, J.; SEÑARÍS, R. M. A.; CASTRO, G. S. A simple solvothermal synthesis of MFe_2O_4 (M= Mn, Co and Ni) nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 10, p. 2685-2690, 2009.
- [39] YANG, L.; XI, G.; LIU, J. MnZn ferrite synthesized by sol-gel auto-combustion and microwave digestion routes using spent alkaline batteries. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 3555-3560, 2015.
- [40] GATELYTĖ, A.; JASAITIS, D.; BEGANSKIENĖ, A.; KAREIVA, A. Sol-gel synthesis and characterization of selected transition metal nano-ferrites. **Materials Science**, v. 17, n. 3, p. 302-307, 2011.
- [41] GIMENES, R.; BALDISSERA, M. R.; SILVA, M. R. A.; SILVEIRA, C. A.; SOARES, D. A. W.; PERAZOLLI, L. A.; SILVA, M. R.; ZAGHETE, M. A. Structural and magnetic characterization of $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (x= 0.2; 0.35; 0.65; 0.8; 1.0) ferrites obtained by the citrate precursor method. **Ceramics International**, v. 38, n. 1, p. 741-746, 2012.
- [42] ZHANG, T.; HE, Y.; WANG, F.; LI, H.; DUAN, C.; WU, C. Surface analysis of cobalt-enriched crushed products of spent lithium-ion batteries by X-ray photoelectron spectroscopy. **Separation and Purification Technology**, v. 138, p. 21-27, 2014.

- [43] AMEER, S.; GUL, I. H.; MUJAHID, M. Ultra low permittivity/loss CoFe_2O_4 and CoFe_2O_4 -rGO nanohybrids by novel 1-hexanol assisted solvothermal process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 642, p. 78-82, 2015.
- [44] ZHANG, S.; JIAO, Q.; HU, J.; LI, J.; ZHAO, Y.; LI, H.; WU, Q. Vapor diffusion synthesis of rugby-shaped CoFe_2O_4 /graphene composites as absorbing materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 630, p. 195-201, 2015.
- [45] HUIXIA, F.; BAIYI, C.; DEYI, Z.; JIANQIANG, Z.; LIN, T. Preparation and characterization of the cobalt ferrite nano-particles by reverse coprecipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 356, p. 68-72, 2014.
- [46] JAGMINAS, A.; KURTINAITIENĖ, M.; MAŽEIKA, K. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles by co-precipitation at ambient and hydrothermal conditions. **chemija**, v. 24, n. 2, p. 103-110, 2013.
- [47] JIANG, R.; ZHU, H. Y.; LI, J. B.; FU, F. Q.; YAO, J.; JIANG, S. T.; ZENG, G. M. Fabrication of novel magnetically separable $\text{BiOBr}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ microspheres and its application in the efficient removal of dye from aqueous phase by an environment-friendly and economical approach. **Applied Surface Science**, v. 364, p. 604-612, 2016.
- [48] CARDOSO, LUCIA HELENA GUIMARÃES -**Nanopartículas Magnéticas de Ferritas Mistas de Cobalto e Zinco**. 2011. Tese (Doutorado em ciências dos materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.
- [49] ANDERSEN, H. L.; CHRISTENSEN, M. In situ powder X-ray diffraction study of magnetic CoFe_2O_4 nanocrystallite synthesis. **Nanoscale**, v. 7, n. 8, p. 3481-3490, 2015.
- [50] KHAN, M. A.; ALAM, M. M.; NAUSHAD, M.; ALOTHMAN, Z. A.; KUMAR, M.; AHAMAD, T. Sol-gel assisted synthesis of porous nano-crystalline CoFe_2O_4 composite and its application in the removal of brilliant blue-R from aqueous phase: An ecofriendly and economical approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 416-424, 2015.
- [51] REN, Y.; LIN, L.; MA, J.; YANG, J.; FENG, J.; FAN, Z. Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferrosin MFe_2O_4 (M= Co, Cu, Mn, and Zn) as heterogeneous catalysts in the water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 572-578, 2015.

- [52] SHARMA, R.; KUMAR, V.; BANSAL, S.; SINGHAL, S. Assortment of magnetic nanospinels for activation of distinct inorganic oxidants in photo-Fenton's process. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 402, p. 53-63, 2015.
- [53] BOUDJEMAA, A.; POPESCU, I.; JUZSAKOVA, T.; KEBIR, M.; HELAILI, N.; BACHARI, K.; MARCU, I. C. M-substituted (M= Co, Ni and Cu) zinc ferrite photocatalysts for hydrogen production by water photo-reduction. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2016.
- [54] LIU, H.; GUO, Y.; ZHANG, Y.; WU, F.; LIU, Y.; ZHANG D. Synthesis and properties of ZnFe₂O₄ replica with biological hierarchical structure. **Mater. Sci. Eng.**, v.178, p. 1057-1061, 2013.
- [55] NAN, C.; FAN, G.; FAN, J.; LI, F. Template-assisted route to porous zinc ferrite film with enhanced visible-light induced photocatalytic performance. **Mater. Lett.**, v. 106, p. 5-7, 2013.
- [56] JIA, Z.; REN, D.; LIANG, Y.; ZHU, R. A new strategy for the preparation of porous zinc ferrite nanorods with subsequently light-driven photocatalytic activity. **Mater. Lett.**, v. 65, p. 3116-3119, 2011.
- [57] GUO, X.; ZHU, H.; LI, Q. Visible-light-driven photocatalytic properties of ZnO/ZnFe₂O₄ core/shell nanocable arrays. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160, p. 408-414, 2014.
- [58] MAHMOODI, N. M. Zinc ferrite nanoparticle as a magnetic catalyst: synthesis and dye degradation. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 10, p. 4255-4260, 2013.
- [59] MANDAL, S.; NATARAJAN, S.; TAMILSELVI, A.; MAYADEVI, S. Photocatalytic and antimicrobial activities of zinc ferrite nanoparticles synthesized through soft chemical route: A magnetically recyclable catalyst for water/wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2706-2712, 2016.
- [60] LIMA, J. D.; SANSON, J. R. O surto de industrialização do setor têxtil a partir de 1880: Blumenau e Brasil. **Revista de História Econômica & Economia Regional Aplicada**, v. 3, n. 05, 2008.
- [61] **ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil**. Disponível em: <http://www.abit.org.br/> Acesso em: Agosto 2016.
- [62] DONADIA, J.F. - **Degradação de Efluentes Têxteis pelos Processos Foto Fenton e Redutivo, Utilizando-se Ferro Proveniente de Descarte de Atividade**

Mineradora. 2011. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Espírito Santo, Vitória.

[63] BANDALA, E. R.; PELÁEZ, M. A.; GARCÍA, L. A. J.; SALGADO, M. D. J.; MOELLER, G. Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 2, p. 169-176, 2008.

[64] FEI, P.; WANG, Q.; ZHONG, M.; SU, B. Preparation and adsorption properties of enhanced magnetic zinc ferrite-reduced graphene oxide nanocomposites via a facile one-pot solvothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 685, p. 411-417, 2016.

[65] HASSEMER, M. E. N. -**Oxidação Fotoquímica - UV/H₂O₂ - Para Degradação de Poluentes em Efluentes da Indústria Têxtil.** 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

[66] MANENTI, D. R.; SOARES, P. A.; SILVA, T. F.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA, Q. F. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. Performance evaluation of different solar advanced oxidation processes applied to the treatment of a real textile dyeing wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 2, p. 833-845, 2014.

[67] NAGEL, H. M. E.; CORAL, L. A.; LAPOLLI, F. R.; AMORIM, M. T. S. P. Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Quim. Nova**. v. 35, n. 5, p. 900-904, 2012.

[68] GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. Corantes têxteis. **Química Nova**. V. 23, n. 1, p. 71-75, 2000.

[69] NOGUEIRA, R. F. P. ; MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188, 2009.

[70] PUNZI, M.; NILSSON, F.; ANBALAGAN, A.; SVENSSON, B. M.; JÖNSSON, K.; MATTIASSON, B.; JONSTRUP, M. Combined anaerobic–ozonation process for treatment of textile wastewater: Removal of acute toxicity and mutagenicity. **Journal of hazardous materials**, v. 292, p. 52-60, 2015.

[71] AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Reduction of COD and color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p 1538–1543, 2009.

- [72] FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Decontamination of textile wastewater via TiO₂/activated carbon composite materials. **Adv Colloid Interface Sci**, v 159, p 130–143, 2010.
- [73] SYEDA, S. R.; FERDOUSI, S.A.; AHMMED, K. M. T. De-colorization of textile wastewater by adsorption in a fluidized bed of locally available activated carbon. **J Environ Sci Health Part A Toxic/Hazard Subst Environ Eng**, v 47, p 210–220, 2012.
- [74] FREITAS, T. K. F. S.; OLIVEIRA, V. M.; SOUZA, M. T. F.; GERALDINO, H. C. L.; ALMEIDA, V. C.; FÁVARO, S. L.; GARCIA, J. C. Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of industrial textile wastewater using okra (*A. esculentus*) mucilage as natural coagulant. **Industrial Crops and Products**, v 76, p 538–544, 2015.
- [75] HARRELKAS, F.; AZIZI, A.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A.; PONS, M. N. Treatment of textile dye effluents using coagulation–flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. **Desalination**, v. 235, n. 1, p. 330-339, 2009.
- [76] PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA, Q. F.R.; MÓDENES, A. N.; MANENTI, D. R.; OLIVEIRA, C. C.; GARCIA, J. C. Optimised photocatalytic degradation of a mixture of azo dyes using a TiO₂/H₂O₂/UV process. **Water Sci Technol**, v 65, p 1392–1398, 2012.
- [77] MONDAL, B.; SRIVASTAVA, V. C.; KUSHWAHA, J. P.; BHATNAGAR, R.; SINGH, S.; MALL, I. D. Parametric and multiple response optimization for the electrochemical treatment of textile printing dye-bath effluent. **Separation and Purification Technology**, v. 109, p. 135-143, 2013.
- [78] ELLOUZE. E.; TAHRI, N.; BEN, A. R. Enhancement of textile wastewater treatment process using nanofiltration. **Desalination**, v 286, p 16– 23, 2012.
- [79] LORENA, S.; MARTI, C.; ROBERTO, S. Comparative study between activated sludge versus membrane bioreactor for textile wastewater. **Desalination Water Treat**, v 35, p 101–109, 2011.
- [80] WANG, X. J.; XU, Q. K.; QI, L. Q. Advanced treatment of textile wastewater for reuse by ozonation-biological and membrane processes. **Eco-Dyeing Finish Green Chem**, v 441, p 578–583, 2012.

- [81] MARTINELLI, U. A.; PERON, A. P.; MARTINS, E. P.; SCHARF, M.; BUDAG, N.; BARCELLOS, I. O. Lodo Têxtil: um problema ou uma solução. **Química Têxtil**, v. 69, p. 16-23, 2002.
- [82] SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8336-8367, 2014.
- [83] BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of hazardous materials**, v. 275, p. 121-135, 2014.
- [84] RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F.; SILVA, A. M. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment international**, v. 75, p. 33-51, 2015.
- [85] ARAÚJO, F.V.F. - **Estudo do Processo Fenton Heterogêneo Utilizando Hematita (Fe₂O₃) como Catalisador na Descoloração de Soluções de Corante Reativo**. Tese (Doutorado em Ciências), pela Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- [86] JAUHAR, S.; SINGHAL, S. Substituted cobalt nano-ferrites, CoM_xFe_{2-x}O₄ (M= Cr³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺; 0.2 ≤ x ≤ 1.0) as heterogeneous catalysts for modified Fenton's reaction. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 11845-11855, 2014.
- [87] SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, n. 1, p. 1-16, 2011.
- [88] BOUAFIA, C. S.; OTURAN, N.; KHALAF, H.; OTURAN, M. A. Parametric study on the effect of the ratios [H₂O₂]/[Fe³⁺] and [H₂O₂]/[substrate] on the photo-Fenton degradation of cationic azo dye Basic Blue 41. **Journal of Environmental Science and Health Part A**, v. 45, n. 5, p. 622-629, 2010.
- [89] SERAFIM, J. A.; AFONSO, R.; LUCILHA, A. C.; OLIVEIRA, L. A.; ROGÉRIO, P.; SILVA, C.; SILVA, M. R.; SARTORI, E. R.; DALL'ANTONIA, L. H. Bismuth vanadate synthesized by solution combustion with different fuels: synthesis, characterization and study of photocatalytic activity, **Química Nova**, v. 37, p. 1158-1164, 2014.

- [90] POURAN, S. R.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions, **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24-35, 2014.
- [91] LI, L.; GE, J.; WU, F.; CHEN, R.; CHEN, S.; WU, B. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant, **Journal of Hazardous Materials**, v. 176(1), p. 288-293, 2010.
- [92] HOLZWARTH, U.; GIBSON, N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. **Nat. Nanotechnol**, v. 6(9), p. 534-534, 2011.
- [93] ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Color removal in reactive dye solutions by uv/H₂O₂ oxidation, **Quim. Nova**, v. 29, p. 11-14, 2006.
- [94] COSTA, R. C.; LELIS, M. F. F.; OLIVEIRA, L. C.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R.; SILVA, C. N.; LAGO, R. M. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe_{3-x}M_xO₄ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H₂O₂, **Catalysis Communications**, v. 4(10), p. 525-529, 2003.
- [95] COSTA, R. C. C.; LELIS, M. F. F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. V. A.; SILVA, C. N.; LAGO, R. M. Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe_{3-x}M_xO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions, **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, p. 171- 178, 2006.
- [96] WEN, C.; ZHU, Y. J.; KANBARA, T.; ZHU, H. Z.; XIAO, C. F. Effects of I and F codoped TiO₂ on the photocatalytic degradation of methylene blue. **Desalination**, v. 249, n. 2, p. 621-625, 2009.

