

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
MULTIFUNCIONAIS A PARTIR DA RECUPERAÇÃO DE
METAIS DE BATERIAS DE ÍON-Li E Zn–MnO₂**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MULTIFUNCTIONAL MATERIALS
FROM THE RECOVERY OF METALS FROM Li-ION AND Zn–MnO₂ BATTERIES**

Fernando Silva Betim

Tese de Doutorado em Química

Vitória

2023

Fernando Silva Betim

Tese 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 Doutor em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Elementos traço e Química Ambiental.

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

VITÓRIA
2023

Síntese e Caracterização de Materiais Multifuncionais a Partir da Recuperação de Metais de Baterias de Íon-Li E Zn-MnO₂

Fernando Silva Betim

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor(a) em Química.

Aprovada em 27/03/2023 por:

Prof.(a) Dr.(a) Marcos Benedito José Geraldo de Freitas¹
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador(a)

Prof.(a) Dr.(a) Eric Marsalha Garcia¹
Universidade Federal de São João del-Rei

Prof.(a) Dr.(a) Vitor Cezar Broetto Pegoretti¹
Instituto Federal do Espírito Santo

Prof.(a) Dr.(a) Marcos Antônio Ribeiro¹
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof.(a) Dr.(a) Maria de Fátima Fontes Lelis¹
Universidade Federal do Espírito Santo

¹ O documento será assinado eletronicamente em conformidade com as normas prescritas na Portaria Normativa PRPPG/ UFES nº 08/2021.





TESE FERNANDO BETIM

Data e Hora de Criação: 04/04/2023 às 09:30:52

Documentos que originaram esse envelope:

- ATA_APROVAÇÃO.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- ANEXO C_ASSINATURAS.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- REGISTRO DE JULGAMENTO DA TESE.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: cbfc008c16e4a028c436d20cc737ef87dca007886649f1b58fe231fe158d21a6

[SHA512]: 36ba7c44f35c57bbbea5aa2b5c5d3a9d227c3775ed28669fb1d14341f0376937e2c697ee53bfb3d9ba29321b700190b4e9f3ac3ca90b1d23baa7077123cbfd96

Lista de assinaturas solicitadas e associadas à esse envelope



ASSINADO - ERIC M GARCIA (ericmgmg@hotmail.com)

Data/Hora: 04/04/2023 - 10:28:50, IP: 152.255.101.120

[SHA256]: c7455abfb4285227fed9b41f686d9740a96879dc6d2ad8e14adf8035c2b1990c



ASSINADO - MARCOS A RIBEIRO (marcos.a.ribeiro@ufes.br)

Data/Hora: 04/04/2023 - 12:24:10, IP: 200.137.65.106

[SHA256]: a83976264cc7adc0c7b870952684574cc339bc8f16744f966c129a8cfab22958

Marcos A. Ribeiro



ASSINADO - Marcos Benedito Jose Geraldo De Freitas (marcos.freitas@ufes.br)

Data/Hora: 04/04/2023 - 09:48:48, IP: 200.137.65.106, Geolocalização: [-20.272146, -40.298641]

[SHA256]: d2c937a9fc0046f5a18759074654a799c88e7abe279c9636dab36b8b760170e4



ASSINADO - MARIA F F LELIS (mfflelis@yahoo.com.br)

Data/Hora: 04/04/2023 - 10:08:06, IP: 200.137.65.103, Geolocalização: [-20.2795, -40.3042]

[SHA256]: c19b7eeb722b9b88cc2e34c63ef465e28ced4e25656635d08e349ee136911f27



ASSINADO - VITOR C B PEGORETTI (pegoretti@gmail.com)

Data/Hora: 04/04/2023 - 09:50:47, IP: 200.137.75.113, Geolocalização: [-20.344909, -40.317865]

[SHA256]: 2e07d40102f7e622574ce6d96f15b1445f9a28bc9ce733cbff26e5c0841165f8

Histórico de eventos registrados neste envelope

- 04/04/2023 12:24:10 - Envelope finalizado por marcos.a.ribeiro@ufes.br, IP 200.137.65.106
- 04/04/2023 12:24:10 - Assinatura realizada por marcos.a.ribeiro@ufes.br, IP 200.137.65.106
- 04/04/2023 10:28:50 - Assinatura realizada por ericmgmg@hotmail.com, IP 152.255.101.120
- 04/04/2023 10:28:47 - Envelope visualizado por ericmgmg@hotmail.com, IP 152.255.101.120
- 04/04/2023 10:08:06 - Assinatura realizada por mfflelis@yahoo.com.br, IP 200.137.65.103
- 04/04/2023 09:50:47 - Assinatura realizada por pegoretti@gmail.com, IP 200.137.75.113
- 04/04/2023 09:50:28 - Envelope visualizado por pegoretti@gmail.com, IP 200.137.75.113
- 04/04/2023 09:48:48 - Assinatura realizada por marcos.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.106
- 04/04/2023 09:47:08 - Envelope registrado na Blockchain por marcos.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.106
- 04/04/2023 09:47:06 - Envelope encaminhado para assinaturas por marcos.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.106
- 04/04/2023 09:30:54 - Envelope criado por marcos.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.106

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

B562s Betim, Fernando Silva, 1991-
 Síntese e caracterização de materiais multifuncionais a partir da
 recuperação de metais de baterias de íon-Li e Zn-MnO₂ / Fernando
 Silva Betim. - 2023.
 162 f. : il.

 Orientador: Marcos Benedito José Geraldo de Freitas.
 Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do
 Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

 1. Metais - Reaproveitamento. 2. Química ambiental. 3.
 Catálise. 4. Eletroquímica. I. Freitas, Marcos Benedito José
 Geraldo de. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de
 Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

Dedico este trabalho a todos que contribuíram com o mesmo ao longo dos anos.

AGRADECIMENTOS

A jornada até esta tese de doutorado começou muito antes do início dele. Talvez ela tenha começado 14 anos atrás, quando iniciei a graduação em química. Talvez tenha começado ainda na infância, quando eu ainda não sabia que a curiosidade em desmontar um brinquedo para saber como ele funcionava iria ser a mesma que me levaria a um doutorado. O caminho foi árduo, com vários percalços, noites sem dormir, crises de ansiedade e sentimento de incapacidade. Este caminho também foi repleto de pessoas maravilhosas que contribuíram para que, após 5 anos, esta tese de doutorado fosse concluída.

Agradeço aos meus pais, Evilásio e Elineide, meus melhores amigos, os quais sempre batalharam, ajudaram, apoiaram e incentivaram para que eu pudesse alcançar meus objetivos.

À minha irmã, Luiza, pelo exemplo, apoio e carinho ao longo dos anos.

À Barbara, amiga, namorada e companheira, nos bons e maus momentos, pelo carinho, amor e, principalmente, paciência, ao longo desses anos.

Ao professor Marcos Benedito José Geraldo de Freitas, pela oportunidade concedida de cursar este doutorado.

Aos professores Marcos Antônio Ribeiro, Maria de Fátima Fontes Lelis, Eric Marsalha Garcia e Vitor Cezar Broetto Pegoretti, por comporem esta banca.

Aos demais professores ao longo dessa jornada, em especial a Lucicleide, Rogerinho, Thiago Maduro e Zé Luís, por ajudarem a despertar o interesse pelas ciências, e ao professor Elói, que através da parceira possibilitou que eu tivesse uma bolsa de doutorado para o desenvolvimento deste projeto.

Aos amigos, em ordem alfabética: Alan, Amanda, Ananda, Andressa, Ariadi, Ariel, Bárbara, Bruno, Carol, Dalvi, Dedel, Eclair, Edson, Fernanda (*in memoriam*),

Giordano, Gustavo, Guto, Ian, Jean, Jenifer, J  sley, Jéssica, Júlia Aragon, Júlia Leite, Layla, Luciana, Luisa Coser, Leonnam, Luma, Maria de Lourdes, Mayara Lobo, Mayara Modenesi, Nathália, Ramon, Rafael, Renan, Rohne, Samara Banhos, Tainara Guerra, Tainara Ramos, Taís, Thalles, Ver  nica, Vitor e Zeca.

Aos colegas de Veneciano, CEFET-ES, Independente, Pensionatos e afins.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordena  o de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de doutorado e taxa de bancada (processo n  . 158782/2019-4).

   Vale, que através do edital do Programa Doutorado Acadêmico para Inova  o – DAI – 01/2019, proporcionou a bolsa de doutorado juntamente ao CNPq.

Ao Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica, ao Laboratório de águas, e ao Laboratório de Físico-Química, pela estrutura para o desenvolvimento deste trabalho. Em especial, Edson, Vitor e Guto, que muito me ajudaram ao longo de toda essa tese, Luma e Barbara, pela ajuda nos experimentos de fotoc  t  lise, Ci  a, pelas medidas eletroquímicas, Fabrício, pela ajuda nos experimentos de degrada  o de PET, e Ver  nica e Maria de Lourdes, por terem sido meu apoio nesses últimos anos.

Ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP) pela realiza  o das análises de TG (termo de Coopera  o nos. 5900.0112399.19.9), espectroscopia FTIR e Raman (termo de Coopera  o nos. 0050.0022844.06.4), e DRX (termo de coopera  o projeto CT-Infra 01/2007-FINEP Referência 0202/08).

Ao Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC), em especial ao Daniel, pela realiza  o das análises de TG.

Ao Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (Luccar), em especial ao Flávio e ao Tadeu, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

Ao Laboratório de Fisiologia Molecular do Exercício Físico - CCS/UFES, coordenado pelo prof. Dr. Valerio G. Barauna, pelas análises por FTIR.

Ao Laboratório de Engenharia Química 01, CCAE/Ufes *campus* Alegre, e em especial ao Lucas, pelas análises de BET.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQUI) da Ufes, em especial ao Alex, sempre tão solícito e amigo dos alunos.

À Universidade Federal do Espírito Santo (Ufes) por ter sido minha segunda casa nos últimos 14 anos, fornecendo de maneira gratuita, educação de qualidade que me permitiu cursar e concluir um bacharelado, uma licenciatura, um mestrado e um doutorado em química. Viva o ensino público! Viva a ciência!

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (Ifes), minha nova velha casa, por toda a paciência na reta final de desenvolvimento deste trabalho.

A todos que não foram nominalmente citados, mas que contribuíram de uma forma ou de outra, ao longo desses 32 anos de caminhada.

Eu tenho uma porção de coisas grandes pra conquistar
E eu não posso ficar aí parado
(Raul Seixas)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do funcionamento de baterias de íon-lítio. Durante o processo de carga, os íons de lítio são extraídos do cátodo e inseridos no ânodo, e a reação inversa ocorre durante o processo de descarga.	30
Figura 2 – Composição típica de pilhas alcalinas de Zn–MnO ₂	31
Figura 3 – Representação do processo de fotocatálise utilizando um semicondutor.	47
Figura 4 – Difratoograma de raios X do catodo de bateria de íon-lítio.	68
Figura 5 – Difratoograma de raios X do catodo de pilha alcalina de Zn–MnO ₂	69
Figura 6 – Difratoograma de raios X do anodo de bateria de íon-lítio.	70
Figura 7 – Difratoograma de raios X do anodo de pilha alcalina de Zn–MnO ₂	71
Figura 8 – Difratoograma de raios X do precursor de oxalato Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon-lítio.	76
Figura 9 – Difratoograma de raios X do precursor de oxalato Mn–Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon lítio e do catodo de pilha alcalina de Zn–MnO ₂	77
Figura 10 – Difratoograma de raios X do precursor de oxalato Zn–Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon-lítio e do anodo de pilha alcalina de Zn–MnO ₂	78
Figura 11 – Difratoograma de raios X do precursor de oxalato Cu–Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon-lítio e do anodo de bateria de íon-lítio. ..	78
Figura 12 – Espectro de FTIR do precursor oxalato Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon-lítio.	80
Figura 13 – Espectro de FTIR do precursor oxalato Mn–Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon lítio e do catodo de pilha alcalina de Zn–MnO ₂	80
Figura 14 – Espectro de FTIR do precursor oxalato Zn–Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon-lítio e do anodo de pilha alcalina de Zn–MnO ₂	81
Figura 15 – Espectro de FTIR do precursor oxalato Cu–Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon-lítio e do anodo de bateria de íon-lítio.	81

Figura 16 – Estrutura do polímero de coordenação linear formado nos precursores de oxalato.....	82
Figura 17 – Espectro Raman do precursor oxalato Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon-lítio.	83
Figura 18 – Espectro Raman do precursor oxalato Mn–Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon lítio e do catodo de pilha alcalina de Zn–MnO ₂	84
Figura 19 – Espectro Raman do precursor oxalato Zn–Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon-lítio e do anodo de pilha alcalina de Zn–MnO ₂	84
Figura 20 – Espectro Raman do precursor oxalato Cu–Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon-lítio e do anodo de bateria de íon-lítio.	85
Figura 21 – Curva termogravimétrica (em azul) do precursor oxalato Co em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 50 mL min ⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ . Em vermelho, derivada da curva termogravimétrica (DTG).	86
Figura 22 – Curva termogravimétrica (em azul) do precursor oxalato Mn–Co em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 50 mL min ⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ . Em vermelho, derivada da curva termogravimétrica (DTG).	87
Figura 23 – Curva termogravimétrica (em azul) do precursor oxalato Zn–Co em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 50 mL min ⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ . Em vermelho, derivada da curva termogravimétrica (DTG).	87
Figura 24 – Curva termogravimétrica (em azul) do precursor oxalato Cu–Co em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 50 mL min ⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ . Em vermelho, derivada da curva termogravimétrica (DTG).	88
Figura 25 – Micrografias eletrônicas de varredura do oxalato Co, em magnificações de x500 e x4000.	89
Figura 26 – Micrografias eletrônicas de transmissão do oxalato Co, em diferentes magnificações.	90
Figura 27 – Micrografias eletrônicas de varredura do oxalato Mn–Co, em magnificações de x500 e x4000.	90
Figura 28 – Micrografias eletrônicas de transmissão do oxalato Mn–Co, em diferentes magnificações.	91

Figura 29 – Micrografias eletrônicas de varredura do oxalato Zn–Co, em magnificações de x1000 e x10000.....	92
Figura 30 – Espectro EDS e mapeamento elementar do oxalato Zn–Co.....	93
Figura 31 – Micrografias eletrônicas de transmissão do oxalato Zn–Co em diferentes magnificações.	94
Figura 32 – Micrografias eletrônicas de varredura do oxalato Cu–Co, em magnificações de x500 e x1500.....	94
Figura 33 – Micrografias eletrônicas de transmissão do oxalato Cu–Co em diferentes magnificações.	95
Figura 34 – Difratoograma de raios X do precursor de citrato de cobre.....	96
Figura 35 – Espectro de FTIR do precursor de citrato de cobre.....	97
Figura 36 – Curva termogravimétrica (em azul) do precursor citrato Cu em atmosfera de argônio, com fluxo de 50 mL min ⁻¹ e taxa de aquecimento de 10°C·min ⁻¹ . Em vermelho, derivada da curva termogravimétrica (DTG).....	98
Figura 37 – Micrografias eletrônicas de varredura do precursor de citrato de cobre, em magnificações de x100, x500, x1500 e x5000.....	99
Figura 38 – Micrografias eletrônicas de transmissão do precursor de citrato de cobre em diferentes magnificações.....	99
Figura 39 – Difratoograma de raios X do óxido Co.....	102
Figura 40 – Difratoograma de raios X do óxido Mn–Co.....	103
Figura 41 – Difratoograma de raios X do óxido Zn–Co.	103
Figura 42 – Difratoograma de raios X do óxido Cu–Co.....	104
Figura 43 – (a), (c), (e) Isotermas de adsorção (em azul) e dessorção (em vermelho) de N ₂ a 77 K para os óxidos Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co; (b), (d), (f) distribuições do diâmetro médio de poros obtidos para os óxidos Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co.....	106
Figura 44 – Micrografias eletrônicas de varredura do óxido Co, em magnificações de x1000 e x10000.....	107
Figura 45 – Micrografias eletrônicas de transmissão do óxido Co, em diferentes magnificações.	108
Figura 46 – Micrografias eletrônicas de varredura do óxido Mn–Co, em magnificações de x500 e x4000.....	109
Figura 47 – Micrografias eletrônicas de transmissão do óxido Mn–Co, em diferentes magnificações.	109

Figura 48 – Micrografias eletrônicas de varredura do óxido Zn–Co, em magnificações de x1000 e x10000.....	110
Figura 49 – Espectro EDS e mapeamento elementar do óxido Zn–Co.....	111
Figura 50 – Micrografias eletrônicas de transmissão do óxido Zn–Co, em magnificações.....	112
Figura 51 – Micrografias eletrônicas de varredura do óxido Cu–Co, em magnificações de x500 e x5000.....	112
Figura 52 – Micrografias eletrônicas de transmissão do óxido Cu–Co em diferentes magnificações.....	113
Figura 53 – Difratoograma de raios X do óxido Cu.....	114
Figura 54 – Micrografias eletrônicas de varredura do óxido de cobre, em magnificações de x100, x500, x1500 e x5000.....	115
Figura 55 – Micrografias eletrônicas de transmissão do óxido de cobre em diferentes magnificações.....	115
Figura 56 – Difratoograma de raios X do óxido Zn–80.....	116
Figura 57 – Difratoograma de raios X do óxido Zn–450.....	117
Figura 58 – Difratoograma de raios X do óxido Zn–700.....	117
Figura 59 – (a), (c), (e) Isotermas de adsorção (em azul) e dessorção (em vermelho) de N ₂ a 77 K para os óxidos Zn–80, Zn–450 e Zn–700; (b), (d), (f) distribuições do diâmetro médio de poros obtidos para os óxidos Zn–80, Zn–450 e Zn–700.....	119
Figura 60 – Micrografias eletrônicas de varredura do óxido Zn–80, em magnificações de x500 e x10000.....	120
Figura 61 – Micrografias eletrônicas de transmissão do óxido de zinco Zn–80 em diferentes magnificações.....	121
Figura 62 – Micrografias eletrônicas de varredura do óxido Zn–450, em magnificações de x1000 e x10000.....	122
Figura 63 – Micrografias eletrônicas de transmissão do óxido Zn–450 em diferentes magnificações.....	122
Figura 64 – Micrografias eletrônicas de varredura do óxido Zn–700, em magnificações de x1000 e x10000.....	123
Figura 65 – Micrografias eletrônicas de transmissão do óxido Zn–700 em diferentes magnificações.....	123

Figura 66 – Eficiência de descoloração do corante azul de metileno num processo tipo foto-Fenton, utilizando os óxidos Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co como catalisadores.	124
Figura 67 – Gráfico cinético de pseudo-segunda ordem da descoloração do corante azul de metileno num processo tipo foto-Fenton, utilizando os óxidos Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co como catalisadores.	126
Figura 68 – Voltamogramas cíclicos do CuO suportado no eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de varredura (10 a 300 mV s ⁻¹).	129
Figura 69 – Relação entre a corrente e a velocidade de varredura para o óxido Cu.	130
Figura 70 – Capacitâncias específica e eficiência de carga/descarga obtidos para o óxido Cu, em função da velocidade de varredura aplicada.	131
Figura 71 – Perfil das curvas de carga e descarga galvanostáticos nos 10 primeiros e 10 últimos ciclos para o óxido Cu.	132
Figura 72 – Capacitâncias específica e eficiência coulômbica obtidos para o óxido Cu, a cada 25 ciclos de carga e descarga galvanostáticos.	133
Figura 73 – Voltamogramas cíclicos do óxido Cu–Co suportado no eletrodo de níquel em diferentes velocidades de varredura (5 a 150 mV s ⁻¹).	134
Figura 74 – Capacitâncias específica e eficiência de carga/descarga obtidos para o óxido Cu–Co, em função da velocidade de varredura aplicada.	135
Figura 75 – Relação entre a corrente e a velocidade de varredura para o óxido Cu–Co.	135
Figura 76 – Voltamogramas cíclicos do óxido Cu–Co suportado no eletrodo de níquel a 20 mV s ⁻¹ (a cada 50 ciclos, total de 500 ciclos).	136
Figura 77 – Capacitância específica e eficiência de carga/descarga obtidos para o óxido Cu–Co (a cada 50 ciclos, total de 500 ciclos).	138
Figura 78 – Mecanismo da degradação de PET por glicólise utilizando ZnO como catalisador.	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de pilhas e baterias primárias e secundárias.	25
Tabela 2 – Cotação dos principais metais que compõe as baterias deste projeto	35
Tabela 3 – Tecnologias industriais de reciclagem de baterias de íon-lítio no mundo.	36
Tabela 4 – Tecnologias industriais de reciclagem de baterias de pilhas alcalinas de Zn–MnO ₂ no mundo.	42
Tabela 5 – Comprimentos de onda utilizados para os elementos analisados por ICP OES.	64
Tabela 6 - Condições instrumentais das análises realizadas por ICP OES.	65
Tabela 7 – Composição química (% m/m) do catodo e anodo de bateria de íon-lítio e do catodo e do anodo de pilha alcalina.	67
Tabela 8 – Concentrações (g L ⁻¹) dos metais presentes no catodo de bateria de íon- lítio, no catodo de pilha alcalina de Zn–MnO ₂ , e no anodo de pilha alcalina de Zn– MnO ₂ lixiviados com ácido cítrico, e no anodo de bateria de íon-Li lixiviado com ácido acético.	72
Tabela 9 – Composição química (% m/m e mmol g ⁻¹) dos metais presentes no oxalato Co analisado por ICP OES.	73
Tabela 10 – Composição química (% m/m e mmol g ⁻¹) dos metais presentes no oxalato Mn–Co analisado por ICP OES.	73
Tabela 11 – Composição química (% m/m e mmol g ⁻¹) dos metais presentes no oxalato Zn–Co analisado por ICP OES.	74
Tabela 12 – Composição química (% m/m e mmol g ⁻¹) dos metais presentes no oxalato Cu–Co analisado por ICP OES.	74
Tabela 13 – Bandas ativas no infravermelho, juntamente com suas atribuições, dos espectros de FTIR dos precursores de oxalato Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co.	82
Tabela 14 – Bandas ativas no Raman, juntamente com suas atribuições, dos espectros Raman dos precursores de oxalato Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co.	85
Tabela 15 – Composição química (% m/m e mmol g ⁻¹) dos metais presentes no precursor de citrato de cobre analisado por ICP OES.	96
Tabela 16 – Composição química (% m/m e mmol g ⁻¹) dos metais presentes no óxido Co analisado por ICP OES.	100

Tabela 17 – Composição química (% m/m e mmol g ⁻¹) dos metais presentes no óxido Mn–Co analisado por ICP OES.....	100
Tabela 18 – Composição química (% m/m e mmol g ⁻¹) dos metais presentes no óxido Zn–Co analisado por ICP OES.....	101
Tabela 19 – Composição química (% m/m e mmol g ⁻¹) dos metais presentes no óxido Cu–Co analisado por ICP OES.	101
Tabela 20 – Resumo das propriedades texturais dos óxidos Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co.	107
Tabela 21 – Composição do óxido Cu (% m/m e mmol g ⁻¹) determinada por ICP OES.	113
Tabela 22 – Resumo das propriedades texturais dos óxidos Zn–80, Zn–450 e Zn–700.	120
Tabela 23 – Constantes de taxa e coeficientes de determinação para os sistemas estudados, de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem proposto.....	126
Tabela 24 – Tempos de meia-vida para os sistemas estudados.....	128
Tabela 25 – Eficiência de carga/descarga e Capacitância específica calculados a cada 50 ciclos para o óxido Cu–Co.....	137
Tabela 26 – Eficiência dos óxidos Mn–Co, Zn–Co, Cu–Co, Zn–80, Zn–450 e Zn–700 como catalisadores na reação de degradação de PET por glicólise.	139

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Comparação entre os principais materiais utilizados em catodos de baterias de íon-Lítio comerciais.....	28
Quadro 2 – Comparação entre os principais materiais utilizados em catodos de baterias de íon-Lítio comerciais.....	29
Quadro 3 – Principais efeitos à saúde causados por metais presentes nas baterias de Zn-MnO ₂ e íon-Li.	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abinee – Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (Abinee)
Anatel – Agência Nacional de Telecomunicações
AM – Azul de metileno
ATG – Análise Termogravimétrica
BET – Brunauer-Emmett-Teller
BJH – Barrett-Joyner-Halenda
Conama – Conselho Nacional do Meio Ambiente
CDG – Carga e Descarga Galvanostáticos
DRX – Difração de raios X
FTIR – do inglês, *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier)
ICP OES – do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy* (Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado)
LIBs – do inglês, *Lithium-Ion Batteries* (Baterias de íon-Lítio)
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
PET – do inglês, *Polyethylene terephthalate* (Politereftalato de etileno)
pH – potencial hidrogeniônico
PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos ()
UV – Ultravioleta
VC – Voltametria Cíclica

LISTA DE SÍMBOLOS

Å – angstrom

°C – grau Celsius

λ – comprimento de onda

μm – micrômetro

μL – microlitro

C – Coulomb

cm – centímetro

F – Farad

g – Grama

L – Litro

m – Metro

mg – miligrama

min – minuto

mL – mililitro

mm – milímetro

mmol – milimol

mol – mol (quantidade de matéria)

mV – milivolt

nm – nanômetro

V – Volt

s – Segundo

RESUMO

Este trabalho avaliou a recuperação de metais de alto valor agregado de baterias de íon-lítio e pilhas alcalinas de Zn–MnO₂ na forma de óxidos. Os catodos de LIBs e de pilhas alcalinas foram lixiviados com ácido cítrico e glicose, enquanto o anodo de pilhas alcalinas foi lixiviado com ácido cítrico e H₂O₂. Já o anodo de LIBs foi lixiviado com ácido acético e H₂O₂. A partir da mistura desses lixiviados, seguido da técnica de coprecipitação com ácido oxálico, seguido de calcinação, foram possíveis sintetizar os óxidos Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co. A partir das técnicas de caracterização, foi possível verificar a formação de nanopartículas de óxidos com composição mista, na faixa de 20–50 nm, sendo atribuídas as fases Co₃O₄ e Li(Mn_{0,75}Ni_{0,25})₂O₄ para o óxido Co; MnCo₂O₄, Li(Mn_{0,75}Ni_{0,25})₂O₄ e Mn₃O₄ para o óxido Mn–Co; ZnCo₂O₄, Li(Mn_{0,75}Ni_{0,25})₂O₄ e ZnO para o óxido Zn–Co; e Cu_{0,76}Co_{2,24}O₄ e CuO para o óxido Cu–Co. Uma segunda rota de reciclagem consistiu na lixiviação do anodo de LIBs com ácido cítrico e H₂O₂, levando a formação de um citrato metálico. Após a calcinação, houve a formação do óxido Cu, composto de nanopartículas de da ordem de 20–50 nm CuO, além da presença de grafite e traços de Li. Por fim, a partir da lavagem do anodo pilha alcalina de Zn–MnO₂ em solução de ácido cítrico 1 mol L⁻¹, seguido de tratamento térmico, foi possível obter os óxidos Zn–80, Zn–450 e Zn–700. A partir das técnicas de caracterização, estes óxidos foram caracterizados como micropartículas de ZnO. Os óxidos Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co foram avaliados como catalisador num processo tipo foto-Fenton para descoloração de azul de metileno, sendo que os 3 últimos obtiveram eficiências de, respectivamente, 93,0%, 94,3% e 89,7% após 120 minutos. Os óxidos Cu e Cu–Co foram avaliados como pseudocapacitores. O óxido Cu apresentou, após 500 ciclos de carga e descarga galvanostática, uma capacitância específica de 9,1 F g⁻¹, a uma densidade de corrente de 0,75 A g⁻¹, com eficiência de carga/descarga de 17,2%, indicando uma baixa reversibilidade eletroquímica do material. Já o óxido Cu–Co, apresentou, após 500 ciclos de voltametria cíclica a velocidade de 20 mV s⁻¹, uma capacitância específica de 28,8 F g⁻¹, com eficiência de carga/descarga de 84,9%, indicando uma boa reversibilidade do sistema. Por fim, os óxidos Zn–Co, Cu–Co, Zn–80, Zn–450 e Zn–700 foram avaliados como catalisadores na reação de degradação de PET por glicólise, com os 3 últimos obtendo eficiências de 99,34%, 96,95% e 95,51%, respectivamente. Os resultados mostraram que os compostos sintetizados a partir da reciclagem de baterias de íon-lítio e pilhas alcalinas de Zn–MnO₂ apresentaram potencialidades nas aplicações estudadas. O trabalho apresenta alternativas para a recuperação de metais de baterias de íon-lítio e pilhas alcalinas de Zn–MnO₂, com os resultados de interesse ambiental, científico, econômico e social.

Palavras-chave: Baterias de íon-lítio. Pilhas alcalinas de Zn–MnO₂. Recuperação de metais. Fotocatálise. Pseudocapacitor. Reciclagem de PET.

ABSTRACT

This study evaluated the recovery of high-added-value metals from lithium-ion batteries and alkaline Zn–MnO₂ batteries in oxides form. The cathodes of LIBs and alkaline batteries were leached with citric acid and glucose, while the anode of alkaline batteries was leached with citric acid and H₂O₂. The LIBs anode was leached with acetic acid and H₂O₂. From the mixture of these leachates, followed by the technique of coprecipitation with oxalic acid, followed by calcination, it was possible to synthesize the oxides Co, Mn–Co, Zn–Co, and Cu–Co. From the characterization techniques, it was possible to verify the formation of oxide nanoparticles with mixed composition, in the range of 20–50 nm, being assigned the phases Co₃O₄, Li(Mn_{0.75}Ni_{0.25})₂O₄ and Mn₃O₄ for the Co oxide; MnCo₂O₄, Li(Mn_{0.75}Ni_{0.25})₂O₄ and Mn₃O₄ for Mn–Co oxide; ZnCo₂O₄, Li(Mn_{0.75}Ni_{0.25})₂O₄ and ZnO for Zn–Co oxide; and Cu_{0.76}Co_{2.24}O₄, CuO, and CuNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ for Cu–Co oxide. A second recycling route consisted of leaching the anode of LIBs with citric acid and H₂O₂, leading to a metallic citrate. After calcination, Cu oxide was formed, composed of nanoparticles in the range of 20–50 nm of CuO, in addition to the presence of graphite and traces of Li. Finally, by washing the Zn–MnO₂ alkaline cell anode in a 1 mol L^{–1} citric acid solution, followed by thermal treatment, it was possible to obtain the oxides Zn–80, Zn–450, and Zn–700. From the characterization techniques, these oxides were characterized as ZnO microparticles. Co, Mn–Co, Zn–Co, and Cu–Co oxides were evaluated as catalysts in a photo-Fenton type process for methylene blue decolorization, with the last three with, respectively, 93.0%, 94, 3%, and 89.7% efficiency after 120 minutes. Cu and Cu–Co oxides were evaluated as pseudocapacitors. The Cu oxide presented specific capacitance of 9.1 F g^{–1} after 500 cycles of galvanostatic charge and discharge at a current density of 0.75 A g^{–1}, with charge/discharge efficiency of 17.2 %, indicating low electrochemical reversibility of the material. Cu–Co oxide presented specific capacitance of 28.8 F g^{–1} after 500 cycles of voltammetry at a speed of 20 mV s^{–1}, with charge/discharge efficiency of 84.9%, indicating good reversibility of the system. Finally, the oxides Zn–Co, Cu–Co, Zn–80, Zn–450, and Zn–700 were evaluated as catalysts in the PET degradation reaction by glycolysis, with the last three with, respectively, 99.34%, 96 .95% and 95.51% efficiency. The results showed that the compounds synthesized from metals recovered from lithium-ion and alkaline Zn–MnO₂ batteries shown potential in the studied applications. The work presents alternatives for recovery of metals from lithium-ion batteries and alkaline Zn–MnO₂ batteries, with results of economic, environmental, scientific, and social interest.

Keyword: Li-ion batteries. Zn–MnO₂ alkaline batteries. Metal recovery. Photocatalysis. Pseudocapacitor. PET recycling.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	23
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	25
2.1 Pilhas e baterias	25
2.2 Baterias de íon-Li.....	25
2.2.1 Catodo.....	26
2.2.2 Anodo	27
2.2.3 Funcionamento	29
2.3 Pilhas alcalinas de Zn–MnO ₂	30
2.3.1 Catodo.....	31
2.3.2 Anodo	32
2.3.3 Funcionamento	32
2.4 Processos de reciclagem de pilhas e baterias	33
2.4.1 Processos de reciclagem das baterias de íon-Li.....	35
2.4.1.1 Processos pirometalúrgicos.....	37
2.4.1.2 Processos hidrometalúrgicos.....	38
2.4.2 Processos de reciclagem de pilhas alcalinas de Zn–MnO ₂	42
2.5 Processos Oxidativos Avançados	44
2.5.1 Fotocatálise.....	45
2.5.2 Aplicações de óxidos metálicos em fotocatalise.....	49
2.5.3 Aplicações de óxidos reciclados de baterias em fotocatalise	50
2.6 Supercapacitores	50
2.6.1 Aplicações de óxidos metálicos como capacitores.....	53
2.6.2 Aplicações de materiais reciclados de baterias como capacitores	53
2.7 Catálise na Despolimerização de PET.....	54
3. OBJETIVOS	56
3.1 Objetivo Geral.....	56
3.2 Objetivos específicos	56
4. METODOLOGIA.....	58
4.1 Triagem e desmantelamento das baterias	58
4.2 Lixiviação do Catodo de Bateria de Íon-Li e do Catodo e Anodo de Pilha Alcalina de Zn–MnO ₂ com Ácido Cítrico	58

4.3 Lixiviação do Anodo de Bateria de Íon-Li com Ácido Acético.....	59
4.4 Síntese dos Precursores Oxalato Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co	59
4.5 Síntese do Precursor Citrato Cu	60
4.6 Síntese dos Óxidos Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co	60
4.7 Síntese do Óxido Cu	61
4.8 Preparo dos Óxidos Zn–80, Zn–450 e Zn–700	61
4.9 Descoloração do Corante Azul de Metileno por Processo Tipo Foto-Fenton...	61
4.10 Preparo dos eletrodos para ensaios eletroquímicos	62
4.11 Medidas Eletroquímicas	62
4.12 Catálise de PET por glicólise	63
4.13 Técnicas de Caracterização.....	64
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1 Caracterização dos Catodos e Anodos de Baterias de Íon-Lítio e Pilhas Alcalinas de Zn–MnO ₂	67
5.2 Lixiviação do Catodo de Bateria de Íon-Li e do Catodo e Anodo de Pilha Alcalina com Ácido Cítrico	71
5.3 Caracterização dos Precursores de Oxalato Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co por ICP OES, DRX, ATG, FT-IR, Espectroscopia Raman, MEV e MET	72
5.4 Caracterização do Precursor de Citrato Cu por ICP OES, DRX, ATG, FT-IR, MEV e MET	95
5.5 Caracterização dos Óxidos Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co por ICP OES, DRX, BET, MEV e MET	100
5.6 Caracterização do Óxido Cu por DRX, ICP OES, BET MEV e MET	113
5.7 Caracterização dos Óxidos Zn–80, Zn–450 e Zn–700 por DRX, ICP OES, MEV e MET	115
5.8 Descoloração do Corante Azul de Metileno por Processo Tipo Foto-Fenton.	124
5.9 Medidas Eletroquímicas.....	129
5.10 Catálise de PET por glicólise	139
6. CONCLUSÕES	141
7. REFERÊNCIAS.....	143

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Pilhas de Zn–MnO₂ são amplamente utilizadas em dispositivos eletrônicos portáteis, como brinquedos eletrônicos, câmeras, controles e relógios (REDDY; LINDEN, 2010). As baterias de íon-Li são empregadas em celulares, computadores portáteis, ferramentas elétricas e, mais recentemente, veículos híbridos e elétricos (REDDY; LINDEN, 2010; NITTA *et al.*, 2015, LI *et al.*, 2018a). A ampla aplicação em dispositivos eletrônicos leva a uma grande necessidade na produção das mesmas. Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (Abinee), foram produzidas no Brasil mais de 1,3 bilhão de pilhas e baterias durante o ano de 2019 (ABINEE, 2020).

Um relatório da Ericsson de novembro de 2021 estimou que haviam 8,1 bilhões de linhas de celulares ativas no mundo (ERICSSON, 2022). Nesse mesmo mês, dados da ANATEL (Agência Nacional de Telecomunicações) mostram que no Brasil haviam 252,8 milhões de linhas móveis em operação, sendo que os acessos pré-pagos totalizavam 118,92 milhões (47,05% do total) e os pós-pagos 133,84 (52,95%) (ANATEL, 2022).

Devido ao aumento do consumo dessas baterias em eletrônicos portáteis, veículos elétricos e armazenamento de energia renovável em todo o mundo, a quantidade de resíduos eletrônicos está aumentando rapidamente. Muitos dos componentes dessas pilhas e baterias são, em determinadas concentrações, potencialmente tóxicos, podendo causar problemas ambientais e à saúde humana, assim, ao final do seu ciclo de vida, devem ser descartadas corretamente.

Paralelamente à questão ambiental, existe o interesse econômico em buscar a recuperação dos diversos constituintes metálicos destes dispositivos. O mercado global de baterias de íon-Li e de pilhas de Zn–MnO₂, estimou um crescimento de US\$ 51,21 bilhões em 2020 para US\$ 57,28 bilhões em 2021, com estimativas de chegar próximo de US\$ 100 bilhões em 2025 (RESEARCH AND MARKETS, 2021a; RESEARCH AND MARKETS, 2021b). Alguns dos metais constituintes possuem valor elevado e reservas escassas.

A Lei 12305, de 02 de agosto de 2010, instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que entre outras providências, trouxe o conceito da responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos, no seu artigo 33:

São obrigados a estruturar e implementar sistemas de logística reversa, mediante retorno dos produtos após o uso pelo consumidor, de forma independente do serviço público de limpeza urbana e de manejo dos resíduos sólidos, os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de [...] pilhas e baterias (BRASIL, 2010).

Um estudo de Lyrio e Chaves (LYRIO; CHAVES, 2015), mostrou que, apesar de existir desde 2010, a PNRS nas cidades pesquisadas não obteve o impacto desejado, sendo que grande parte do destino das pilhas e baterias exauridas era o lixo doméstico.

Aliando a necessidade ambiental com o interesse econômico, faz-se necessário o desenvolvimento de metodologias para a recuperação dos materiais presentes nessas pilhas e baterias. A nível industrial, grande parte dos métodos de reciclagem de baterias são baseados em processos pirometalúrgicos, nos quais os metais presentes nas baterias são recuperados na forma de óxidos através de tratamentos térmicos. Apesar de apresentarem operação simples e rápida, os processos pirometalúrgicos possuem custo elevado, principalmente do ponto de vista energético, além de gerar preocupações do ponto de vista ambiental (ZHANG *et al.*, 2016). Uma alternativa são os processos hidrometalúrgicos de reciclagem, que envolvem etapas de lixiviação dos eletrodos de baterias. Diversos estudos foram realizados utilizando ácidos inorgânicos (HCl, HNO₃, H₂SO₄) como agentes lixiviantes. As lixiviações com esses ácidos produzem gases tóxicos como Cl₂, NO_x e SO₃ (CHEN *et al.*, 2016). Com o advento da química verde, diversos ácidos orgânicos, como ácido ascórbico, acético, tartárico, cítrico, succínico, maleico e málico vêm sendo estudados como lixiviantes para a recuperação dos metais presentes em baterias, visto que apresentam menor impacto para o meio ambiente (GOLMOHAMMADZADEH; FARAJI; RASHCHI, 2018; YULIUSMAN *et al.*, 2018a).

Dessa forma, através de processos mais amigáveis ao meio ambiente, os metais presentes em pilhas e baterias podem ser utilizados para produzir materiais com diversas potenciais aplicações tecnológicas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Pilhas e baterias

Segundo a resolução do Conama nº 401, de 4 de novembro de 2008, pilhas e baterias são definidas como geradores eletroquímicos de energia elétrica mediante conversão de energia química. As pilhas e baterias são classificadas de acordo com sistemas químicos e divididas em primárias (não recarregáveis) e secundárias (recarregáveis) (BRASIL, 2008). A Tabela 1 apresenta as pilhas e baterias primárias e secundárias mais comuns.

Tabela 1 – Exemplos de pilhas e baterias primárias e secundárias.

	Sistema	Catodo	Anodo	Eletrólito	Voltagem
PRIMÁRIAS	Zinco-carbono	MnO ₂	Zn	NH ₄ Cl	1,5 V
	Zinco-cloreto	MnO ₂	Zn	ZnCl ₂	1,5 V
	Alcalina	MnO ₂	Zn em pó	KOH	1,5 V
	Óxido de mercúrio	HgO	Zn em pó	NaOH ou KOH	1,35 V
	Óxido de prata	Ag ₂ O	Zn em pó	NaOH ou KOH	1,55 V
	Zinco-ar	O ₂ (do ar)	Zn em pó	KOH	1,45 V
SECUNDÁRIAS	Níquel-Cádmio	NiO ₂	Cd	NaOH ou KOH	1,2 V
	Chumbo-ácido	PbO ₂	Pb	H ₂ SO ₄	2,1 V
	Níquel - Metal Hidreto	Ni(OH) ₂	M (AB ₅)	Alcalino (KOH)	1,2 V
	Íon-Lítio	LiMO ₂ LiFePO ₄	Grafite	Solvente orgânico	3,2-3,85 V

Fonte: BOCCHI; FERRACINI; BIAGGIO, 2000; MATOS, 2016; NARDI; BRODD, 2010.

2.2 Baterias de íon-Li

Inseridas no mercado mundial a partir de 1991 pela *Sony Corporation*, as baterias de íon-Li em cerca de 10 anos, se tornaram o dispositivo eletroquímico de conversão de energia mais difundido no mundo. Seu alto desempenho, maior densidade energética, ciclo de vida mais longo, ausência de efeito de memória e menor peso se comparado às outras baterias secundárias faz com que esta esteja substituindo as baterias de Ni-Cd e Ni-MH (YOSHIO; BROOD; KOZAWA, 2009; HE et

al. 2015). A primeira bateria de íon-lítio comercial utilizava LiCoO_2 como material no catodo e grafite como material no anodo (ZHAO *et al.*, 2021). Em 1980, o grupo de John B. Goodenough havia demonstrado que o uso de óxido de cobalto intercalado com íons lítio poderia produzir potencial de cerca de 4 V, sendo adequado como um material para catodo de baterias (MIZUSHIMA *et al.*, 1980). Pelo desenvolvimento das baterias de íon-lítio, John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham e Akira Yoshino foram agraciados com o prêmio Nobel de química em 2019 (THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES, 2019).

As baterias de íon-Li são tipicamente formadas por catodos compostos por óxidos litiados de Co, Ni e/ou Mn, anodo de grafite, separador de material polimérico e eletrólito contendo solventes orgânicos e sais de lítio.

2.2.1 Catodo

O material utilizado no catodo reflete diretamente no desempenho da bateria. Comumente, são utilizados óxidos do tipo LiMO_2 , onde M é um metal de transição (Co, Ni, Mn). O primeiro material utilizado comercial como catodo em baterias de íon-lítio foi o LiCoO_2 . Estes materiais possuem características como boa capacidade, alta energia específica, baixa taxa de auto-descarga e excelente ciclo de vida, tornando favorável o uso dos mesmos em catodos (VARELA *et al.*, 2002).

Embora o LiCoO_2 seja um material catódico de sucesso, sendo razoavelmente fácil de produzir e tendo uma capacidade de descarga estável, seus custos relativamente altos em comparação com outros metais de transição, como manganês, níquel e ferro, aliados a questões ambientais e de segurança relativas à mineração do cobalto, levou ao desenvolvimento de materiais alternativos para serem utilizados (FERGUS, 2010; WINDISCH-KERN *et al.*, 2022).

Nas últimas duas décadas, esforços intensivos foram feitos para desenvolver materiais catódicos com maiores densidades energéticas para atender aos requisitos das aplicações modernas. Entretanto, são encontrados vários desafios dos pontos de vista estrutural, energético e vida útil, que devem ser resolvidos antes desses materiais serem utilizados em aplicações comerciais (AKHILASH *et al.*, 2021).

Com o passar dos anos, vários materiais contendo lítio, como LiMn_2O_4 (LMO), LiFePO_4 (LFP), $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) e, mais recentemente, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA), foram desenvolvidos e aplicados comercialmente (LI *et al.*, 2018b; AKHILASH *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2021a). O Quadro 1 apresenta os principais

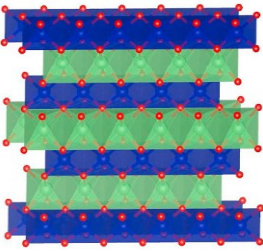
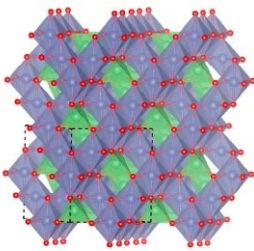
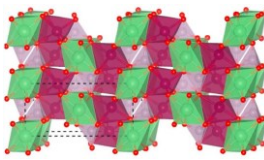
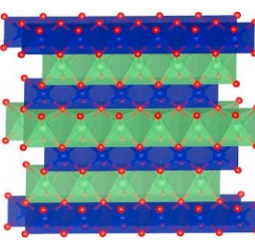
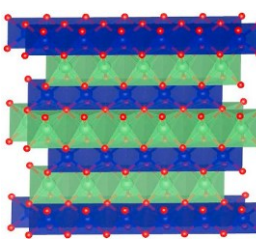
materiais utilizados em catodos de baterias de íon-lítio, juntamente com suas características. A tendência para as próximas décadas é o desenvolvimento de materiais com menores quantidades de cobalto, ou utilizar tecnologias alternativas (WINDISCH-KERN *et al.*, 2022).

2.2.2 Anodo

Do ponto de vista teórico, o lítio metálico é considerado o material ideal para anodos de baterias recarregáveis, devido à sua capacidade específica teórica extremamente alta (3860 mA h g^{-1}), baixa densidade ($0,59 \text{ g cm}^{-3}$) e o menor potencial eletroquímico negativo ($-3,040 \text{ V}$ vs. eletrodo padrão de hidrogênio). Entretanto, o crescimento incontrollável de dendritas de Li e a eficiência Coulombica limitada durante a deposição/remoção de Li inerente a essas baterias impediram suas aplicações práticas (XU *et al.*, 2014).

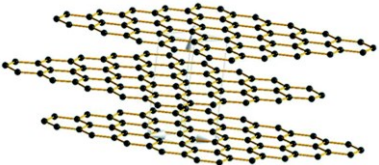
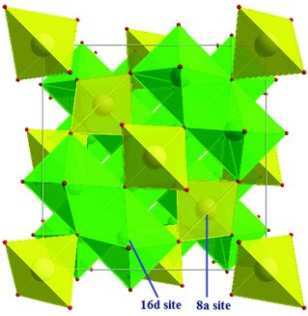
O grafite tem dominado como material para anodo desde o nascimento das baterias de íon-lítio, devido à união de características como custo relativamente baixo, abundância do material, alta densidade energética, densidade de potência, boa compatibilidade com a maioria dos eletrólitos, perfil desejável para a intercalação dos íons-lítio, ciclo de vida longo, segurança e menor custo (TRIFONOVA; WINTER; BESENHARD, 2007; ZHANG *et al.*, 2021a). O uso de grafite como anodo vem sendo objeto de pesquisa desde a década de 1970 (NOEL; SURYANARAYANAN, 2002). Mesmo após mais de 30 anos de desenvolvimento, o anodo de grafite ainda domina o mercado com uma fatia de aproximadamente 98%, deixando apenas cerca de 2% do mercado para o anodo de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) (ZHAO *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2021a). O Quadro 2 apresenta os principais materiais utilizados em catodos de baterias de íon-lítio, juntamente com suas características.

Quadro 1 – Comparação entre os principais materiais utilizados em catodos de baterias de íon-lítio comerciais.

Tipo de catodo	LCO	LMO	LFP	NCA	NCM
Fórmula	LiCoO_2	LiMn_2O_4	LiFePO_4	$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$	$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$
Estrutura					
Mercado	Diminuindo	Pequeno	Em crescimento	Estável	Majoritário
Uso típico	Dispositivos eletrônicos portáteis	Ferramentas e bicicletas elétricas	Bicicletas elétricas, veículos elétricos de grande porte e ferramentas	Baterias da Panasonic para veículos elétricos da Tesla	Dispositivos eletrônicos portáteis e veículos elétricos
Características	Baixa segurança, alto custo, performance média	Segurança média, baixo custo, densidade energética média, ciclo de vida pequeno	Boa segurança, baixo custo, alta estabilidade térmica, densidade energética média	Segurança média, custo médio, alta densidade energética	Segurança média, custo médio, alta densidade energética, ciclo de vida grande

Fonte: Adaptado de JIN *et al.*, 2022.

Quadro 2 – Comparação entre os principais materiais utilizados em catodos de baterias de íon-lítio comerciais.

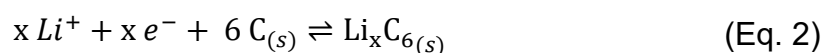
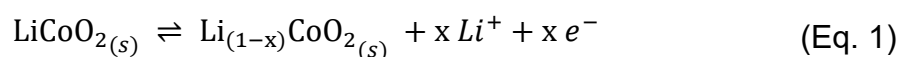
Tipo de anodo	Grafite	LTO
Composição	C ₆	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂
Estrutura		
Mercado	Majoritário	Pequeno
Características	Custo relativamente baixo, material abundante, alta densidade energética, compatível com os eletrólitos, ciclo de vida longo, segurança	Custo relativamente baixo, não ocorre expansão de volume, excelente estabilidade cíclica, alta eficiência coulômbica, ciclo de vida longo, segurança

Fonte: Adaptado de SUN *et al.*, 2014; ASENBAUER *et al.*, 2020; YAN *et al.*, 2021.

2.2.3 Funcionamento

O funcionamento das baterias de íon-Li segue o mecanismo de intercalação de íons Li⁺ entre os eletrodos positivo e negativo, conforme representado pela Figura 1:

Este mecanismo requer uma etapa de carregamento envolvendo a remoção de íons lítio do catodo (eq. 1) e sua inserção no anodo (eq. 2). A equação 3 apresenta o processo geral de carga e descarga:



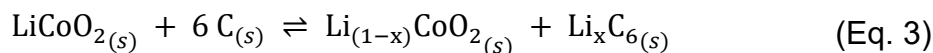
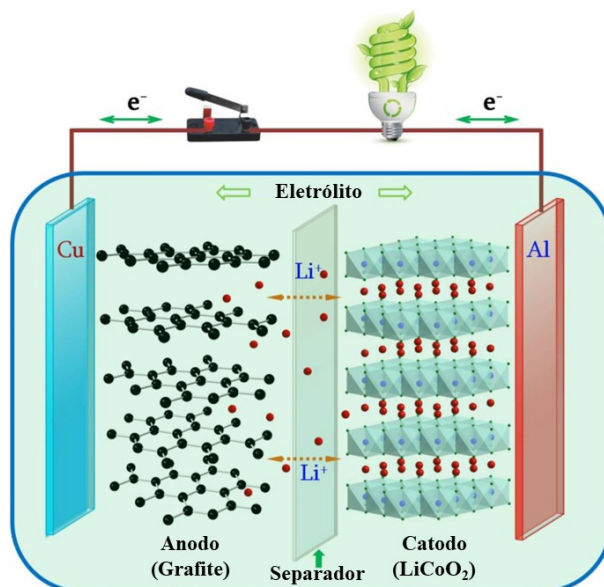


Figura 1 – Esquema do funcionamento de baterias de íon-lítio. Durante o processo de carga, os íons de lítio são extraídos do cátodo e inseridos no ânodo, e a reação inversa ocorre durante o processo de descarga.



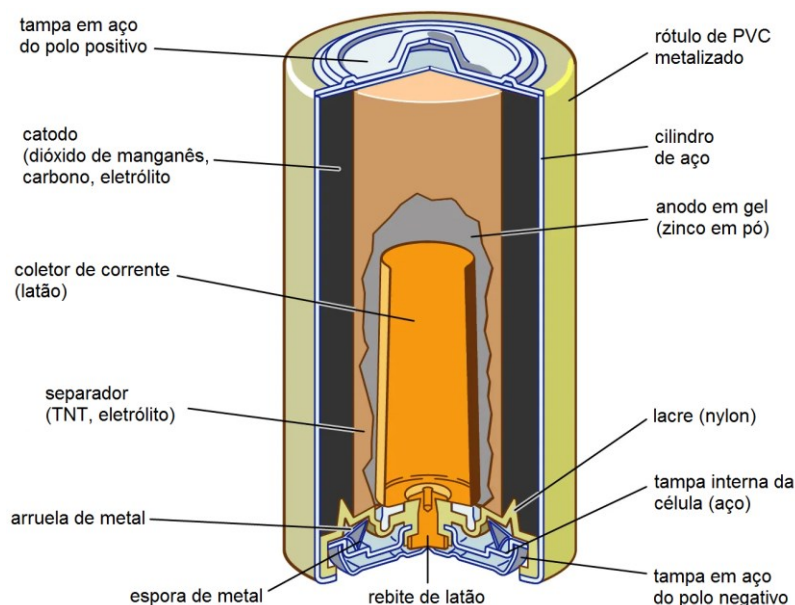
Fonte: Adaptado de LIU; NEALE; CAO, 2016.

2.3 Pilhas alcalinas de Zn–MnO₂

Pilhas alcalinas de Zn–MnO₂ são amplamente utilizadas em dispositivos eletrônicos portáteis, como brinquedos eletrônicos, câmeras, controles e relógios (PISTOIA, 2009; NARDI; BRODD, 2010). Ela apresenta diversas vantagens em relação às pilhas de zinco-carbono, como maior densidade energética, melhor performance, menor resistência interna, maior validade, menos suscetível a vazamentos, entre outras (SCARR; HUNTER; SLEZAK, 2002; PISTOIA, 2009; NARDI; BRODD, 2010; NISHIO; FURUKAWA, 2011). Embora introduzida no mercado em 1959, somente na década de 1980 que ela se tornou amplamente reconhecida como sendo superior à bateria primária do tipo zinco-carbono (NARDI; BRODD, 2010).

Melhorias nos materiais e na construção ao longo dos anos permitiram um aumento de 60–70 % na energia específica das pilhas alcalina de Zn–MnO₂ desde a sua introdução no mercado (SCARR; HUNTER; SLEZAK, 2002; NARDI; BRODD, 2010). A Figura 2 apresenta a composição típica das pilhas alcalinas de Zn–MnO₂.

Figura 2 – Composição típica de pilhas alcalinas de Zn–MnO₂.

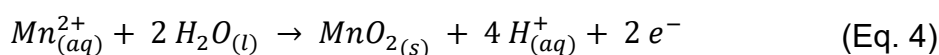


Fonte: Adaptado de BRITANNICA, 2022.

2.3.1 Catodo

O catodo é basicamente constituído de uma mistura de dióxido de manganês e carbono (normalmente na forma de grafite), juntamente com o eletrólito (KOH), podendo ter um aglutinante (EDA; OHTA, 2000; NARDI; BRODD, 2010).

O dióxido de manganês que é utilizado em pilhas alcalinas comerciais é o dióxido de manganês eletrolítico (DME) (SCARR; HUNTER; SLEZAK, 2002). O processo de formação do DME consiste na dissolução de material contendo manganês em solução ácida para a produção de íon Mn^{2+} . A solução é tratada para remover impurezas e introduzida em uma célula e eletrolisada. A célula de eletrólise típica da maioria dos fabricantes de DME consiste em um anodo de titânio e um catodo de cobre. No passado, os catodos de chumbo e grafite também foram utilizados como catodos (NARDI; BRODD, 2010). O DME é depositado no anodo, de acordo com a equação 10:



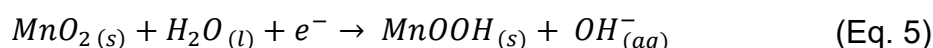
2.3.2 Anodo

O anodo é formado por zinco de alta pureza, obtido por destilação térmica ou por eletrodeposição, além de um condutor iônico (KOH) e um agente gelificante (amido ou derivados celulósicos, entre outros). O zinco é convertido em pó por atomização do metal fundido com jatos de ar comprimido de alta pressão. Comumente, o tamanho de partícula varia de 20 a 500 μm (NARDI; BRODD, 2010; NISHIO; FURUKAWA, 2011)

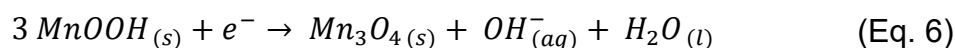
Nas primeiras pilhas alcalinas de Zn–MnO₂, o anodo continha até 6% de mercúrio metálico. Com o desenvolvimento de materiais catódicos com menos impurezas e melhores técnicas de processamento, aliados à preocupação mundial com o impacto ambiental dos componentes das células após seu descarte, o nível de mercúrio adicionado foi gradualmente reduzido a zero. O zinco utilizado no anodo é de alta pureza, mas elementos formadores de liga, como índio, chumbo, bismuto e alumínio, são adicionados em proporções variadas para controlar melhor a gaseificação normal que ocorre em um eletrólito básico. Atualmente, a maioria dos países banuiu as baterias que contêm mercúrio, sendo proibida a adição intencional do mesmo ao anodo (SCARR; HUNTER; SLEZAK, 2002; NARDI; BRODD, 2010).

2.3.3 Funcionamento

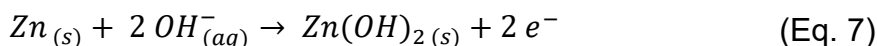
Nas pilhas alcalinas de Zn–MnO₂, o dióxido de manganês é o catodo, o zinco é o anodo, e o hidróxido de potássio atua como eletrólito. A primeira semirreação é apresentada na equação 5, que representa a redução do catodo:



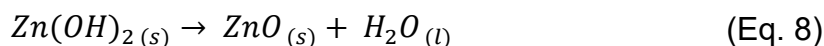
Durante descargas em tensões mais baixas, o MnOOH pode ser descarregado ainda mais, conforme representado pela seguinte equação:



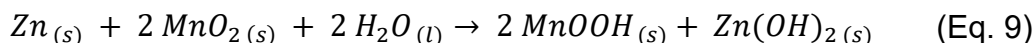
A segunda semirreação, representada pela Equação 7, é a redução do anodo:



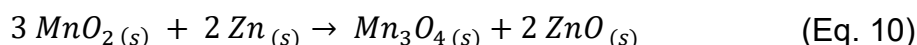
Eventualmente, o ânodo ficará sem água e o hidróxido de zinco desidrata para ZnO:



Desta forma, a reação global é apresentada na Equação 9 abaixo:



Em potenciais mais baixos, a reação global pode ser representada por:



2.4 Processos de reciclagem de pilhas e baterias

Grande parte das preocupações tanto no meio acadêmico quanto industrial é o desenvolvimento sustentável. A preocupação na reciclagem de pilhas e baterias é devido aos seguintes fatores: o valor agregado dos metais constituintes das pilhas e baterias; reservas escassas de alguns desses metais; e questões relativas aos impactos ambientais gerados por elas.

Devido ao aumento do consumo dessas baterias em eletrônicos portáteis, veículos elétricos e armazenamento de energia renovável em todo o mundo, a quantidade de resíduos eletrônicos está aumentando rapidamente. Ao final do seu ciclo de vida, as pilhas e baterias devem ser descartadas corretamente. Apesar de muitos dos componentes dessas pilhas e baterias possuírem funções essenciais ao organismo (como o manganês, essencial em várias funções metabólicas, o cobalto na vitamina B12, o cobre, essencial em importantes enzimas, e o zinco, cofator em pelo menos 3000 proteínas no corpo humano), em determinadas concentrações são potencialmente tóxicos (SIGEL; SIGEL; SIGEL, 2013). No Quadro 3 estão representados os componentes destes dispositivos eletroquímicos e os principais

efeitos à saúde humana:

Quadro 3 – Principais efeitos à saúde causados por metais presentes nas baterias de Zn–MnO₂ e íon-Li.

Metal	Principais efeitos adversos à saúde
Li	• Disfunções renais e respiratórias • Disfunções do sistema neurológico • Cáustico sobre a pele e mucosas • Teratogênico
Mn	• Disfunção cerebral e do Sistema Neurológico • Disfunções renais, hepáticas e respiratórias • Teratogênico
Co	• Lesões pulmonares e no sistema respiratório • Distúrbios hematológicos • Possível carcinogênico humano • Lesões e irritações na pele • Distúrbios gastrointestinais • Efeitos cardíacos
Ni	• Câncer • Lesões no sistema respiratório • Distúrbios gastrointestinais • Teratogênico, genotóxico e mutagênico • Dermatites • Alterações no sistema imunológico
Cu	• Úlceras e erosões • Lesões hepáticas e renais • Anemia hemolítica
Zn	• Alterações hematológicas • Lesões pulmonares e no sistema respiratório • Distúrbios gastrointestinais • Lesões no pâncreas

Fonte: REIDLER; GUNTHER, 2003; TOXNET, 2019.

Paralelamente à questão ambiental, existe o interesse econômico em buscar a

recuperação dos diversos constituintes metálicos destes dispositivos. Alguns dos metais constituintes possuem valor elevado e reservas escassas, se tornando altamente estratégicos e ficando suscetíveis a grandes oscilações de preço em determinados momentos. Além disso, há o mercado em crescimento no consumo de pilhas e baterias. Juntos, os mercados globais de baterias de íon-Li e de pilhas de Zn-MnO₂ tiveram um crescimento estimado de US\$ 51,21 bilhões em 2020 para US\$ 57,28 bilhões em 2021, com estimativas de chegar próximo de US\$ 100 bilhões em 2025 (RESEARCH AND MARKETS, 2021a; RESEARCH AND MARKETS, 2021b). A Tabela 2 apresenta a cotação (últimas cotações disponíveis em 03 de fevereiro de 2022) dos principais metais que compõem as pilhas alcalinas e as baterias de íon-Li:

Tabela 2 – Cotação dos principais metais que compõe as baterias deste projeto

Metal	Preço (US\$ t⁻¹)
Mn (eletrolítico)	6320
Co	70460
Cu	9880
Ni	23400
Zn	3650
Li (LiOH.H ₂ O)	42000

Fontes: MINING.COM, 2022; LONDON METAL EXCHANGE, 2022; SHANGHAI METALS MARKET, 2022.

2.4.1 Processos de reciclagem das baterias de íon-Li

Os principais processos de reciclagem de baterias de íon-lítio são os pirometalúrgicos e os hidrometalúrgicos. Os processos pirometalúrgicos possuem alta eficiência e são fáceis de escalonar. Entretanto, as altas temperaturas necessárias nos processos levam a um alto consumo de energia, aliada a emissões de gases tóxicos. Além disso, a recuperação do lítio é difícil por essa via. Já os processos hidrometalúrgicos apresentam alta taxa de extração, alta seletividade de metais e baixo consumo de energia. No entanto, esses processos muitas vezes são compostos de várias etapas e utilizam grandes quantidades de reagentes, gerando grandes quantidades de soluções residuais. Além deles, existem os métodos biometalúrgicos, que utilizam bactérias para extrair os metais das baterias. Apesar de apresentarem

baixo custo, os processos de extração dos metais são lentos. (LAHTINEN *et al.*, 2021)

Inicialmente, são realizados processos de pré-tratamento, tipicamente baseados em processos físicos. Os principais processos incluem descarga das baterias, desmantelamento, cominuição e separação por propriedades físicas (SOMMERVILLE *et al.*, 2020). Alguns metais ou materiais valiosos, como Cu, Al e o grafite, são fáceis de reciclar por meio de pré-tratamento devido às suas propriedades físicas significativamente diferentes. Enquanto isso, os métodos de pré-tratamento desempenham um papel importante na separação de materiais catódicos da folha de Al e do ligante orgânico, o que aumentará a complexidade do lixiviado ou dificultará a lixiviação do resíduo (LV *et al.*, 2018).

A Tabela 3 apresenta uma lista de tecnologias industriais de reciclagem de baterias de íon-lítio existentes.

Tabela 3 – Tecnologias industriais de reciclagem de baterias de íon-lítio no mundo.

(continua)

Companhia/processo	Local	Capacidade Anual (toneladas/ano)	Processo
Umicore (VAL'EAS)	EUA	7000	P/H
SNAM	França	5000-6000*	F/P/H
Batrec AG	Suíça	200	F/H
Inmetco	EUA	6000	F/P
Sumitomo-Sony	Japão	150	F/P/H
AkkuSer Ltd.	Finlândia	4000	F/P/H
Retriev/Toxco	Canadá	4500	F/H
TES-AMM/Recupyl Valibat	França	110	F/H
Accurec GmbH	Alemanha	3000	F/P/H
AEA	Reino Unido	-	F/H
Glencore plc.	Canadá/Noruega	7000	P/H
EcoBat/Onto	EUA	-	F
LithoRec process	Alemanha	2000	F/H
Green Eco-manufacture Hi-Tech Co	China	20000	F/H

Tabela 3 – Tecnologias industriais de reciclagem de baterias de íon-lítio no mundo.

(conclusão)

Companhia/processo	Local	Capacidade Anual (toneladas/ano)	Processo
Bangpu Ni/Co High-Tech Co	China	3600	H
Nickelhütte Aue	Alemanha	7000	F/P/H
SungEel HiTech	Coréia do Sul	8000	F/H
Kyoei Seiko	Japão	-	P
Dowa	Japão	1000	F/P/H
Huayou Cobalt	China	65000*	F/H
Ganzhou Highpower	China	10000*	F/P/H
Brunp	China	30000	F/P/H
Kobar	Coréia do Sul	900	F/H
JX Nippon	Japão	600	F/H
Telerecycle	China	-	F/H
Guanghua	China	-	F/H
Redux	Alemanha	10000	F
Duesenfeld	Alemanha	-	F/H
Promesa	Alemanha	-	F/H

F: físico; P: pirometalúrgico; H: hidrometalúrgico; *: capacidade anunciada

Fonte: MESHRAM; PANDEY; MANKHAND, 2014; LV *et al.*, 2018; HARPER *et al.*, 2019; PINEGAR; SMITH, 2019; SOJKA; PAN; BILLMANN, 2020; SOMMERVILLE *et al.*, 2020.

2.4.1.1 Processos pirometalúrgicos

A pirometalurgia utiliza processos de alta temperatura para obtenção e refino de metais (BRÜCKNER; FRANK; ELWERT, 2020). No caso da reciclagem de baterias, os processos pirometalúrgicos utilizam fornos de alta temperatura para reduzir os óxidos metálicos componentes das baterias em ligas metálicas. Em geral, as etapas de fundição e torrefação/calцинаção são os principais procedimentos durante o processamento (NEUMANN *et al.*, 2022). Grande parte dos processos industriais de reciclagem de baterias de íon-lítio utilizam em pelo menos uma etapa processos pirometalúrgicos, conforme mostrado na Tabela 3.

Os métodos pirometalúrgicos possuem a vantagem de apresentarem instalação operacional simples e rápida, alta eficiência geral e plantas de trabalho relativamente pequenas (BRÜCKNER; FRANK; ELWERT, 2020; MAKUZA *et al.*, 2021). Entretanto, possuem a desvantagem de não ser possível a recuperação de materiais orgânicos e voláteis (NEUMANN *et al.*, 2022), o que resulta na necessidade de se instalar equipamentos para a purificação da fumaça e de gases resultantes na combustão do carbono e de compostos orgânicos. Além disso, os metais não são recuperados separadamente, mas como uma liga metálica, geralmente requerendo processamento hidrometalúrgico adicional para purificação (WINDISCH-KERN *et al.*, 2022). O lítio normalmente fica na fase escória, o que requer uma etapa posterior de extração (LV *et al.*, 2018). O custo energético deste tratamento é elevado, devido às altas temperaturas utilizadas (ZHANG *et al.*, 2016).

2.4.1.2 Processos hidrometalúrgicos

Os processos hidrometalúrgicos são baseados na dissolução dos materiais através da lixiviação dos metais, podendo incluir etapas de purificação/separação para a recuperação dos metais, para poderem ser reutilizados na indústria. Os métodos hidrometalúrgicos apresentam vantagens em relação aos pirometalúrgicos, visto que necessitam de um menor gasto energético e reduz emissões no ar, aliados a recuperação dos elementos com pureza mais elevada (LI *et al.*, 2015; DUTTA *et al.*, 2018). Entretanto, muitos estudos de processos hidrometalúrgicos de reciclagem são limitados a escala laboratorial (NAYAKA *et al.*, 2019).

Diversos trabalhos foram realizados utilizando ácidos inorgânicos como lixiviantes, como HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄ e H₂SO₃ (ZHANG *et al.*, 1998; CHEN *et al.*, 2011; GRANATA *et al.*, 2012; JOULIÉ; LAUCOURNET; BILLY, 2014; CHEN *et al.*, 2017). Sem o uso de agente redutores, a lixiviação do cobalto segue a ordem HCl > HNO₃ ≈ H₂SO₄, devido a capacidade redutora do HCl. A eficiência de lixiviação da maioria dos reagentes não é satisfatória, a menos que algum agente redutor seja adicionado (LV *et al.*, 2018). Apesar das altas eficiências de lixiviação obtidas utilizando ácidos inorgânicos, existem algumas desvantagens, principalmente associadas a liberação de gases tóxicos, como Cl₂, SO_x e NO_x (LI *et al.*, 2013; NAYAKA *et al.*, 2019).

Com o advento da química verde, diversos estudos têm sido realizados atualmente, buscando a dissolução empregando ácidos orgânicos, como ascórbico (LI *et al.*, 2012; NAYAKA *et al.*, 2016a), acético (GAO *et al.*, 2018; NATARAJAN; BORICHA; BAJAJ, 2018), tartárico (HE *et al.*, 2017; NAYAKA *et al.*, 2016a), cítrico (LI *et al.*, 2013; ZHENG *et al.*, 2016), succínico (LI *et al.*, 2015), maleico (NAYAKA *et al.*, 2016b) e málico (LI *et al.*, 2013; SUN *et al.*, 2018).

Os principais fatores que influenciam na eficiência dos processos hidrometalúrgicos são: lixiviante; concentração do lixiviante; agente redutor; concentração do agente redutor; temperatura; tempo; e razão sólido/líquido (ZHOU *et al.*, 2020). Esses fatores devem ser otimizados de forma a obter as melhores relações entre os percentuais de lixiviação dos metais e os custos do processo. O uso de outras técnicas para auxiliar no processo de lixiviação, como micro-ondas (FU *et al.*, 2020; LIE; LIU, 2021) e ultrassom (JIANG *et al.*, 2018; ESMAEILI *et al.*, 2020), permitem que sejam obtidos excelentes resultados com menor consumo de reagentes e condições mais brandas.

O ácido cítrico é o ácido orgânico mais estudado como lixiviante. Ele dissocia em 3 etapas, liberando em solução 3 equivalentes de H^+ para cada equivalente de ácido cítrico, podendo produzir complexos metálicos facilmente em meio ácido, e é um forte agente quelante (GOLMOHAMMADZADEH; FARAJI; RASHCHI, 2018). Além disso, possui menor custo em relação a outros ácidos orgânicos, mais disponível e com ótimo desempenho como lixiviante (CHEN *et al.*, 2015a).

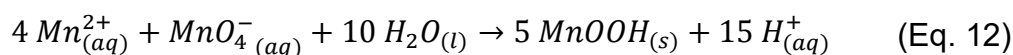
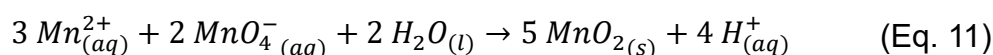
O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é o agente redutor mais comum usado na reciclagem de baterias de íon-lítio, reduzindo os metais cobalto, níquel e manganês para o estado de valência +2, aumentando consideravelmente a eficiência de lixiviação (GOLMOHAMMADZADEH; FARAJI; RASHCHI, 2018). No entanto, em concentrações mais elevadas, o H_2O_2 pode atuar como um agente oxidante ao invés de redutor, ou pode se decompor em água e oxigênio (GOLMOHAMMADZADEH; FARAJI; VAHIDI, 2017). Alguns compostos orgânicos vêm sendo estudados como agentes redutores, como glicose, ácido ascórbico, ou materiais alternativos, como resíduo de chá e pó de ramos de *Phytolacca Americana* (CHEN *et al.*, 2015a). Em comparação com o H_2O_2 , a glicose favorece a reação termodinamicamente, é mais barata, mais estável e mais segura de transportar, armazenar e manusear (BLEAM, 2016; SADEGHI; FERREIRA; SOARES, 2019).

A obtenção de metais/compostos metálicos de alta pureza é um dos principais

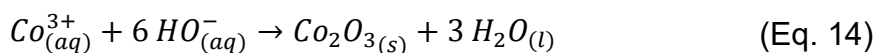
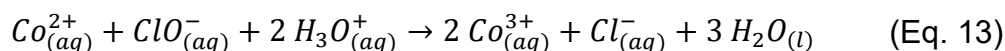
alvos dos processos de reciclagem. Todavia, a coexistência de vários íons metálicos no lixiviado dificulta o processo. Assim, para que seja possível atingir níveis satisfatórios de pureza, é necessário que o lixiviado passe por várias etapas de separação e extração, como por exemplo, precipitação seletiva, extração com solvente, e métodos eletroquímicos (LV *et al.*, 2018).

A precipitação seletiva é um processo químico único que vem sendo amplamente investigado e aplicado na extração de metais de sistemas complexos. Em algumas situações, é difícil precipitar apenas um íon da solução. Dessa forma, estratégias vêm sendo desenvolvidas para a separação dos metais da solução.

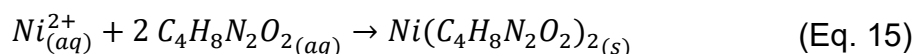
A separação do manganês do lixiviado pode ser efetuada através da adição de KMnO_4 , formando precipitado de dióxido de manganês (MnO_2) ou oxi-hidróxido de manganês (MnOOH), de acordo com as seguintes reações: (WANG; LIN; WU, 2009; CHEN *et al.*, 2015b; CHEN *et al.*, 2016)



O níquel e o cobalto são difíceis de serem separados. Uma possível estratégia é a oxidação do Co^{2+} a Co^{3+} para obter a precipitação seletiva do cobalto, conforme demonstrado por Joulié, Laucournet e Billy (JOULIÉ; LAUCOURNET; BILLY, 2014), utilizando NaClO como oxidante em $\text{pH} = 3$:

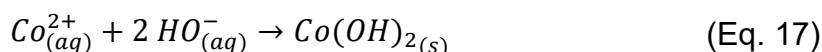
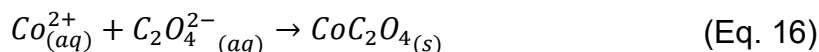


Uma outra estratégia é separar o níquel através da precipitação com dimetilglioxima (DMG) (CHEN *et al.*, 2016; LV *et al.*, 2018):

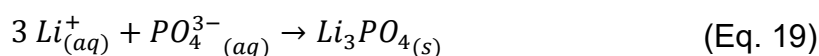
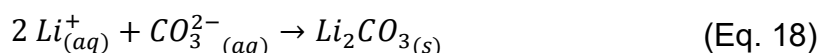


O cobalto também pode ser precipitado na forma de oxalato, através da adição

de ácido oxálico (CHEN *et al.*, 2016) ou oxalato de amônio (CHEN *et al.* 2015c), ou como hidróxido (WANG; LIN; WU, 2009). Nesses casos, a precipitação do cobalto deve ser feita após a separação do níquel, devido à proximidade nos valores de k_{ps} (CHEN *et al.*, 2016; MESHAM; PANDEY; MANKHAND, 2015; FREISER, 1992).



Por fim, a precipitação do lítio pode ser feita através da adição de carbonato de sódio (WANG; LIN; WU, 2009) ou de fosfato de sódio (CHEN *et al.* 2015b) ou ácido fosfórico (CHEN *et al.*, 2016):



Chen e colaboradores propuseram uma rota para a lixiviação e separação dos metais de catodos de baterias de íon-lítio. Inicialmente, os catodos foram lixiviados com ácido cítrico, utilizando glicose como agente redutor. Cerca de 99% do Li, 91% do Ni, 92% do Co e 94% do Mn foram lixiviados utilizando as condições: tempo de 120 minutos, temperatura de 80°C, concentração de ácido cítrico de 1,5 mol L⁻¹, relação sólido/líquido de 20 g L⁻¹, e concentração do agente redutor de 0,5 g g⁻¹. Os metais foram separados e recuperados através de precipitação seletiva, utilizando KMnO₄ para o manganês, DMG para o níquel, ácido oxálico para o cobalto, e ácido fosfórico para o lítio, com purezas da ordem de 99%. Também foi verificado que, após a precipitação dos metais, o lixiviante poderia ser utilizado com uma alta performance mesmo após 5 ciclos de lixiviação. Foi calculada uma eficiência global do processo de 98% (CHEN *et al.*, 2016).

Técnicas tradicionais de separação e extração não são economicamente viáveis em escala industrial, devido a desvantagens como rotas complicadas, consumo elevado de reagentes e grande geração de resíduos. Por isso, rotas curtas e eficientes para a reciclagem de baterias devem ser pesquisadas. Um possível

caminho é a síntese de materiais diretamente a partir de componentes das baterias ou de seus lixiviados (LV *et al.*, 2018). Esses materiais podem ser aplicados em diversas áreas, como novas baterias (SA *et al.*, 2015), sensores (RIBEIRO; FREITAS; FREITAS, 2021), catalisadores (SANTANA *et al.*, 2017; MOURA *et al.*, 2017; NATARAJAN *et al.*, 2017; FALQUETO *et al.*, 2018; PEGORETTI *et al.*, 2019) e adsorventes (NASCIMENTO *et al.*, 2018).

2.4.2 Processos de reciclagem de pilhas alcalinas de Zn–MnO₂

Os processos de reciclagem de pilhas exauridas de Zn–MnO₂ são similares aos das baterias de íon-lítio. Entretanto, devido ao menor valor agregado, tem sido objeto de menos estudos na literatura.

A Tabela 4 apresenta uma lista de tecnologias industriais de reciclagem de pilhas alcalinas de Zn–MnO₂ existentes.

Tabela 4 – Tecnologias industriais de reciclagem de baterias de pilhas alcalinas de Zn–MnO₂ no mundo.

(continua)

Companhia/processo	Processo	Local
AFE VALDI	Pirometalúrgico	França/Suíça
Batenus	Hidrometalúrgico	Alemanha
BATREC	Pirometalúrgico	Japão/Suíça
CITRON	Pirometalúrgico	França
CJC	Pirometalúrgico	Japão
INMETCO	Pirometalúrgico	EUA
MMM-Sedema	Hidrometalúrgico	Bélgica
PECOS	Pirometalúrgico	EUA
Recymet	Pirometalúrgico Hidrometalúrgico	Mundo

Tabela 4 – Tecnologias industriais de reciclagem de baterias de pilhas alcalinas de Zn–MnO₂ no mundo.

(conclusão)

Companhia/processo	Processo	Local
Recupyl	Hidrometalúrgico	Singapura/Polônia/EUA/Espanha
Retriev/Toxco	Físico Hidrometalúrgico	EUA
Revabat	Hidrometalúrgico	Bélgica/Holanda/Luxemburgo
TERA	Pirometalúrgico	Japão/Alemanha
Sumitomo	Pirometalúrgico	Japão
Waelz	Pirometalúrgico	Mundo

Fonte: FRÖHLICH; SEWING, 1995; RÁCZ; ILEA, 2013; SOBIANOWSKA-TUREK *et al.*, 2016; SOJKA; PAN; BILLMANN, 2020; MUKHLIS; MACKENZIE; RHAMDHANI, 2021; RETRIEV TECHNOLOGIES, 2022.

As rotas hidrometalúrgicas de reciclagem normalmente utilizam hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico como lixiviantes (BUZATU *et al.*, 2014; SADEGHI; JESUS; SOARES, 2020). São poucos os trabalhos na literatura que avaliaram o uso de ácidos orgânicos para a lixiviação dos metais de pilhas alcalinas de Zn–MnO₂ (YULIUSMAN *et al.*, 2018a; YULIUSMAN *et al.*, 2018b; DIXINI *et al.*, 2019). Apesar de no anodo o Zn ser facilmente extraído com ácidos inorgânicos, no catodo é necessário o uso de redutores para obtenção de altos percentuais de lixiviação, devido a formação/presença de MnO₂ (YULIUSMAN *et al.*, 2018a; SADEGHI; JESUS; SOARES, 2020). O H₂O₂ é o agente redutor tipicamente utilizado; atualmente, trabalhos vem avaliando alternativas, como o uso de glicose, ácido cítrico, ácido oxálico e ácido ascórbico (CHEN; LIAO; LIN, 2017; LANNOO *et al.*, 2019). O uso de técnicas auxiliares para a lixiviação, como micro-ondas e ultrassom também vem sendo investigadas (SADEGHI *et al.*, 2017; SADEGHI; FERREIRA; SOARES, 2019).

Após o processo de lixiviação dos metais, é necessária uma etapa para purificação de Mn e Zn. As técnicas mais comuns são precipitação química, extração por solvente e método eletroquímicos. Métodos de extração por solvente normalmente utilizam extratores catiônicos, como Cyanex (272, 301, 302) e D2EHPA (SADEGHI;

JESUS; SOARES, 2020).

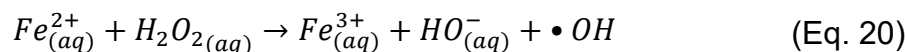
Métodos de precipitação química são variados. Caso o catodo e o anodo tenham sido separados previamente, os processos são mais simples. O trabalho de Freitas e colaboradores (FREITAS; PEGORETTI; PIETRI, 2007) mostrou a recuperação de manganês por precipitação química em meio alcalino, na forma de Mn_3O_4 , na presença de oxigênio dissolvido na solução. Já quando o catodo e o anodo estão misturados, outras estratégias devem ser usadas. Quintanilha e colaboradores precipitaram zinco como oxalato após adição de ácido oxálico em pH próximo a 1. Posteriormente, o manganês foi isolado como $MnO(OH)_2$ após ajuste de pH para 11, usando $KOH + H_2O_2$. Ambos foram recuperados com rendimentos maiores que 92% (QUINTANILHA *et al.*, 2014). O grupo de Chen precipitou manganês em pH 13, e posteriormente zinco em pH 10, obtendo os respectivos óxidos metálicos (MnO_2 e ZnO) após calcinar os precipitados. As taxas de recuperação foram acima de 90%, com alta pureza dos materiais (CHEN; LIAO; LIN, 2017). Já Sadeghi e colaboradores propuseram a precipitação do manganês com persulfato de sódio, precipitando MnO_2 com pureza de 99,7% (SADEGHI; FERREIRA; SOARES, 2019).

Assim como nas baterias de íon-lítio, materiais podem ser preparados a partir de constituintes das pilhas alcalinas de $Zn-MnO_2$ ou de lixiviados das mesmas, com aplicações em áreas como sensores (NG; TAN; KHOR, 2017), capacitores (CARVALHO *et al.*, 2017; DIXINI *et al.*, 2019), catálise (ALCARAZ *et al.*, 2019; MORAIS *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2020; PARK *et al.*, 2021; HUANG *et al.*, 2022) e adsorção (HUANG *et al.*, 2018; NIU *et al.*, 2020).

2.5 Processos Oxidativos Avançados

Processos oxidativos avançados (POAs) são definidos como processos que envolvem a geração *in situ* de agentes oxidantes fortes, como radicais hidroxila ($\bullet OH$, $E^\circ = 2,80 V$), em concentração suficiente para descontaminar águas residuais de maneira efetiva (SIRÉS *et al.*, 2014; YADAV; GUPTA; SHARMA, 2019). Os POAs também envolvem processos baseados em outras espécies oxidantes, como radicais sulfato e cloreto. Diversos processos vêm sendo investigados para serem utilizados como POAs. (MIKLOS *et al.*, 2018), que representam uma das opções mais promissoras para a remoção de compostos persistentes presentes em efluentes de tratamento de águas residuais (BAJPAI, 2017).

Um dos sistemas mais estudados dentre os POAs é o Fenton. Esse processo é baseado na formação de radicais hidroxila através da reação entre íons Fe^{2+} e H_2O_2 (AMETA *et al.*, 2018):



O radical hidroxila também pode ser produzido na presença de outros cátions (M^{n+}) e processos conectados com reações similares a reação Fenton podem ocorrer (PROUSEK, 1995):



Diversos processos oxidativos avançados vem sendo estudados e desenvolvidos, dentre os quais processos derivados do Fenton (foto-Fenton, tipo-Fenton, sono-Fenton), eletroquímicos (oxidação eletroquímica, eletro-Fenton), fotocatalíticos (fotólise UV, UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , fotocatalise homogênea e heterogênea), ozonização, entre outros (BRIENZA; ÖZKAL; PUMA, 2019; PAŹDZIOR; BILIŃSKA; LEDAKOWICZ, 2019).

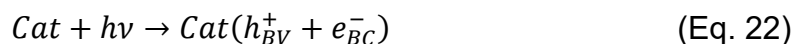
2.5.1 Fotocatálise

Um fotocatalisador é um material que altera a velocidade de uma reação na sua presença. O processo fotocatalítico inclui reações que ocorrem utilizando luz e um semicondutor (AMETA *et al.*, 2018). Esses materiais vêm sendo utilizados em diversas áreas, como a eliminação de contaminantes da água e do ar, controle de odores, inativação bacteriana, produção de H_2 a partir de água, inativação de células cancerígenas e muitas outras (CASBEER; SHARMA; LI, 2012).

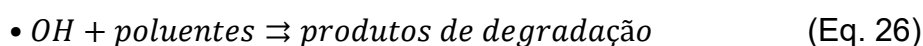
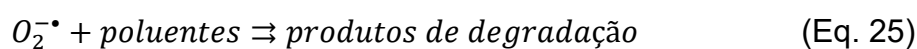
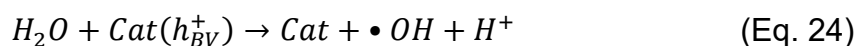
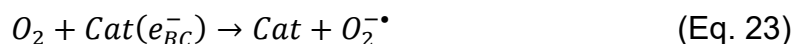
Os processos fotocatalíticos podem ser homogêneos, onde o catalisador está em solução, ou heterogêneos, no qual é utilizado um material semicondutor sólido (BRIENZA; ÖZKAL; PUMA, 2019). Os sistemas heterogêneos vêm se destacando, já que apresentam vantagens em relação aos homogêneos, como a expansão da faixa de pH de trabalho, a redução de formação de lodo, facilidade na separação dos produtos, maior estabilidade e a possível reutilização do catalisador em outros ciclos

(BOKARE; CHOI, 2014; AMETA *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2019).

O princípio da fotocatalise envolve a foto-excitação de um material fotossensível (podem ser óxidos metálicos, semicondutores, redes metalorgânicas (MOFs, do inglês – *Metal-organic framework*), hidróxidos em duplas camadas, entre outros). Quando uma radiação ($h\nu$), seja ela no visível ou no UV, é absorvida pelo material (Cat), um elétron (e^-) é excitado da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do fotocatalisador, deixando uma vacância (h^+) na banda de valência. A energia necessária para que esse processo ocorra é chamada de *bandgap*. Esse processo leva a formação de um estado fotoexcitado, gerando um par elétron-vacância ($e^- + h^+$), conforme representado pela equação 22 (CASBEER; SHARMA; LI, 2012; AMETA *et al.*, 2018):

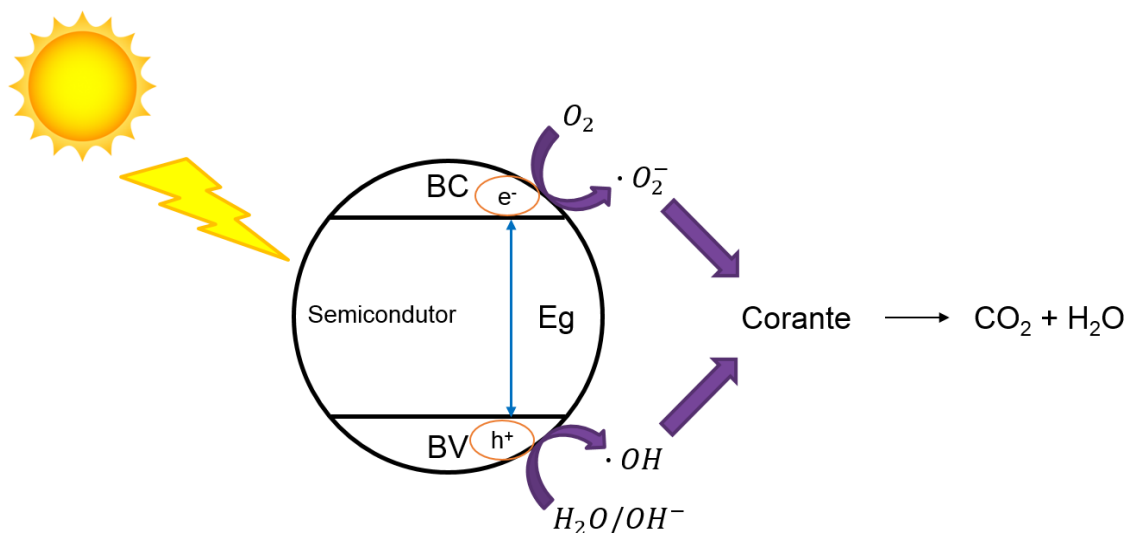


Os portadores de carga de elétrons e de vacâncias viajam para a superfície dos materiais, onde podem reagir com compostos adsorvidos. O elétron fotoexcitado pode reduzir o oxigênio dissolvido para produzir espécies reativas de oxigênio (ERO), como o ânion radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) (equação 23). Simultaneamente, a vacância fotoinduzida pode oxidar a água para produzir um radical hidroxila ($\bullet OH$) (equação 24). Ambas as espécies, juntamente com outras geradas, podem reagir com compostos orgânicos que produzem subprodutos intermediários que, sob exposição prolongada a radiação ultravioleta (UV) de alta energia, podem ser mineralizados em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e íons inorgânicos, como halogenetos, nitrato e sulfato (equações 25 e 26) (PILLAI *et al.*, 2017):



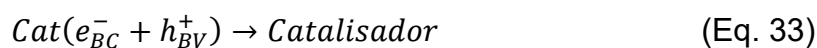
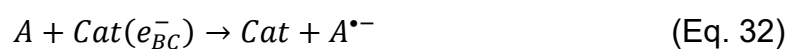
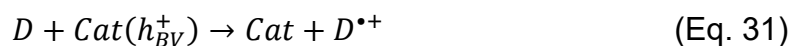
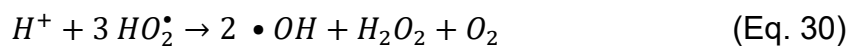
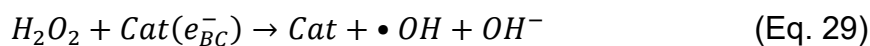
Uma representação esquemática do funcionamento do processo fotocatalítico é apresentada na Figura 3:

Figura 3 – Representação do processo de fotocatalise utilizando um semicondutor.



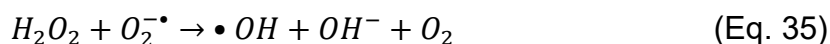
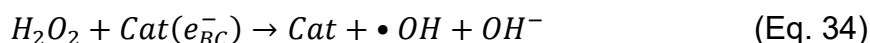
Fonte: adaptado de PILLAI *et al.* (2017).

Outras reações que podem ocorrer paralelamente ao processo são apresentadas abaixo:



As equações 27 e 28 acima mostram a formação de peróxido de hidrogênio, conhecido por se dividir em dois radicais hidroxila através de fotólise aquosa ou por aceitar um elétron (equação 29). As equações 31 e 32 apresentam as reações a partir das quais a vacância (h_{BV}^+) pode reagir diretamente com uma molécula adsorvida de um doador de elétron orgânico (D) e como um elétron na banda de condução (e_{BC}^-) pode reduzir uma molécula aceptora de elétrons adsorvida (A). A equação 33 mostra a recombinação entre o par elétron-vacância, em uma reação que libera calor (BRIENZA; ÖZKAL; PUMA, 2019; OLADIPO *et al.*, 2020).

A adição de H_2O_2 pode aumentar a eficiência do processo de descoloração, através da captura dos elétrons na banda de valência, prevenindo a recombinação do par elétron-vacância (eq. 34), e gerando radicais hidroxila adicionais a partir da reação com o radical superóxido (eq. 35) ou através da própria fotólise (eq. 36) ($\lambda < 300$ nm) (MALATO *et al.*, 2009; ARMAKOVIĆ *et al.*, 2015; RAHMATI; NAYEBI; AYATI, 2021).



Materiais fotocatalíticos vem sendo sintetizados em diversas formas, como pós, fibras e filmes, utilizando variados métodos de síntese, como sol-gel, hidrotermal, solvotermal, eletrodeposição, precipitação química/coprecipitação, sonoquímica, mecanoquímica, processos de síntese assistidos por micro-ondas, entre outros. Esses materiais podem ser suportados em outros, como zeólitas, argilas, nanotubos de carbono, fibras, biopolímeros, entre outros (SANTANA *et al.*, 2017; QURESHI *et al.*, 2020).

Materiais semicondutores à base de óxidos metálicos têm atraído interesse científico nos últimos anos devido à sua diversidade estequiométrica e propriedades óticas, magnéticas, eletrônicas e químicas ajustáveis. Diversos semicondutores à base de óxidos metálicos, como ZnO , TiO_2 , CuO , óxidos de ferro, CeO_2 , Al_2O_3 , etc., mostraram excelente desempenho fotocatalítico com radiação ultravioleta. Entretanto, devido a valores elevados de *bandgap*, apresentam baixa fotoatividade sob irradiação de luz visível, e funcionando melhor sob radiação ultravioleta ($\lambda \leq 380$ nm) (OLADIPO

et al., 2020).

Nanopartículas de óxidos do tipo espinélio são considerados excelentes candidatos para fotocatalise, devido à essa estrutura de metais de transição fornecerem alta quantidade de íons em seus sítios octaédricos que trocam com os sítios tetraédricos, aumentando assim a atividade fotocatalítica (TATARCHUK *et al.*, 2019). A literatura relata que óxidos do tipo espinélio de cobalto apresentam menor *bandgap*, permitindo o uso de radiação no visível para processos fotocatalíticos (SHIBLI; ARUN; RAJ, 2015; ALALI *et al.*, 2016).

2.5.2 Aplicações de óxidos metálicos em fotocatalise

Lou e colaboradores sintetizaram nanobastões de Co_3O_4 e avaliaram a eficiência do composto na degradação fotocatalítica de 3 corantes, avaliando parâmetros como temperatura de calcinação, quantidade de fotocatalisador e fonte de irradiação (UV e visível). O composto mostrou-se ativo na degradação dos 3 diferentes corantes, sendo verificado que eficiências maiores de descoloração foram obtidas com temperaturas menores de calcinação, maior massa do fotocatalisador e com uso de lâmpada UV (LUO *et al.*, 2007).

ZnCo_2O_4 com nanoestrutura hierárquica de *marigold flowers* foi estudado na fotodegradação do corante azul de metileno por Kokane e colaboradores. O material foi sintetizado por um método hidrotermal, e sua atividade fotocatalítica foi avaliada sob irradiação de luz visível ($\lambda > 420 \text{ nm}$), sendo avaliado o material o efeito do anelamento do composto na fotocatalise. Após 350 minutos, os compostos com e sem anelamento degradaram, respectivamente, 90% e 50% da solução do corante (KOKANE *et al.*, 2017).

Jeghan e Kang sintetizaram uma cobaltita de cobre (CuCo_2O_4) com arquitetura do tipo ouriço (*urchin-like*) através de um método hidrotermal simples. A nanoestrutura de CuCo_2O_4 apresentou excelente atividade fotocatalítica sob iluminação de luz solar estimulada na degradação de uma solução do corante alaranjado de metila. As atividades fotocatalíticas foram examinadas pela degradação do corante sem ajustar o pH da solução corante. Cerca de 50 mL de alaranjado de metila (10 mg L^{-1}) foram colocados em um béquer de 100 mL e 30 mg do catalisador foram adicionados. Após 240 minutos, a solução do corante foi completamente descolorida (JEGHAN; KANG, 2017).

Nanopartículas de CuO foram sintetizadas por Ramesh por precipitação

química. O material foi avaliado na descoloração dos corantes azul de metileno (AM), amarelo ácido 23 (AA 23) e preto reativo 5 (PR 5) na presença de luz visível. Após 5 horas, foram obtidos 43,5%, 66,3% e 67,8% de descoloração para os corantes AM, AA 23 e PR 5, respectivamente, obedecendo cinéticas de pseudo primeira ordem (RAMESH, 2021).

2.5.3 Aplicações de óxidos reciclados de baterias em fotocatalise

O uso de óxidos do tipo espinélio utilizando materiais reciclados de baterias vem obtendo resultados satisfatórios na degradação de corantes (SANTANA *et al.*, 2017; MOURA *et al.*, 2017; MAGNAGO *et al.*, 2018; FALQUETO *et al.*, 2018; ROCHA *et al.*, 2019; MORAIS *et al.*, 2020).

Falqueto e colaboradores estudaram as propriedades fotocatalíticas de filmes de $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ proveniente da reciclagem de baterias de íon-Li na degradação do corante reativo preto 5. Cobalto metálico foi eletrodepositado e então utilizado, juntamente com H_2O_2 , na fotodegradação do corante. O Co metálico foi convertido *in situ* em Co_3O_4 com estrutura do tipo espinélio, levando a uma eficiência na descoloração do corante de 85% após 210 minutos sob radiação UV (FALQUETO *et al.*, 2018).

As propriedades fotocatalíticas de uma mistura de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ reciclados de baterias de íon-Li na degradação do corante azul de metileno foram estudadas por Santana e colaboradores (SANTANA *et al.*, 2017). O material foi sintetizado pelo método sol-gel e calcinado a 450°C . Com a adição de H_2O_2 e sob irradiação UV, apresentando eficiência de descoloração de 90% após 10h e 100% após 24h.

Outros compostos sintetizados a partir da reciclagem de baterias, como ferritas de manganês (MORAIS *et al.*, 2020), cobalto (MOURA *et al.*, 2017), níquel (MAGNAGO *et al.*, 2018) e cobre (ROCHA *et al.*, 2019) também apresentam resultados promissores na descoloração de corantes. Enquanto muitos trabalhos apresentam cinéticas de primeira ordem, o trabalho de Rocha e colaboradores apresentou uma cinética de segunda ordem (ROCHA *et al.*, 2019).

2.6 Supercapacitores

O crescimento global da população leva ao aumento na capacidade energética do planeta. Até hoje, combustíveis fósseis têm sido amplamente explorados para as necessidades energéticas. Entretanto, tratam-se de fontes não renováveis, gerando a necessidade de desenvolver fontes alternativas de energia (SARAVANAKUMAR *et al.*, 2018). Na última década, esforços significativos foram direcionados em pesquisa voltadas para o desenvolvimento de sistemas de energia renovável. Entre os dispositivos de armazenamento de energia, supercapacitores tem recebido grande atenção devido às suas propriedades eletroquímicas superiores (SAMANTARA; RATHA, 2018).

Os capacitores comuns apresentam densidade de potência relativamente elevada (carga e descarga acontecem de maneira rápida), entretanto possuem baixa densidade de energia (acumulam pequenas quantidades de energia); já uma bateria apresenta o comportamento oposto (baixa densidade de potência e alta densidade de energia). Um supercapacitor, por sua vez, alia as melhores características de cada um (alta densidade energética frente a de um capacitor comum, e alta densidade de potência em comparação a uma bateria). Além disso, apresentam ciclo de vida e vida útil mais longos, características que permitem que sejam utilizados para diversas aplicações de armazenamento e liberação de energia, como veículos elétricos e veículos a células combustíveis, fontes de alimentação ininterruptas, *backups* de memórias voláteis, sistemas de captação de energia, painéis solares ou turbinas eólicas (REGO, 2011; WANG; ZHANG; ZHANG, 2012; LIBICH *et al.*, 2018; SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020).

O funcionamento de um supercapacitor é baseado no armazenamento de energia e na distribuição dos íons vindos do eletrólito em relação à área de superfície dos eletrodos. Dependendo do mecanismo de armazenamento de energia, supercapacitores podem ser classificados como: capacitores eletroquímicos de dupla camada (EDLCs, do inglês *electrochemical double-layer capacitors*), pseudocapacitores, e supercapacitores híbridos (SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020).

Os EDLCs podem armazenar carga eletrostaticamente ou por meio de processos não Faradâicos, não envolvendo transferência de carga entre o eletrodo e o eletrólito. Os materiais mais comumente utilizados são carbonosos, como grafite, grafeno e nanoestruturas de carbono; esses materiais possuem como característica uma alta superfície. Diferentemente dos EDLCs, os pseudocapacitores armazenam carga através de processos Faradâicos, que envolvem transferência de carga entre o

eletrodo e o eletrólito. Exemplos de materiais utilizados como pseudocapacitores são polímeros redox e óxidos metálicos redox. Os EDLCs oferecem boa estabilidade cíclica e bom desempenho de potência, enquanto pseudocapacitores apresentam melhores capacitâncias específicas. Sistemas híbridos, por sua vez, oferecem uma combinação de ambos. Com a combinação apropriada de eletrodos, é possível aumentar a voltagem da célula, levando a uma melhoria nas densidades de energia e potência (JAYALEKSHMI; PUTHIRATH, 2014; SARAVANAKUMAR *et al.*, 2018; SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020).

Óxidos metálicos, especialmente na forma de nanomateriais, vem sendo estudados como potenciais materiais para eletrodos de pseudocapacitores, devido à facilidade de fabricação em larga escala e suas ricas reações redox envolvendo diferentes íons, o que contribui para capacitâncias mais altas do que materiais carbonosos de dupla camada (LIU; NEALE; CAO, 2016).

Dentre os óxidos de metais de transição, os de rutênio (RuO_2) tem sido os mais estudados, devido sua ampla janela de potencial, reações redox altamente reversíveis, alta condutividade, alta capacitância específica, boa estabilidade térmica, longo ciclo de vida, entre outros. Embora o RuO_2 hidratado amorfo possa fornecer capacitância específica extremamente alta, suas desvantagens, como custo relativamente alto e danos ao meio ambiente, impedem que ele seja usado na comercialização de supercapacitores. Como uma abordagem alternativa, pesquisadores vêm realizando significativos esforços a fim de encontrar materiais mais baratos e ecológicos, que exibissem um comportamento eletroquímico semelhante ao do RuO_2 (WANG; ZHANG; ZHANG, 2012).

Recentemente, óxidos metálicos de metais de transição, em especial óxidos binários com estruturas do tipo espinélio, como MnCo_2O_4 (VENKATACHALAMA *et al.*, 2015), NiCo_2O_4 (LIU *et al.*, 2013), CuCo_2O_4 (DAS *et al.*, 2018), e ZnCo_2O_4 (RAJESH *et al.*, 2016), têm atraído muita atenção de pesquisadores. Esse tipo de óxido possui maior condutividade elétrica do que os óxidos metálicos individuais, indicando a contribuição de ambos os componentes para a capacitância total, resultando em melhor desempenho eletroquímico do que os componentes individuais (NARAYANAN; JOSEPH, 2018).

Os óxidos metálicos binários contêm pelo menos um íon de metal de transição e um ou mais íons eletroquimicamente ativos/inativos. Esses óxidos binários podem exercer o efeito sinérgico dos puros, o que pode melhorar o desempenho capacitivo

com uma janela potencial ampliada, condutividade superior, mais sítios ativos e maior estabilidade (ZHANG *et al.*, 2015a).

2.6.1 Aplicações de óxidos metálicos como capacitores

O grupo de pesquisa de Nguyen observou que nanopartículas de Co_3O_4 sobre a superfície de óxido de grafeno reduzido (rGO) apresentavam capacitância específica de 545 F g^{-1} , muito superior à do Co_3O_4 (100 F g^{-1}). Este resultado também foi acompanhado de uma melhora na resposta de detecção de H_2O_2 em solução, cerca de 4 vezes maior (NGUYEN *et al.*, 2106).

Nanobarras de MnCo_2O_4 com estrutura de espinélio foram sintetizadas por Venkatachalama e colaboradores, sendo avaliadas como capacitores. O material apresentou capacitância específica de $718,75 \text{ F g}^{-1}$ a uma densidade de corrente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$, apresentando comportamento Faradáico e podendo ser utilizado como potencial candidato para armazenamento energético em supercapacitores (VENKATACHALAMA *et al.*, 2015).

Microesferas de ZnCo_2O_4 foram sintetizadas e avaliadas como capacitor por Rajesh e colaboradores. Possuindo elevada área superficial, as microesferas do material apresentaram alta capacitância específica ($853,6 \text{ F g}^{-1}$ a uma densidade de corrente de 2 A g^{-1}), boa taxa de performance ($417,1 \text{ F g}^{-1}$ a 10 A g^{-1}) e excelente estabilidade cíclica (92.7% de retenção da capacitância após 3000 ciclos em densidade de corrente de 10 A g^{-1}). Os pesquisadores atribuíram a boa performance eletroquímica à textura porosa, alta área superficial e efeito sinérgico entre os dois metais (RAJESH *et al.*, 2016).

Zhan e colaboradores sintetizaram nanopartículas de CuO suportadas em carvão ativado preparado a partir de cascas de amendoim. A sinergia entre a capacitância de dupla camada proveniente do material carbonoso com grande área superficial ($2640,55 \text{ m}^2$) e a capacitância faradáica das nanopartículas do óxido de cobre (tamanho de 10–20 nm) permitiu alcançar uma capacitância específica de até 530 F g^{-1} a 1 A g^{-1} , com estabilidade de 92,5% após 10000 ciclos de carga e descarga (ZHAN *et al.*, 2021).

2.6.2 Aplicações de materiais reciclados de baterias como capacitores

O comportamento como supercapacitor de cobalto metálico reciclado de baterias de íon-lítio foi estudado por Garcia e colaboradores (GARCIA *et al.*, 2012). As capacitâncias específicas calculadas a partir da curva de carga/descarga em 0,23 e 2,3 mA cm⁻² foram de 601 e 384 F g⁻¹, respectivamente, mostrando a viabilidade da reciclagem de cobalto de baterias de íon-lítio e sua aplicação como supercapacitor.

A partir da reciclagem de catodos de baterias exauridas de Zn–MnO₂, Dixini e colaboradores (DIXINI *et al.*, 2019) sintetizaram materiais constituídos de uma mistura de α -MnO₂, Mn₃O₄ e ZnMn₂O₄. A aplicação dos mesmos como pseudocapacitor foi avaliada. As capacitâncias específicas após 1000 ciclos de voltametria cíclica a 50 mV s⁻¹ foram de 350 F g⁻¹ e 125 F g⁻¹. Após 500 ciclos galvanostáticos a 1,0 A g⁻¹, os materiais apresentaram capacitâncias específicas de 275 F g⁻¹ e 150 F g⁻¹.

2.7 Catálise na Despolimerização de PET

O Polietileno tereftalato ou politereftalato de etileno, abreviado como PET, é uma das resinas termoplásticas semicristalinas mais abundantes, possuindo grande importância comercial. Seu uso é comercialmente popular em fibras para roupas, líquidos e recipientes para alimentos (MANDAL; DEY, 2018).

Sua tenacidade e natureza não degradável que faz com que seus resíduos aumentem ao longo dos anos, constituindo um risco quando despejado após o uso no meio ambiente, causando sérios problemas (RAHEEM *et al.*, 2019). Os métodos disponíveis para a reciclagem de PET são: a primária, a secundária ou mecânica, a terciária ou química e recuperação de energia através da incineração (SHEEL; PANT, 2018).

A reciclagem terciária ou química é um método que segue os princípios de desenvolvimento da sustentabilidade. É adequada, para muitas aplicações industriais e comerciais a torna atrativa para os interesses dos pesquisadores. Nela, a cadeia de PET é quebrada em monômeros (despolimerização) catalisada por óxidos metálicos. Os principais métodos de despolimerização de PET incluem a quimólise dos materiais poliméricos com reagentes digestivos em excesso, tais como glicóis (glicólise); água, ácido e alcalino (hidrólise); aminas (aminólise); álcoois como metanol, etanol, etc. (alcoólise) e amônia (amonólise) (AL-SABAGH *et al.*, 2016). A síntese de catalisadores ideais para a despolimerização do PET é atrativa para os interesses científico, ambiental, tecnológico e inovação.

A glicólise é uma reação de transesterificação de resíduos de PET com excesso de glicol na faixa de temperatura de 180-240 °C, na presença de catalisador para produzir BHET. Este método envolve a quebra de ligações PET éster por um glicol (EG, DEG e PG) para produzir BHET, dímeros e oligômeros (SINHA; PATEL; PATEL, 2010). Os catalisadores comumente empregados nessa reação são: organometálicos; acetato metálicos (Zn, Co, Mg e outros); óxidos; líquidos iônicos; entre outros (SIDDIQUI *et al.*, 2021). É o mais amplamente utilizado comercialmente de todos os métodos de reciclagem de produtos químicos para PET, e tem sido praticado por empresas famosas como DuPont, Dow Chemicals, Goodyear, Shell Poliéster, Zimmer, Eastman, Kodak e outras (RAHEEM *et al.*, 2019).

Imran e colaboradores (IMRAN *et al.*, 2013) estudaram uma série de óxidos (ZnO, Co₃O₄, Mn₃O₄, ZnMn₂O₄, CoMn₂O₄ e ZnCo₂O₄) como catalisadores para a reciclagem de PET via glicólise. Sob condições relativamente brandas (260 °C e 5 atm), o espinélio tetragonal ZnMn₂O₄ apresentou os melhores resultados (92,2% de degradação), sendo que óxidos mistos apresentaram resultados melhores do que os puros. A alta atividade catalítica pode ser atribuída a grande área superficial, sítios ácidos leves e fortes, e alta concentração de sítios ácidos.

O grupo de Alzuhairi avaliou o uso de nanopartículas de ZnO como catalisador para a reciclagem de PET por glicólise. Foi verificada a existência de correlação entre o tamanho de partícula e a atividade catalítica. Com apenas 0,15% em massa de catalisador, foi obtida eficiência de 90% em 60 minutos de reação, enquanto na ausência de catalisador, a mesma reação se processou em 7 horas (ALZUHAIRI; KHALIL; HADI, 2017).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral a recuperação de metais de baterias de íon-Li e de pilhas alcalinas Zn–MnO₂ exauridas, na forma de óxidos, e suas aplicações como catalisadores na degradação do corante azul de metileno por um processo tipo foto-Fenton, como catalisadores da degradação de PET por glicólise, e como capacitores eletroquímicos.

3.2 Objetivos específicos

- Promover a recuperação de metais de baterias exauridas de íon-Li e de pilhas alcalinas Zn–MnO₂, através de lixiviação com ácido cítrico (catodo e anodo de bateria de íon-Li e de pilha alcalina Zn–MnO₂) e ácido acético (anodo de bateria de íon-Li);
- Sintetizar precursores oxalato Co, Mn–Co, Zn–Co, Cu–Co e citrato Cu, a partir dos lixiviados dos catodos e anodos de baterias exauridas de íon-Lítio e pilhas alcalinas de Zn–MnO₂;
- Sintetizar, a partir dos respectivos precursores, os óxidos Co, Mn–Co, Zn–Co, Cu–Co e Cu;
- Preparar, a partir do anodo de pilhas alcalinas, os óxidos Zn–80, Zn–450 e Zn–700;
- Analisar a composição química dos materiais das baterias, dos lixiviados, dos precursores e dos óxidos por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES);
- Caracterizar estruturalmente os materiais das baterias, os precursores e os óxidos sintetizados por Difração de Raios X (DRX);
- Caracterizar estruturalmente e termicamente os precursores por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman e análise termogravimétrica (ATG);
- Caracterizar morfologicamente os precursores e os óxidos sintetizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);

- Avaliar a eficiência dos óxidos Co, Mn–Co, Zn–Co, Cu–Co na descoloração do corante azul de metileno por um processo tipo foto-Fenton;
- Avaliar a eficiência dos óxidos Cu–Co e Cu como capacitores eletroquímicos;
- Avaliar a eficiência dos óxidos Mn–Co, Zn–Co, Cu–Co, Zn–80, Zn–450 e Zn–700 na degradação de PET por glicólise.

4. METODOLOGIA

4.1 Triagem e desmantelamento das baterias

As pilhas alcalinas de Zn–MnO₂ e as baterias de íon-lítio foram fisicamente desmanteladas, sendo separados os catodos e os anodos para este trabalho.

O catodo e o anodo de bateria de íon-lítio foram secos em estufa a temperatura de 120°C por 24 horas para eliminar o solvente, e então raspado com uma espátula para remover o material ativo da folha de alumínio (no catodo) e da folha de cobre (no anodo). Os catodos e anodos das pilhas alcalinas de Zn–MnO₂ e das baterias de íon-lítio lavados com água destilada e secos a temperatura de 80°C por 48 horas. Após a secagem, os materiais do catodo de bateria de íon-lítio, e do catodo e do anodo de pilhas alcalinas de Zn–MnO₂ foram macerados em gral de ágata. A folha de cobre do anodo de bateria de íon-lítio foi cortada em pequenos pedaços (aproximadamente 0,25 cm²) com uma tesoura.

4.2 Lixiviação do Catodo de Bateria de Íon-Li e do Catodo e Anodo de Pilha Alcalina de Zn–MnO₂ com Ácido Cítrico

No processo de lixiviação do catodo de bateria de íon-lítio, foi adicionado em um béquer de 2 L, 20,0 g do material, 1,0 L de uma solução de ácido cítrico (Neon, Brasil) 1,5 mol L⁻¹ (razão sólido/líquido de 20 g L⁻¹) e 10,0 g de glucose (Neon, Brasil) como agente redutor (proporção 0,5 g/g). O procedimento foi realizado sob agitação magnética constante, aquecimento a 80 °C, durante 4 horas. Após o término do processo e resfriamento da solução, a mesma foi filtrada em papel de filtro faixa azul.

No processo de lixiviação do catodo de pilha alcalina de Zn–MnO₂, foi adicionado em um béquer de 2 L, 20,0 g do material, 1,0 L de uma solução de ácido cítrico 1,5 mol L⁻¹ (razão sólido/líquido de 20 g L⁻¹) e 10,0 g de glucose como agente redutor (proporção 0,5 g/g). O procedimento foi realizado sob agitação magnética constante, aquecimento a 80 °C, durante 4 horas. Após o término do processo e resfriamento da solução, a mesma foi filtrada em papel de filtro faixa azul.

No processo de lixiviação do anodo de pilha alcalina de Zn–MnO₂, foi adicionado em um béquer de 500 mL, 5,0 g do material, 237,5 mL de uma solução ácido cítrico 1,5 mol L⁻¹ e 12,5 mL de H₂O₂ 30 % (Êxodo Científica, Brasil) como agente

oxidante (proporção 5% v/v). A razão sólido/líquido utilizada foi de 20 g L⁻¹. O procedimento foi realizado sob agitação magnética constante, aquecimento a 80 °C, durante 4 horas. Após o término do processo e resfriamento da solução, a mesma foi filtrada em papel de filtro faixa azul.

4.3 Lixiviação do Anodo de Bateria de Íon-Li com Ácido Acético

No processo de lixiviação do anodo de bateria de íon-lítio, foi adicionado em um béquer de 500 mL, 2,0 g do material, 100,0 mL de uma solução de ácido acético (Anidrol, Brasil) 2,0 mol L⁻¹ (razão sólido/líquido de 16 g L⁻¹) e 25,0 mL de H₂O₂ 30 % (Êxodo Científica, Brasil) como agente oxidante (proporção 20% v/v). O procedimento foi realizado sob agitação magnética constante, aquecimento a 80 °C, durante 4 horas. Após o término do processo e resfriamento da solução, a mesma foi filtrada em papel de filtro faixa azul.

4.4 Síntese dos Precursores Oxalato Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co

Os precursores oxalato Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co foram preparados por coprecipitação dos metais de interesse presentes nos lixiviados utilizando ácido oxálico. A nomenclatura utilizada para os precursores oxalato remete aos principais metais de cada lixiviado (Co do catodo de bateria de íon-Li, Cu do anodo de bateria de íon-Li, Mn do catodo de pilha alcalina Zn–MnO₂, e Zn do anodo de pilha alcalina Zn–MnO₂).

O precursor oxalato Co foi preparado adicionando, em um béquer de 400 mL, 150 mL do lixiviado do catodo de LIBs, mantido sob agitação por 30 minutos. Então, foi adicionado 66,0 mL de uma solução de ácido oxálico (Proquimios, Brasil) 0,5 mol L⁻¹ para a formação do precipitado de oxalato. Após 1 hora de agitação, o sólido precipitado foi filtrado em papel de faixa azul, lavado várias vezes com água ultrapura e seco em estufa a 60 °C por 48 horas.

O precursor oxalato Mn–Co foi preparado adicionando, em um béquer de 400 mL, 100 mL do lixiviado do catodo de LIBs e 30 mL do lixiviado do catodo de pilha alcalina, mantido sob agitação por 30 minutos para garantir a homogeneização da solução resultante. Então, foi adicionado 60,0 mL de uma solução de ácido oxálico 0,5

mol L⁻¹ para a formação do precipitado de oxalato. Após 1 hora de agitação, o sólido precipitado foi filtrado em papel de faixa azul, lavado várias vezes com água ultrapura e seco em estufa a 60 °C por 48 horas.

O precursor oxalato Zn–Co foi preparado adicionando, em um béquer de 400 mL, 120 mL do lixiviado do catodo de LIBs e 50 mL do lixiviado do anodo de pilha alcalina, mantido sob agitação por 30 minutos para garantir a homogeneização da solução resultante. Então, foi adicionado 60,0 mL de uma solução de ácido oxálico 0,5 mol L⁻¹ para a formação do precipitado de oxalato. Após 1 hora de agitação, o sólido precipitado foi filtrado em papel de faixa azul, lavado várias vezes com água ultrapura e seco em estufa a 60 °C por 48 horas.

O precursor oxalato Cu–Co foi preparado por coprecipitação com ácido oxálico, adicionando, em um béquer de 400 mL, 110 mL do lixiviado do cátodo de LIBs e 30 mL do lixiviado do ânodo de LIBs, mantido sob agitação por 30 minutos para garantir a homogeneização da solução resultante. Então, foi adicionado, gota a gota (velocidade média de 20 mL/h), 52,0 mL de uma solução de ácido oxálico 0,5 mol L⁻¹ para a formação do precipitado de oxalato. Após 1 hora de agitação, o sólido precipitado foi filtrado em papel de faixa azul, lavado várias vezes com água ultrapura e seco em estufa a 60 °C por 48 horas.

4.5 Síntese do Precursor Citrato Cu

O precursor citrato Cu foi preparado diretamente a partir do anodo de bateria de íon-Li, adicionando, em um béquer de 400 mL, 3,75 g de folhas de cobre provenientes do anodo das baterias de íon-Li, 187,5 mL de ácido cítrico 1,5 mol L⁻¹ (razão sólido/líquido de 20 g L⁻¹) e, em pequenas bateladas, 33,0 mL de H₂O₂ 30 % (Êxodo Científica, Brasil) como agente oxidante (proporção 15% v/v). O procedimento foi realizado sob agitação magnética constante, aquecimento a 80 °C, durante 4 horas. Após o término do processo e resfriamento da solução, o sólido precipitado foi filtrado em papel de faixa azul, lavado várias vezes com água ultrapura e seco em estufa a 60 °C por 48 horas.

4.6 Síntese dos Óxidos Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co

Os óxidos Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co foram preparados através da calcinação dos respectivos precursores de oxalato. Após a secagem em estufa, os precursores foram macerados em gral de ágata, e 2,0g dos mesmos foram colocados em cadinhos de porcelana com tampa, e então calcinados em forno mufla modelo LF00212 (JUNG, Brasil) em atmosfera de ar a 450°C por 3 horas, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Após resfriamento natural na própria mufla, os óxidos foram macerados em gral de ágata.

4.7 Síntese do Óxido Cu

O óxido Cu foi sintetizado a partir do precursor citrato Cu. O precursor foi macerado em graal de ágata, e calcinado em forno tipo mufla a 450 °C por 3 horas, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A amostra foi resfriada dentro da própria mufla, e macerada em graal de ágata.

4.8 Preparo dos Óxidos Zn–80, Zn–450 e Zn–700

O óxido de zinco foi preparado a partir de pilha alcalina de Zn–MnO₂. O anodo foi lavado em solução de ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹, a fim de remover o eletrólito de maneira mais eficiente, e posteriormente com água deionizada, até verificar que o pH estivesse neutro. Após, o anodo lavado foi seco em estufa a 80°C por 48 horas. Após a secagem, o material foi macerado em graal de ágata, dando origem ao óxido Zn–80. Após, parte do material foi calcinado em forno tipo mufla a 450°C e a 700°C por 3 horas, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A amostras foram resfriadas dentro da própria mufla, e maceradas em graal de ágata, dando origem aos óxidos de zinco Zn–450 e Zn–700, respectivamente.

4.9 Descoloração do Corante Azul de Metileno por Processo Tipo Foto-Fenton

A descoloração do corante azul de metileno (AM) foi avaliada utilizando os óxidos Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co, sob as seguintes condições: pH = 6,7; [H₂O₂] = 0,019 mol L⁻¹; m_{cat} = 20 mg. Os ensaios foram realizados utilizando 50,00 mL de uma

solução de azul de metileno (Neon, Brasil) 20 mg L⁻¹. Para isso, foram utilizados oito béqueres de 100 mL contendo: (a) AM; (b) AM + 3 mL de H₂O₂ 0,0194 mol L⁻¹; (c) AM + 20 mg de óxido Co; (d) AM + 3 mL de H₂O₂ 0,0194 mol L⁻¹ + 20 mg de óxido Co; (e) AM + 20 mg de óxido Mn–Co; (f) AM + 3 mL de H₂O₂ 0,0194 mol L⁻¹ + 20 mg de óxido Mn–Co, (g) AM + 20 mg de óxido Zn–Co; (h) AM + 3 mL de H₂O₂ 0,0194 mol L⁻¹ + 20 mg de óxido Zn–Co, (i) AM + 20 mg de óxido Cu–Co; (j) AM + 3 mL de H₂O₂ 0,0194 mol L⁻¹ + 20 mg de óxido Cu–Co. Os béqueres contendo as soluções permaneceram sob radiação UV utilizando uma cabine de luz da T&M INSTRUMENTS CL6I-45S, com fonte de luz Ultravioleta (comprimento de onda igual a 254 nm e potência igual a 20 W). Não foi realizada uma etapa prévia de adsorção para o experimento. Em uma avaliação prévia, os óxidos não removeram o corante por adsorção após 1 hora. Em tempos pré-determinados (15, 30, 45, 60, 75, 90 e 120 minutos), as soluções (a)–(j) foram analisadas no espectrofotômetro UV-Vis DR5000 (Hach, EUA), utilizando o comprimento de onda de 665 nm.

4.10 Preparo dos eletrodos para ensaios eletroquímicos

Para o óxido Cu, foram preparada uma mistura contendo 8,573 mg do material, 1,035 mg de *carbon black*, e 0,676 mg de fluoreto de polivinilideno (PVDF) na proporção de 85:10:5 m/m/m. A mistura foi dispersa em 1000 µL NMP (n-metilpirrolidona) e deixada em banho com ultrassom por 2 horas, formando uma dispersão. Esta dispersão foi espalhada sobre o substrato de carbono vítreo (7,3 mm²) através de gotejamento (10 µL) com o auxílio de uma micropipeta. Em seguida, os eletrodos foram levados a estufa a 60 °C por 24 horas.

Para o óxido Cu–Co, 5,064 mg foi disperso em 400 µL de uma mistura contendo 10% de solução de Nafion™ 117 (Sigma-Aldrich) e 90 % de etanol absoluto (v/v). A mistura foi deixada em banho com ultrassom por 2 horas, formando uma dispersão. Esta dispersão foi espalhada sobre o substrato de níquel (0,50 cm²) através de gotejamento (80 µL) com o auxílio de uma micropipeta. Em seguida, os eletrodos foram levados a estufa a 60 °C por 5 minutos.

4.11 Medidas Eletroquímicas

Dados eletroquímicos foram obtidos por um equipamento Methrom Autolab PGSTAT302N. Para o óxido de cobre, foi utilizada uma célula de 3 eletrodos, sendo: eletrodo de carbono vítreo com o compósito contendo o óxido de cobre como eletrodo de trabalho; grafite como contra eletrodo; eletrodo de Hg/HgO como eletrodo de referência. As medidas foram realizadas utilizando KOH 1 mol L⁻¹ como eletrólito. A temperatura dos procedimentos foi controlada a 25°C utilizando um banho ultratermostático (Nova Ética, Brasil). Análises de voltametria cíclica (VC) foram realizadas em diferentes velocidades de varredura (10, 25, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 mV s⁻¹), numa faixa de potencial de 0,00 a 0,75 V. Ciclos de carga e descarga galvanostáticos (CDG) foram realizados inicialmente a uma densidade de corrente de 0,75 A g⁻¹, numa janela de potencial de 0,25 a 0,50 V. Os dados foram coletados utilizando o software Nova 1.14.

Para o óxido Cu–Co, foi utilizada uma célula de 3 eletrodos, sendo: eletrodo de níquel com o compósito contendo o óxido de cobre como eletrodo de trabalho; grafite como contra eletrodo; eletrodo de Hg/HgO como eletrodo de referência. As medidas foram realizadas utilizando KOH 1 mol L⁻¹ como eletrólito. A temperatura dos procedimentos foi controlada a 25°C utilizando um banho ultratermostático (Nova Ética, Brasil). Análises de VC foram realizadas em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 30, 50, 100 e 150 mV s⁻¹), numa faixa de potencial de 0,00 a 0,70 V. Após o estudo de velocidade de varredura, foram realizados 500 ciclos voltamétricos, na janela de potencial de 0,00 a 0,70 V. Os dados foram coletados utilizando o software Nova 2.1.

Ressalta-se que apenas esses dois compostos foram testados por falta de tempo hábil para testar todos os compostos sintetizados.

4.12 Catálise de PET por glicólise

Os óxidos Zn–Co, Cu–Co, Zn–80, Zn–450 e Zn–700 foram avaliados como catalisadores na reação de degradação de PET por glicólise. Os experimentos foram realizados em um balão de fundo redondo com 3 bocas. No balão, foram adicionados 0,1000 g do catalisador, 10 g de PET micronizado e 100 mL de etilenoglicol. O balão foi submetido a aquecimento com uma manta térmica, a temperatura de 196°C (temperatura de ebulição do etilenoglicol). Para evitar perdas por evaporação, em uma das bocas, foi adicionado um sistema de refluxo com água fria. A mistura reacional foi

agitada por uma hélice acoplada a um agitador mecânico, a 1000 rpm. As reações foram interrompidas após 2 horas.

A mistura reacional foi então resfriada e filtrada, de forma a avaliar a massa de PET residual para o cálculo do rendimento.

4.13 Técnicas de Caracterização

Quantificações de metais dos materiais ativos, precursores (oxalatos metálicos e citrato de cobre), óxidos e soluções após a fotodescoloração foram realizadas utilizando um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) Optima 7000 DV (Perkin Elmer, EUA), com intensidade medida em modo de área, utilizando a vista axial para análise. Os gases utilizados foram: argônio pureza 99,999% (Oxivit, Brasil), para o gás do plasma; ar comprimido passado através de dois filtros de umidade para o gás auxiliar; nitrogênio pureza 99,999% (Oxivit, Brasil) para o gás do nebulizador.

A curva analítica foi construída por diluição de uma solução padrão multielementar de 100 mg L⁻¹ (G1250V, SpecSol, Brasil), nas concentrações de 50 µg L⁻¹, 100 µg L⁻¹, 500 µg L⁻¹, 1000 µg L⁻¹, 5000 µg L⁻¹, e 10000 µg L⁻¹, preparadas em ácido nítrico 2% (v/v). As devidas diluições foram realizadas nas amostras para que os teores estivessem dentro da faixa da curva de calibração.

As linhas utilizadas para análise estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5 – Comprimentos de onda utilizados para os elementos analisados por ICP OES.

(continua)

Elemento	Linha (nm)
Li (I)	610,362
Na (I)	589,592
K (I)	766,490
Al (I)	396,153
Mn (II)	257,610
Fe (II)	238,204
Co (II)	228,616

Tabela 5 – Comprimentos de onda utilizados para os elementos analisados por ICP OES.

(conclusão)

Elemento	Linha (nm)
Ni (II)	221,648
Cu (I)	327,393
Zn (I)	213,857
Cd (I)	228,802
Pb (II)	220,353

(I) - Linha atômica; (II) - Linha iônica

Fonte: o autor

As condições instrumentais utilizadas nas análises por ICP OES são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições instrumentais das análises realizadas por ICP OES.

Potência de radiofrequência (W)	1300
Fluxo gás de plasma (L min ⁻¹)	15
Fluxo gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,8
Fluxo gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,2
Taxa de aspiração da amostra (mL min ⁻¹)	1,5
Tempo de <i>delay</i> (s)	45
Tempo de limpeza (s)	30

Fonte: o autor

Dados de difração de raios X (DRX) foram obtidos no Difratorômetro de Raios X D8 DISCOVER, da Bruker, com um contador proporcional de altura de pulso utilizando radiação CuK α_1 ($\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$) e CuK α_2 ($\alpha_2 = 1,5444 \text{ \AA}$), e taxa de varredura de $1,0^\circ \text{ min}^{-1}$, com ângulo 2θ no intervalo entre 10° e 90° .

Análise termogravimétrica foi realizada utilizando os equipamentos TGA-50H, da SHIMADZU®, com taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$, até 700°C , em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL min^{-1} , e SDT Q600, da TA Instruments, com taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$, até 1000°C em atmosfera de argônio com fluxo de 50 mL min^{-1} .

Dados de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos através dos equipamentos FT-IR / FT-NIR Spectrum 400 da Perkin Elmer, com módulo ATR de cristal ZnSe, e ALPHA II, da Bruker, equipado com módulo de reflectância total atenuada.

Os espectros Raman foram obtidos realizados no equipamento AFM Alpha 300 Witec confocal, com uma fonte laser de Nd:YAG, $\lambda = 532$ nm com lente óptica de 50x.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas através de um equipamento da marca JEOL, modelo JSM6610LV, magnificação x100 a 5000 e detector SEI.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas através de um equipamento da marca JEOL, modelo JEM1400.

Dados de área superficial e volume de poros foram obtidos através de um analisador de área superficial e tamanho de mesoporos modelo JW-BK112, da JWGB, utilizando N₂ como gás de sorção.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos Catodos e Anodos de Baterias de Íon-Lítio e Pilhas Alcalinas de Zn–MnO₂

A composição química dos catodos e anodos das baterias de íon-lítio e pilhas alcalinas são apresentados na Tabela 7 – Composição química (% m/m) do catodo e anodo de bateria de íon-lítio e do catodo e do anodo de pilha alcalina.:

Tabela 7 – Composição química (% m/m) do catodo e anodo de bateria de íon-lítio e do catodo e do anodo de pilha alcalina.

Elemento	Bateria de íon-lítio		Pilha alcalina de Zn–MnO ₂	
	Catodo	Anodo	Catodo	Anodo
Al	0,0369	-	-	-
Cd	-	-	-	-
Pb	-	-	0,000453	-
Cu	0,0330	93,3	-	0,000654
Fe	-	-	0,0668	0,000682
Mn	6,64	-	52,1	0,00719
Na	0,0730	-	0,243	0,0368
Zn	-	-	1,94	55,4
Li	5,91	0,00888	-	-
Co	43,5	-	-	-
Ni	2,71	-	-	-
K	0,0546	-	0,885	5,70

Fonte: o autor

No catodo de bateria de íon-lítio, foi detectada a presença majoritária de Li, Co, Ni e Mn, e pequenas quantidades de outros elementos (Al, Cu, Na, K).

No anodo de bateria de íon-lítio, foi determinada que Cu é o componente majoritário, além de traços de Li presentes devido ao mecanismo de intercalação/desintercalação de íons Li (LIU; NEALE; CAO, 2016).

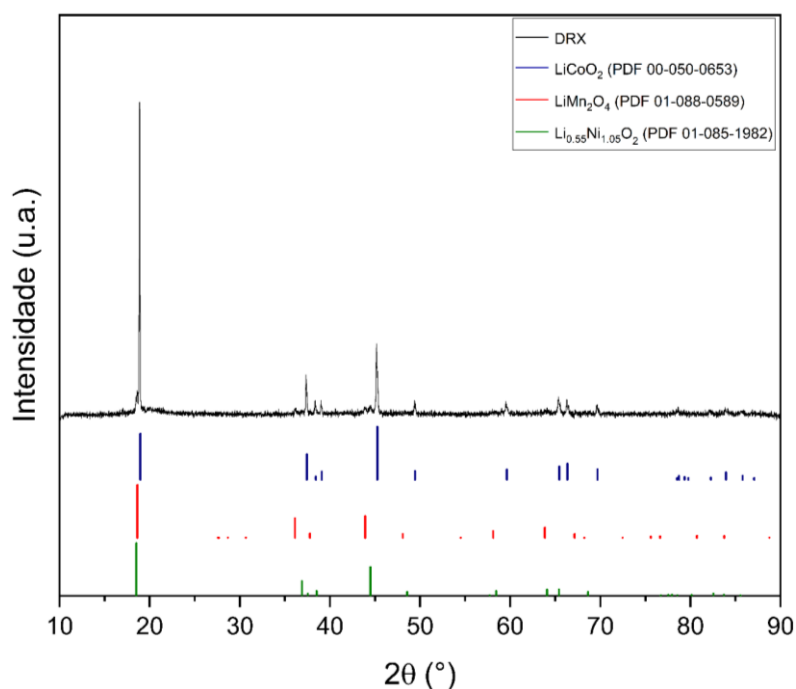
No catodo de bateria de Zn–MnO₂, foi encontrado majoritariamente Mn, e pequenas quantidades de Fe, Na, K, Zn. No dióxido de manganês eletrolítico (DME)

utilizado em baterias de Zn–MnO₂, sódio e potássio são encontrados em concentrações de até 0,40 e 0,03 % (m/m), respectivamente (REDDY; LINDEN, 2010). A presença de zinco é devida a contaminação durante o desmantelamento das baterias.

No anodo de bateria de Zn–MnO₂, Zn foi determinado em maior quantidade, além de K e traços de outros metais (Na, Mn, Fe, Cu). No eletrólito deste tipo de pilha, K é adicionado na forma de KOH aquoso (25–50%) em até 35 % da massa, como condutor iônico (REDDY; LINDEN, 2010), o que pode explicar o teor de K detectado nos materiais do cátodo e do anodo das baterias de Zn–MnO₂.

O difratograma de raios X obtido para o catodo de bateria de íon-lítio é apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Difratograma de raios X do catodo de bateria de íon-lítio.



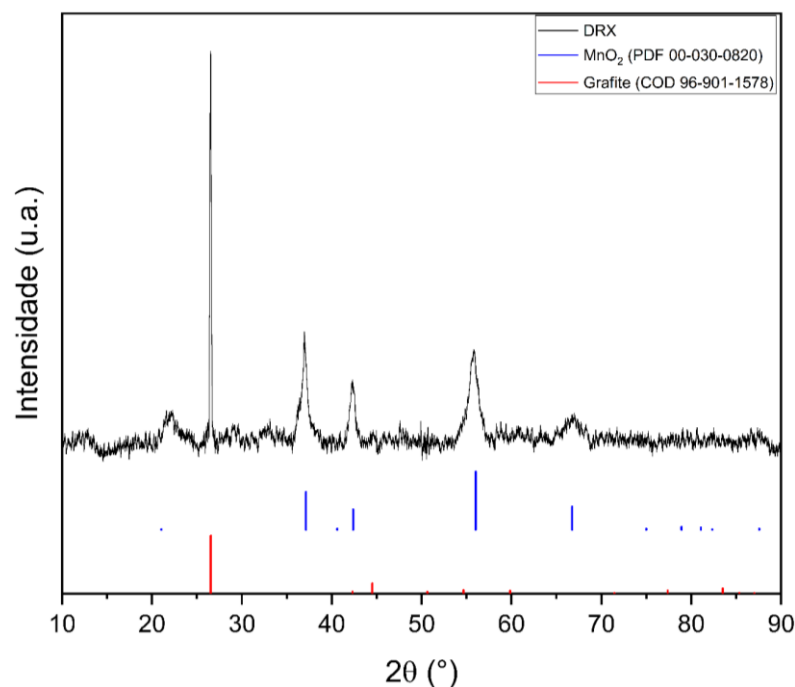
Fonte: o autor.

Ao difratograma do catodo de bateria de íon-lítio foram atribuídas três fases: LiCoO₂ (PDF 00-050-0653, grupo de espaço R-3m, sistema cristalino romboédrico) Li_{0,55}Ni_{1,05}O₂ (PDF 01-085-1982, grupo de espaço R-3m, sistema cristalino romboédrico), e LiMn₂O₄ (COD 96-220-3240, grupo de espaço Fd-3m, sistema cristalino cúbico). Observa-se um pequeno deslocamento em picos atribuídos a fase LiCoO₂, devido a substituição de átomos de Co por Mn e Ni, além da presença de

picos em $18,6^\circ$, $36,1^\circ$, $36,9^\circ$, $43,9^\circ$, $44,5^\circ$ referentes às fases $\text{Li}_{0,55}\text{Ni}_{1,05}\text{O}_2$ e LiMn_2O_4 .

O difratograma de raios X obtido para o catodo de pilha alcalina de Zn-MnO_2 é apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Difratograma de raios X do catodo de pilha alcalina de Zn-MnO_2 .

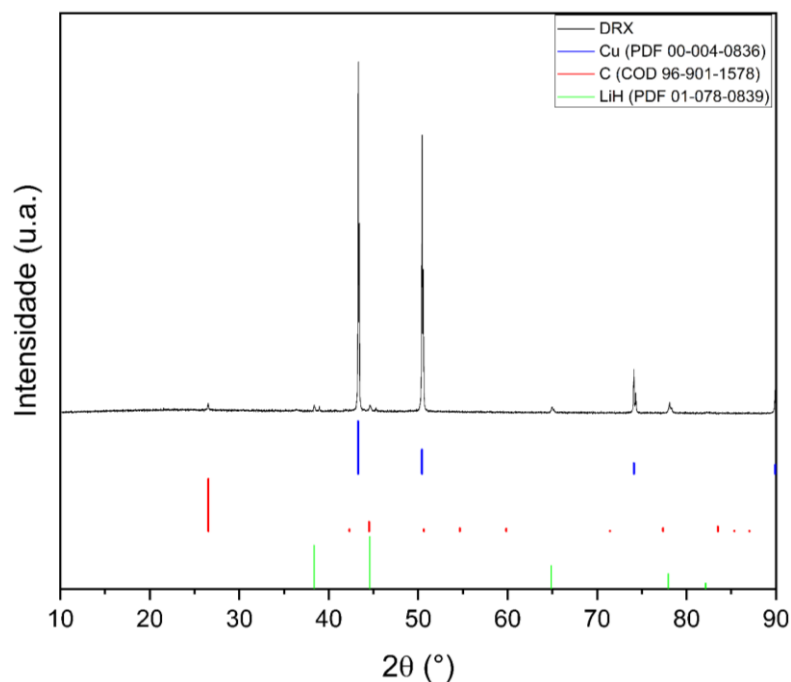


Fonte: o autor.

Ao difratograma do catodo de pilha alcalina de Zn-MnO_2 , foram atribuídas duas fases: MnO_2 (PDF 00-030-0820, grupo de espaço $P6_3/mmc$, sistema cristalino hexagonal), e C grafite (COD 96-901-1578, grupo de espaço $P6_3/mmc$, sistema cristalino hexagonal). A existência da fase MnO_2 é relacionada a parte do material do catodo que são sofreu a reação eletroquímica (REDDY; LINDEN, 2010).

O difratograma de raios X obtido para o anodo de bateria de íon-lítio é apresentado na Figura 6. Ao difratograma do anodo de bateria de íon-Li, foram atribuídas três fases: Cu (PDF 00-004-0836, grupo de espaço $Fm\bar{3}m$, sistema cristalino cúbico), C grafite (COD 96-901-1578, grupo de espaço $P6_3/mmc$, sistema cristalino hexagonal) e LiH (PDF 01-078-0839, grupo de espaço $Fm\bar{3}m$, sistema cristalino cúbico).

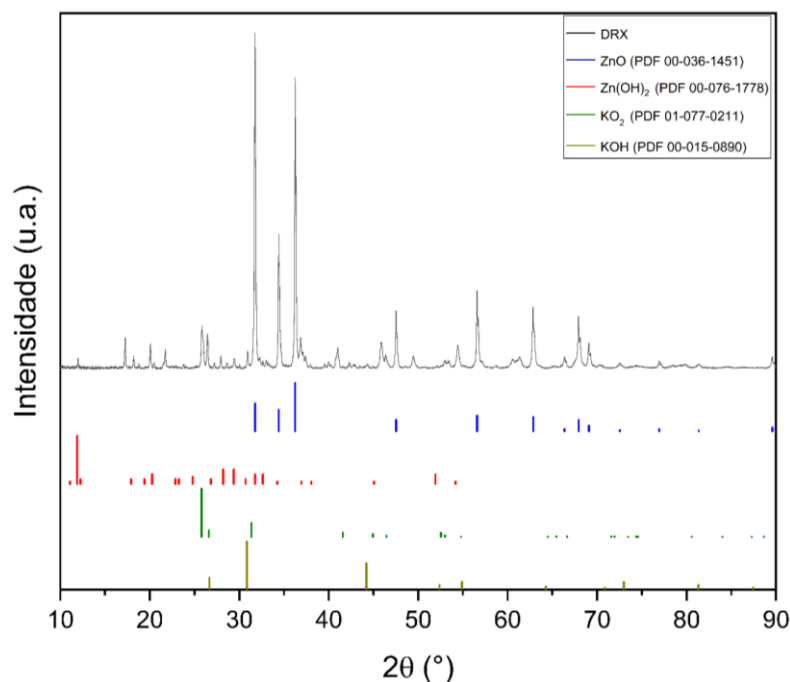
Figura 6 – Difratoograma de raios X do anodo de bateria de íon-Lítio.



Fonte: o autor.

O difratograma de raios X obtido para o anodo de pilha alcalina de Zn–MnO₂ é apresentado na Figura 7. A este difratograma, foram atribuídas as fases: ZnO (PDF 00-036-1451, grupo de espaço P63mc, sistema cristalino hexagonal), Zn(OH)₂ (PDF 01-076-1778, grupo de espaço P212121, sistema cristalino ortorrômbico), KO₂ (PDF 01-077-0211, grupo de espaço I4/mmm, sistema cristalino tetragonal) e KOH (PDF 00-015-0890, grupo de espaço Fm3m, sistema cristalino cúbico). Não foi possível indexar todos os picos, devido à complexidade da amostra. A presença das fases KOH, KO₂ e Zn(OH)₂ indica que o processo de lavagem foi pouco efetivo, tendo removido pouco do eletrólito. Isso será melhor visualizado no item 5.7.

Figura 7 – Difratoograma de raios X do anodo de pilha alcalina de Zn–MnO₂.



Fonte: o autor.

5.2 Lixiviação do Catodo de Bateria de Íon-Li e do Catodo e Anodo de Pilha Alcalina com Ácido Cítrico

A Tabela 8 apresenta as concentrações dos metais presentes nas soluções obtidas através da lixiviação com ácido cítrico do catodo de bateria de íon-li e do catodo e do anodo de pilha alcalina.

Comparando os resultados obtidos na lixiviação com os teores totais nas baterias, foi possível verificar a eficiência de lixiviação dos metais. No catodo de bateria de íon-lítio, foi possível lixiviar 100% do Li, 90% do Mn, 89% do Co e 91% do Ni. No anodo de bateria de íon-lítio, foi possível lixiviar 82% do cobre e 100 % do lítio. Já no catodo de pilha alcalina, foi possível lixiviar 88% do Mn e 94% do Zn. Por fim, no anodo de pilha alcalina, foi possível lixiviar 93% do Zn.

Tabela 8 – Concentrações (g L⁻¹) dos metais presentes no catodo de bateria de íon-lítio, no catodo de pilha alcalina de Zn–MnO₂, e no anodo de pilha alcalina de Zn–MnO₂ lixiviados com ácido cítrico, e no anodo de bateria de íon-Li lixiviado com ácido acético.

Elemento	Bateria de íon-Li		Pilha alcalina de Zn–MnO ₂	
	Catodo	Anodo	Catodo	Anodo
Al	0,00794		-	-
Mn	1,20		9,16	-
Na	-		0,0425	-
Zn	-		0,371	10,3
Li	1,23	0,00179	-	-
Co	7,80		-	-
Ni	0,493		-	-
Cu	-	1,53		
K	-		0,148	1,13

Fonte: o autor

Os resíduos filtrados dos lixiviados foram secos em estufa a 80 °C e pesados, para avaliar o percentual da massa do material que foi lixiviado. No catodo da bateria de íon-lítio, 92,4 % da massa foi lixiviada, enquanto no anodo, o percentual foi de 97,9 %. No catodo da pilha alcalina, o percentual alcançou 92,8 %. Já no anodo de pilha alcalina obteve-se 99 % de lixiviação. Os percentuais para ambos os catodos eram esperados, visto que neles são adicionados carbono para melhorar a condutividade elétrica.

Com base nos resultados de lixiviação, foi possível estimar os volumes necessários de cada lixiviado para a síntese dos precursores.

5.3 Caracterização dos Precursores de Oxalato Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co por ICP OES, DRX, ATG, FT-IR, Espectroscopia Raman, MEV e MET

A Tabela 9, Tabela 10, Tabela 11 e Tabela 12 apresentam, respectivamente, as concentrações dos metais (% m/m e mmol g⁻¹) nos precursores de oxalato Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co preparados por coprecipitação.

Observa-se que os valores das relações molares entre Mn:Co, Zn:Co e Cu:Co

são próximas a 1:2. São observados teores de Li, Mn e Ni para o precursor de oxalato Co; Li e Ni para o precursor oxalato Mn–Co; Li, Mn e Ni para o precursor oxalato Zn–Co; e Mn e Ni para o precursor oxalato Cu–Co.

Co, Mn, Ni, Zn e Cu, devido aos valores próximos de k_{ps} , precipitam juntos como oxalatos ($k_{ps} = 4,0 \cdot 10^{-8}$ (Co); $1,7 \cdot 10^{-7}$ (Mn); $4,0 \cdot 10^{-10}$ (Ni); $1,4 \cdot 10^{-9}$ (Zn); $4,4 \cdot 10^{-10}$ (Cu)), visto que não houve uma etapa previa de purificação para a separação dos metais presentes nos lixiviados (FREISER, 1992; SPEIGHT, 2005; MESHAM; PANDEY; MANKHAND, 2015; CHEN *et al.*, 2016). Há a presença de Li nos precursores de oxalato Co, Mn–Co e Zn–Co, porém não no oxalato Cu–Co. Visto que nos quatro precursores houve a adição de excesso de ácido oxálico, a presença de Li nos precipitados é causada pela velocidade de adição do ácido oxálico aos lixiviados. Outros metais anteriormente encontrados em baixas concentrações nos catodos e anodos de baterias de íon-lítio e pilhas alcalinas de Zn–MnO₂ apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção da técnica.

Tabela 9 – Composição química (% m/m e mmol g⁻¹) dos metais presentes no oxalato Co analisado por ICP OES

Elemento	Composição	
	% (m/m)	(mmol g ⁻¹)
Li	0,209	0,294
Mn	3,26	0,593
Co	24,1	4,09
Ni	1,56	0,266

Fonte: o autor

Tabela 10 – Composição química (% m/m e mmol g⁻¹) dos metais presentes no oxalato Mn–Co analisado por ICP OES.

Elemento	Composição	
	% (m/m)	(mmol g ⁻¹)
Li	0,192	0,277
Mn	9,70	1,77
Co	18,9	3,20
Ni	1,21	0,206

Fonte: o autor

Tabela 11 – Composição química (% m/m e mmol g⁻¹) dos metais presentes no oxalato Zn–Co analisado por ICP OES

Elemento	Composição % (m/m)	Composição (mmol g⁻¹)
Li	0,232	0,335
Mn	2,41	0,439
Co	17,0	2,89
Ni	1,08	0,183
Zn	11,1	1,70

Fonte: o autor

Tabela 12 – Composição química (% m/m e mmol g⁻¹) dos metais presentes no oxalato Cu–Co analisado por ICP OES.

Elemento	Composição % (m/m)	Composição (mmol g⁻¹)
Cu	9,54	1,50
Mn	1,25	0,196
Co	21,9	3,44
Ni	1,08	0,169

Fonte: o autor

Os difratogramas de raios X obtidos para os precursores de oxalato Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co são apresentados nas Figura 8, Figura 9, Figura 10 e Figura 11. O protótipo dos oxalatos metálicos divalentes di-hidratados isomórficos MC₂O₄·2H₂O (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) é o mineral humboldtina (FeC₂O₄·2H₂O), que possui estrutura monoclinica, grupo de espaço C2/c (BARAN; MONJE, 2008). Apesar disso, sabe-se da existência de polimorfismo nos oxalatos diidratados de cobalto e de níquel, que apresentam tanto estruturas monoclinicas quanto ortorrômbicas (grupo de espaço Cccm) (DEYRIEUX.; BERRO; PENELOUX, 1973). A existência de um polimorfo de oxalato de manganês diidratado também já foi reportada (grupo de espaço P212121) (HUIZING *et al.*, 1977).

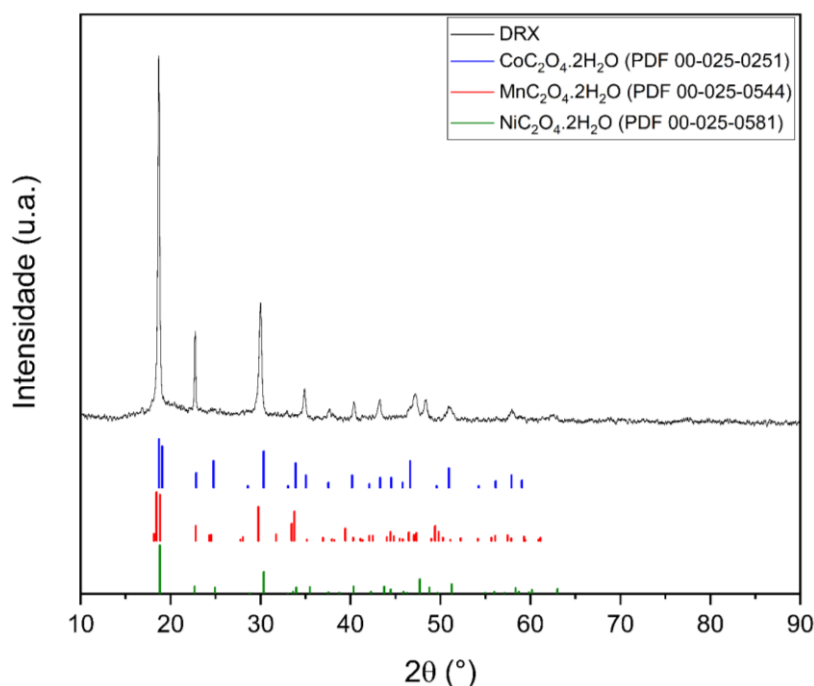
O oxalato de cobre é obtido naturalmente (através do mineral moolooita) ou sinteticamente, com composição CuC₂O₄·nH₂O (0 < n ≤ 1), sendo esta água de

natureza zeolítica (não interfere na estrutura cristalina), apresentando uma estrutura ortorrômbica, grupo de espaço Pnm (DONKOVA.; MEHANDJIEV, 2005). Entretanto, um trabalho recente mostrou que o refinamento da estrutura na configuração monoclinica (grupo de espaço P21/n) permitiu distinguir vários detalhes indisponíveis na configuração ortorrômbica devido à média dos sítios atômicos (KORNYAKOV *et al.*, 2023).

Difratogramas de misturas de oxalatos são difíceis de serem analisados. Tipicamente, devido as estruturas, grupos de espaço e, conseqüentemente, padrões de difrações muito parecidos, o que se verifica experimentalmente é a sobreposição de picos, fazendo com que os mesmos tenham perfil alargado. Dessa forma, os difratogramas obtidos experimentalmente não podem ser indexados para apenas um oxalato, sendo um indicativo indireto de que oxalatos mistos estão sendo formados (ZHANG *et al.*, 2015b).

O difratograma de raios X obtido para o precursor de oxalato Co é apresentado na Figura 8. A este difratograma, foram atribuídas três fases: $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-025-0251, grupo de espaço C2/c, sistema cristalino monoclinico), $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-025-0544, grupo de espaço C2/c, sistema cristalino monoclinico) e $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-025-0581, grupo de espaço C2/c, sistema cristalino monoclinico). A ausência de picos intensos em $2\theta = 24,8^\circ$ e $33,9^\circ$, referentes as faces com $h k l = -1 \ 1 \ 2$ e $-1 \ 1 \ 3$, podem ser explicadas pelo oxalato possuir uma estrutura cristalina desordenada (PUZAN *et al.*, 2018). Apesar de o pico em $2\theta = 24,8^\circ$ poder ser atribuído à face com $h k l = 0 \ 2 \ 0$ do $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (PDF 00-024-0646, grupo de espaço P21/n, sistema cristalino monoclinico), outros picos de maior intensidade do padrão de difração não são verificados no difratograma, possivelmente devido à baixa cristalinidade e/ou a baixa concentração frente aos demais oxalatos. A discussão sobre estruturas desordenadas e sobre o oxalato de lítio também é válida para os oxalatos Mn–Co (Figura 9) e Zn–Co (Figura 10).

Figura 8 – Difratoograma de raios X do precursor de oxalato Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon-lítio.

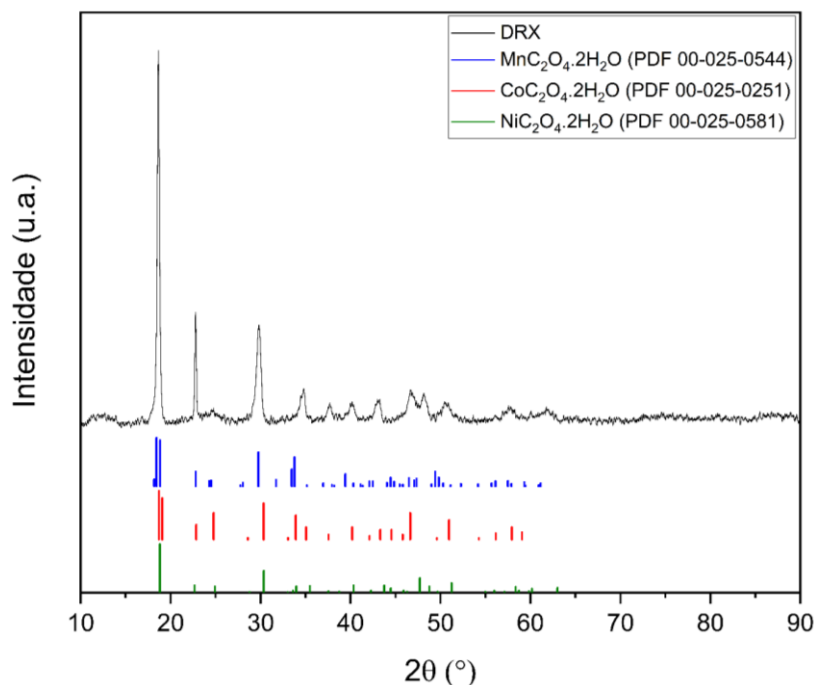


Fonte: o autor.

O difratograma de raios X obtido para o precursor de oxalato Mn–Co é apresentado na Figura 9. A este difratograma, foram atribuídas três fases: $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-025-0251, grupo de espaço C2/c, sistema cristalino monoclínico), $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-025-0544, grupo de espaço C2/c, sistema cristalino monoclínico) e $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-025-0581, grupo de espaço C2/c, sistema cristalino monoclínico).

O difratograma de raios X obtido para o precursor de oxalato Zn–Co é apresentado na Figura 10. A este difratograma, foram atribuídas quatro fases: $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-025-1029, grupo de espaço C2/c, sistema cristalino monoclínico), $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-025-0251, grupo de espaço C2/c, sistema cristalino monoclínico), $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-025-0544, grupo de espaço C2/c, sistema cristalino monoclínico) e $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-025-0581, grupo de espaço C2/c, sistema cristalino monoclínico).

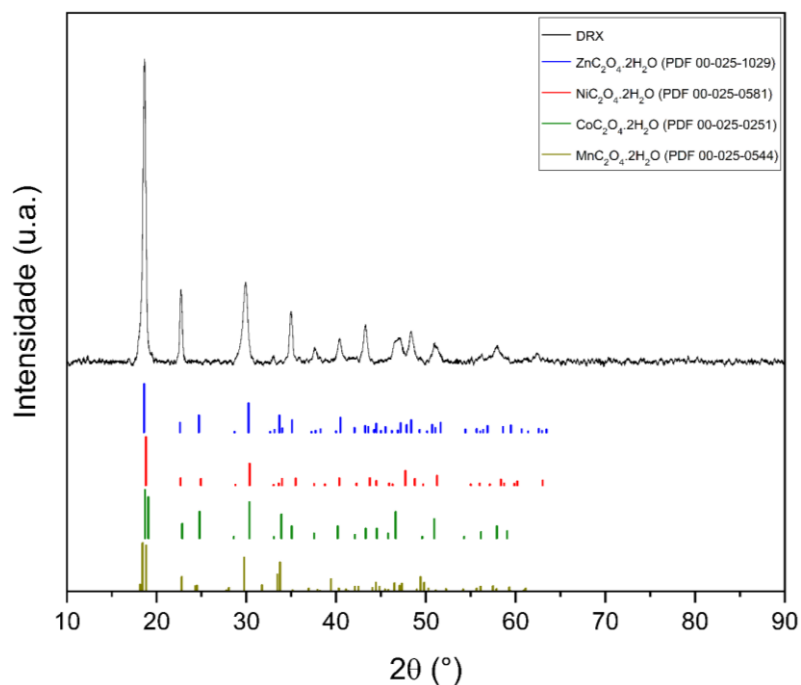
Figura 9 – Difratoograma de raios X do precursor de oxalato Mn–Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon lítio e do catodo de pilha alcalina de Zn–MnO₂.



Fonte: o autor.

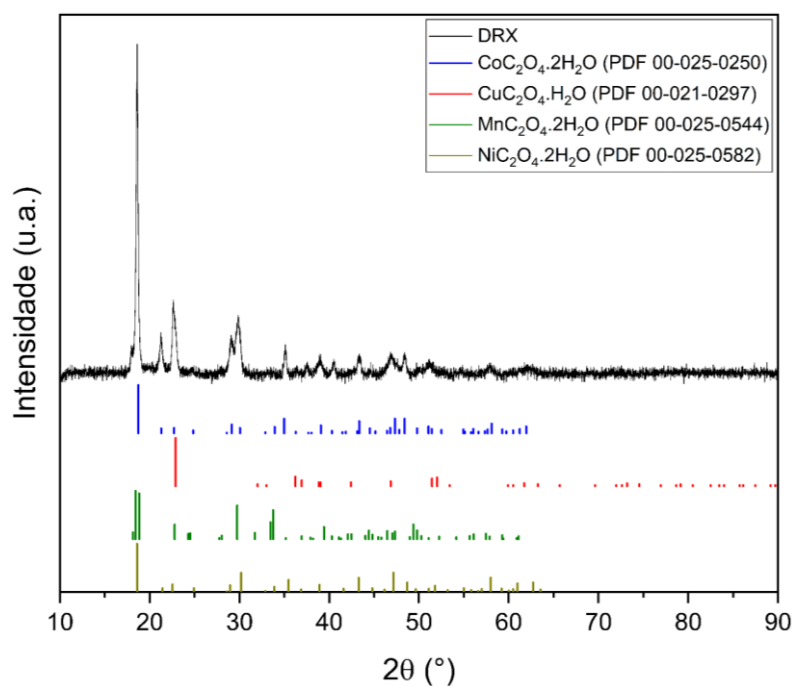
O difratograma de raios X obtido para o precursor de oxalato Cu–Co é apresentado na Figura 11. Ao difratograma do precursor de oxalato Cu–Co foram atribuídos aos picos quatro fases: $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-025-0250, grupo de espaço CCcm , sistema cristalino ortorrômbico); $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-021-0297, grupo de espaço Pnnm , sistema cristalino ortorrômbico); $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-025-0544, grupo de espaço C2/c , sistema cristalino monoclinico); e $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-025-0582, grupo de espaço CCcm , sistema cristalino ortorrômbico). A atribuição de padrões de difração com sistemas cristalinos ortorrômbicos, diferentemente dos monoclinicos atribuídos aos outros oxalatos, é devido aos picos em $2\theta = 21,3^\circ$, $29,0^\circ$ e $29,9^\circ$, atribuídos às faces com $hkl = 112$, 114 e 400 dos oxalatos de cobalto e de níquel. Entretanto, não é verificada a formação do polimorfo ortorrômbico do oxalato de manganês (pico mais intenso em $2\theta = 15,7^\circ$).

Figura 10 – Difratoograma de raios X do precursor de oxalato Zn–Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon-lítio e do anodo de pilha alcalina de Zn–MnO₂.



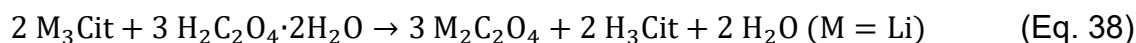
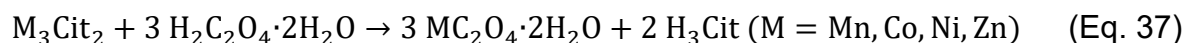
Fonte: o autor.

Figura 11 – Difratoograma de raios X do precursor de oxalato Cu–Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon-lítio e do anodo de bateria de íon-lítio.



Fonte: o autor.

Os precursores de oxalato são formados de acordo com as reações descritas nas equações 37 e 38 (XIAO *et al.*, 2016; DONG; KOENIG JR., 2017):



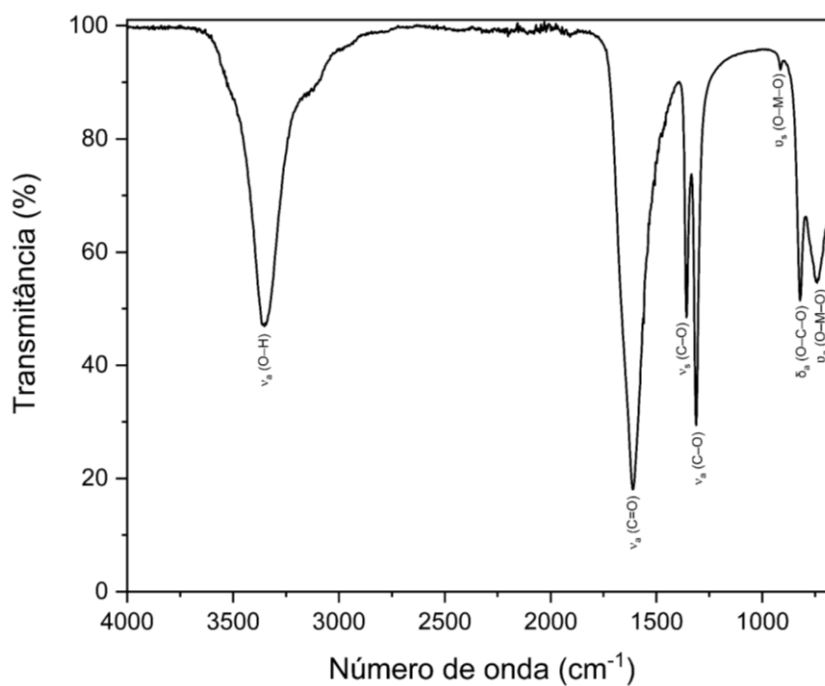
As Figura 12, Figura 13,

Figura 14 e

Figura 15 apresentam, respectivamente, os espectros de FTIR dos precursores de oxalato Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co. As bandas na região de 3377–3351 cm⁻¹ são referentes ao estiramento assimétrico $\nu_a(OH)$, indicando a presença de água de hidratação; na região de 1618–1610 cm⁻¹, ao estiramento assimétrico $\nu_a(C=O)$; nas regiões de 1361–1357 e 1318–1312 cm⁻¹, referem-se respectivamente aos estiramentos assimétrico $\nu_a(C-O)$ e simétrico $\nu_s(C-O)$; na região de 915–909 cm⁻¹ é ao estiramento simétrico da ligação oxo do grupo $\nu_s(O-M-O)$ (MARINS, 2019); em 825–818 cm⁻¹, à deformação assimétrica $\delta_a(O-C-O)$; na região de 749–734 cm⁻¹ aparecem as bandas referentes ao estiramento assimétrico $\nu_a(O-M-O)$; em 589 cm⁻¹, à deformação $\rho(O-C-O)$; e em 490 e 470 cm⁻¹, às deformações $\gamma(M-O)$ e $\delta(C-C-O)$ (REN *et al.*, 2009; WANG; WANG; WANG, 2011; PRANANTO *et al.*, 2013; PANDEY *et al.*, 2015; MARINS *et al.*, 2020). As bandas ativas no infravermelho, juntamente com suas atribuições, são apresentadas na Tabela 13.

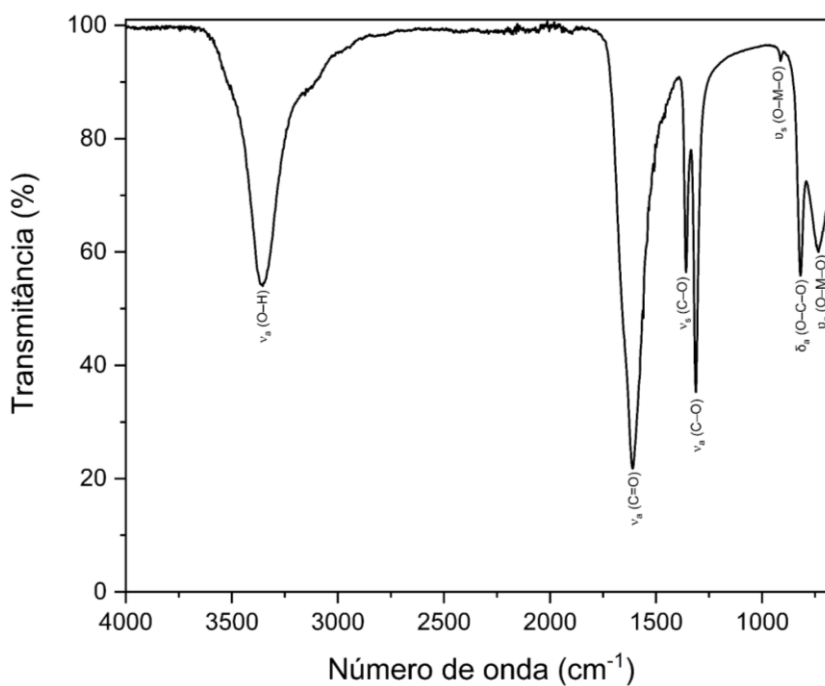
Os precursores de oxalato são polímeros lineares de coordenação, nos quais o íon oxalato funciona como um ligante quelante duplo, como os 4 átomos de oxigênio ligados aos íons metálicos, formando uma estrutura em ponte; além disso, cada íon metálico também está coordenado com duas moléculas de água, conforme apresentado na Figura 16 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** (PUZAN *et al.*, 2018; REN *et al.*, 2009; BACSA; EVE; DUNBAR, 2005; SOLEIMANNEJAD *et al.*, 2007; CHENAKIN; KRUSE, 2019).

Figura 12 – Espectro de FTIR do precursor oxalato Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon-lítio.



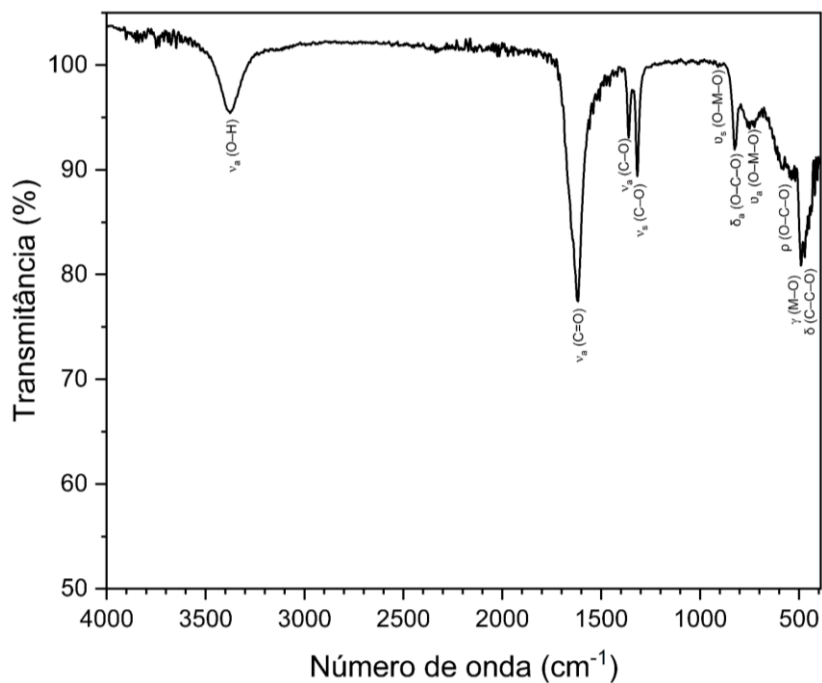
Fonte: o autor.

Figura 13 – Espectro de FTIR do precursor oxalato Mn-Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon lítio e do catodo de pilha alcalina de Zn-MnO₂.



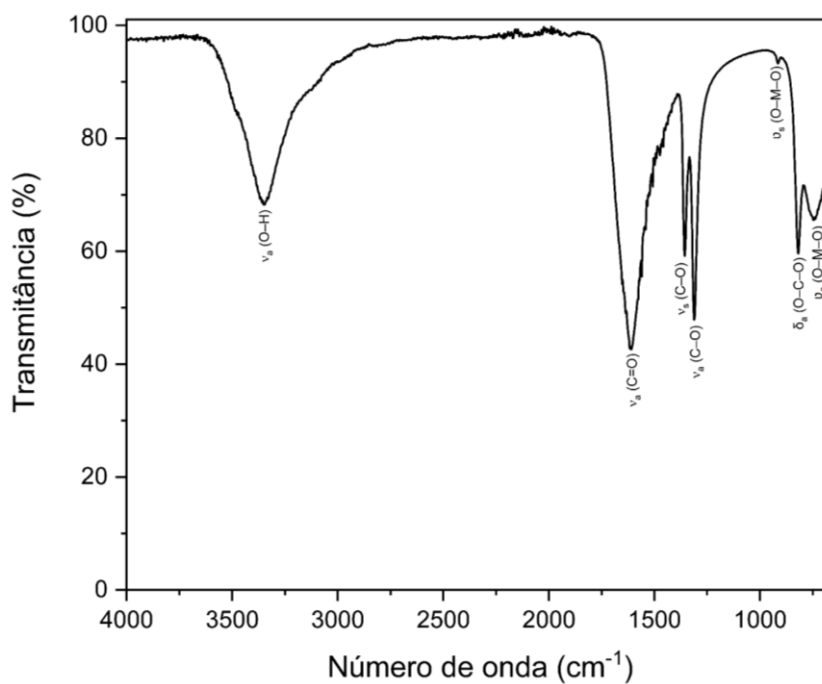
Fonte: o autor.

Figura 14 – Espectro de FTIR do precursor oxalato Zn–Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon-lítio e do anodo de pilha alcalina de Zn–MnO₂.



Fonte: o autor.

Figura 15 – Espectro de FTIR do precursor oxalato Cu–Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon-lítio e do anodo de bateria de íon-lítio.



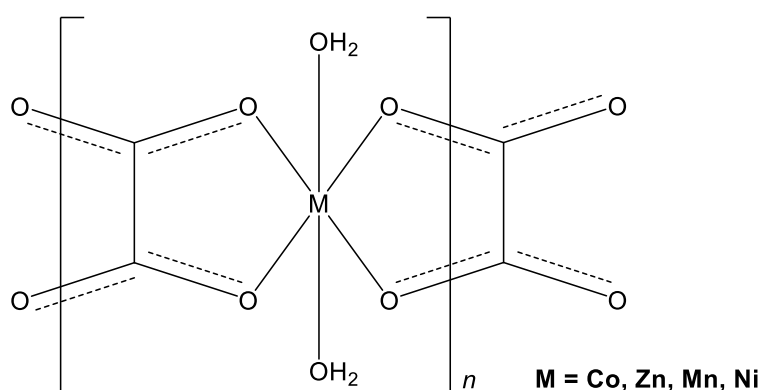
Fonte: o autor.

Tabela 13 – Bandas ativas no infravermelho, juntamente com suas atribuições, dos espectros de FTIR dos precursores de oxalato Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co.

Número de onda (cm ⁻¹)				Atribuições das bandas
Oxalato Co	Oxalato Mn–Co	Oxalato Zn–Co	Oxalato Cu–Co	
3351	3355	3377	3351	$\nu_a(\text{OH})$
1610	1610	1618	1610	$\nu_a(\text{C}=\text{O})$
1359	1359	1361	1357	$\nu_a(\text{C}-\text{O})$
1312	1312	1318	1312	$\nu_s(\text{C}-\text{O})$
915	915	909	915	$\nu_s(\text{O}-\text{M}-\text{O})$
822	820	825	818	$\delta_a(\text{O}-\text{C}-\text{O})$
742	734	749	747	$\nu_a(\text{O}-\text{M}-\text{O})$
		589		$\rho(\text{O}-\text{C}-\text{O})$
		490		$\gamma(\text{M}-\text{O})$
		470		$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{O})$

Fonte: o autor

Figura 16 – Estrutura do polímero de coordenação linear formado nos precursores de oxalato.

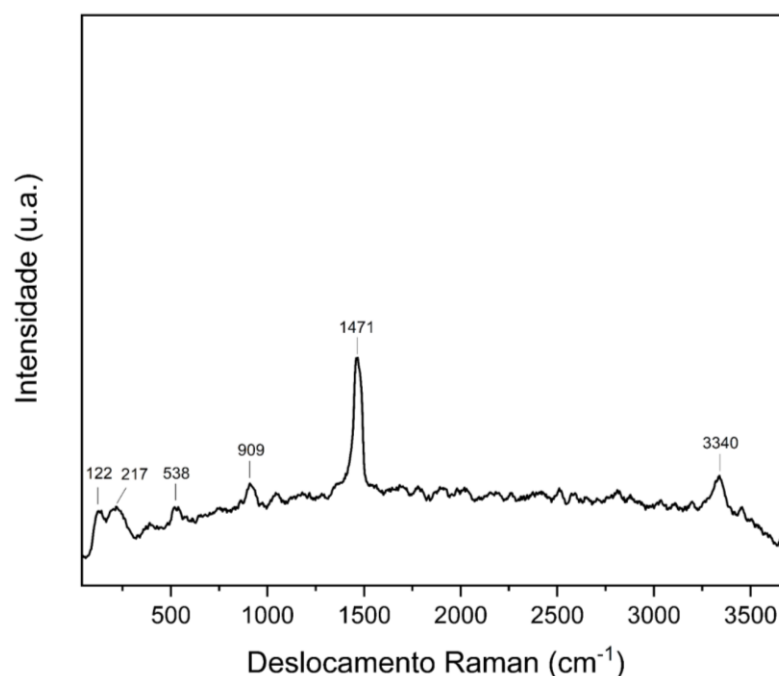


Fonte: o autor.

As Figura 17, Figura 18, Figura 19 e Figura 20 apresentam, respectivamente, os espectros Raman dos precursores de oxalato Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co. As bandas na região de 3352–3340 cm⁻¹ ao estiramento assimétrico $\nu_a(\text{OH})$, indicando a presença de água; na região de 1660–1616 cm⁻¹ há um banda correspondente à deformação $\delta(\text{OH}_2)$; as bandas na região de 1471–1463 cm⁻¹ correspondem ao

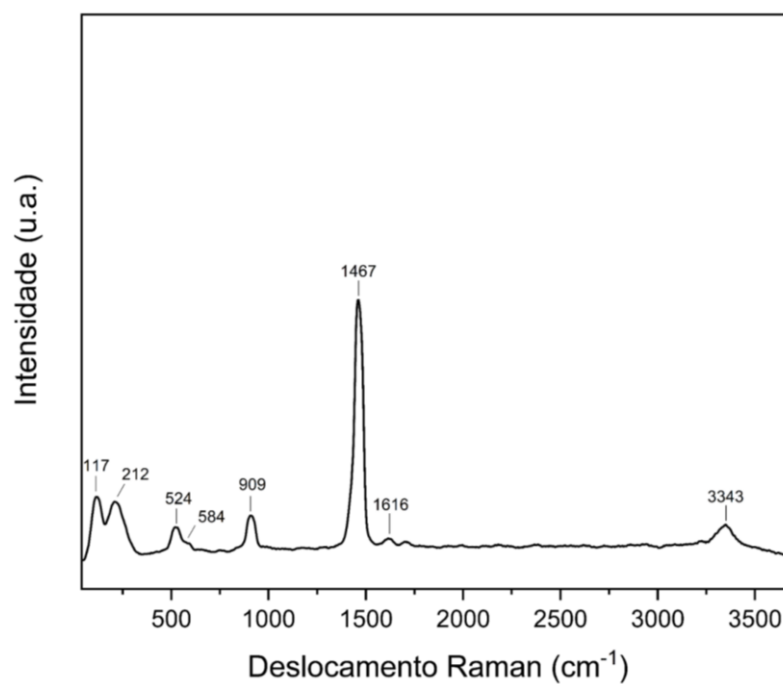
estiramento assimétrico $\nu_a(\text{C}=\text{O})$; em $913\text{--}909\text{ cm}^{-1}$ temos o estiramento (C-C); as bandas em 584 são atribuídas ao estiramento ν (O-M-O); as bandas na região de $538\text{--}524\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à deformação $\delta(\text{C-C-O})$; as bandas em $217\text{--}208$ representam os estiramentos (M-O); e as bandas na região de $122\text{--}117\text{ cm}^{-1}$ representam os estiramentos (M-O) e (O-M-O) (EDWARDS; HARDMAN, 1992; FROST; WEIER, 2003; QI; ZHANG; CAO, 2017; ZHANG *et al.*, 2021b). As bandas ativas no Raman, juntamente com suas atribuições, são apresentadas na Tabela 14.

Figura 17 – Espectro Raman do precursor oxalato Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon-lítio.



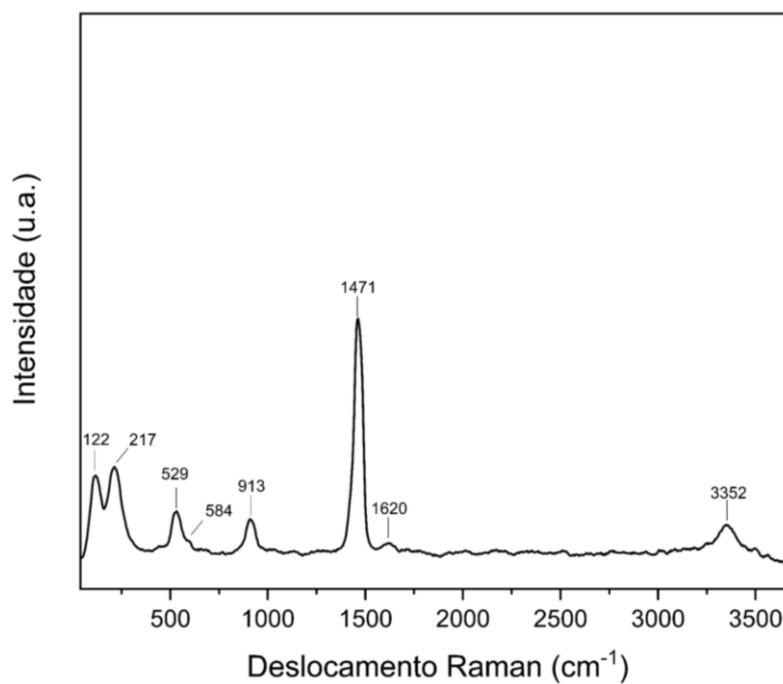
Fonte: o autor.

Figura 18 – Espectro Raman do precursor oxalato Mn–Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon lítio e do catodo de pilha alcalina de Zn–MnO₂.



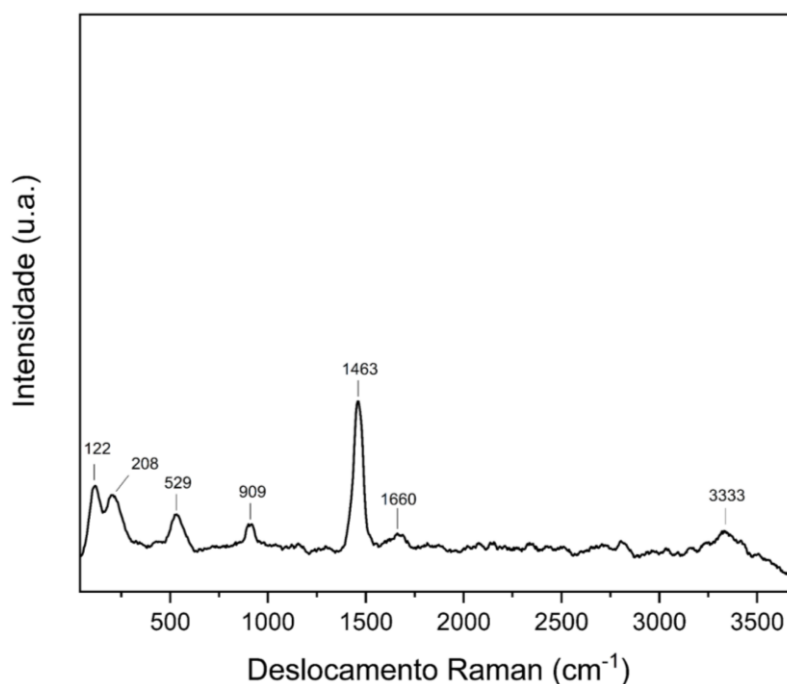
Fonte: o autor.

Figura 19 – Espectro Raman do precursor oxalato Zn–Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon-lítio e do anodo de pilha alcalina de Zn–MnO₂.



Fonte: o autor.

Figura 20 – Espectro Raman do precursor oxalato Cu–Co sintetizado a partir da reciclagem do catodo de bateria de íon-lítio e do anodo de bateria de íon-lítio.



Fonte: o autor.

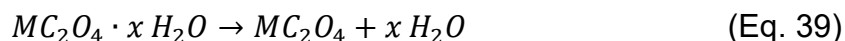
Tabela 14 – Bandas ativas no Raman, juntamente com suas atribuições, dos espectros Raman dos precursores de oxalato Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co.

Deslocamento Raman (cm ⁻¹)				Atribuições das bandas
Oxalato Co	Oxalato Mn–Co	Oxalato Zn–Co	Oxalato Cu–Co	
3340	3343	3352	3333	$\nu_a(\text{OH})$
	1616	1620	1660	$\delta(\text{OH}_2)$
1471	1467	1471	1463	$\nu_a(\text{C=O})$
909	909	913	909	$\nu_a(\text{C–C})$
	584	584		$\nu(\text{O–M–O})$
538	524	529	529	$\delta(\text{C–C–O})$
217	212	217	208	$\nu(\text{M–O})$
122	117	122	122	$\delta(\text{O–M–O})$

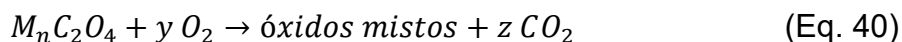
Fonte: o autor

As Figura 21, Figura 22, Figura 23 e Figura 24 apresentam, respectivamente, as curvas termogravimétricas dos precursores de oxalato Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–

Co. Em todas as quatro figuras, são observados dois eventos de perda de massa: um na região de 100–250°C, e outro entre 270–340°C. Esses eventos podem ser associados a duas etapas: primeiro, os oxalatos hidratados perdem suas moléculas de água, formando oxalatos anidros (eq. 39); segundo, os oxalatos anidros reagem com oxigênio da atmosfera, liberando CO₂ e formando os óxidos mistos (eq. 40).

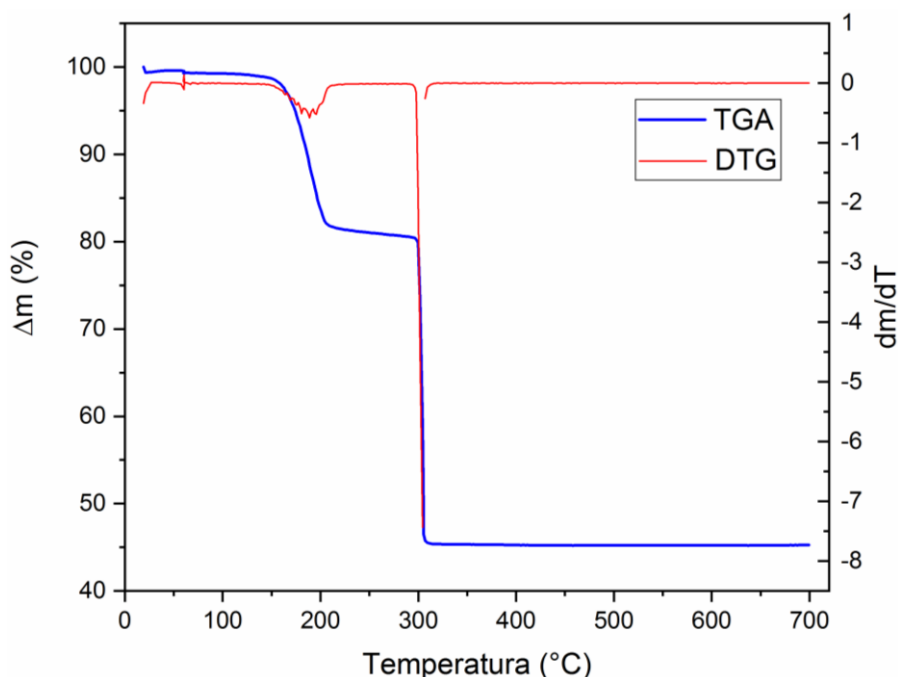


onde M = Co, Mn, Ni, Zn, Cu; x = 2 (para Co, Mn, Ni, Zn) e x = 1 (para Cu).



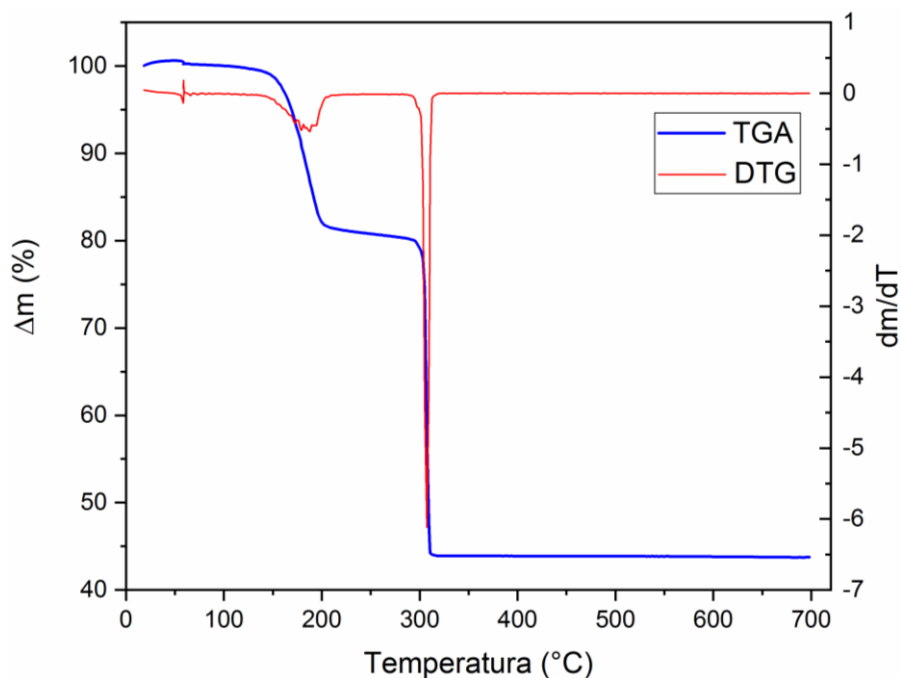
onde M = Li, Co, Ni, Mn, Zn, Cu; n = 1 (para Co, Mn, Ni, Zn, Cu) e n = 2 (para Li).

Figura 21 – Curva termogravimétrica (em azul) do precursor oxalato Co em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Em vermelho, derivada da curva termogravimétrica (DTG).



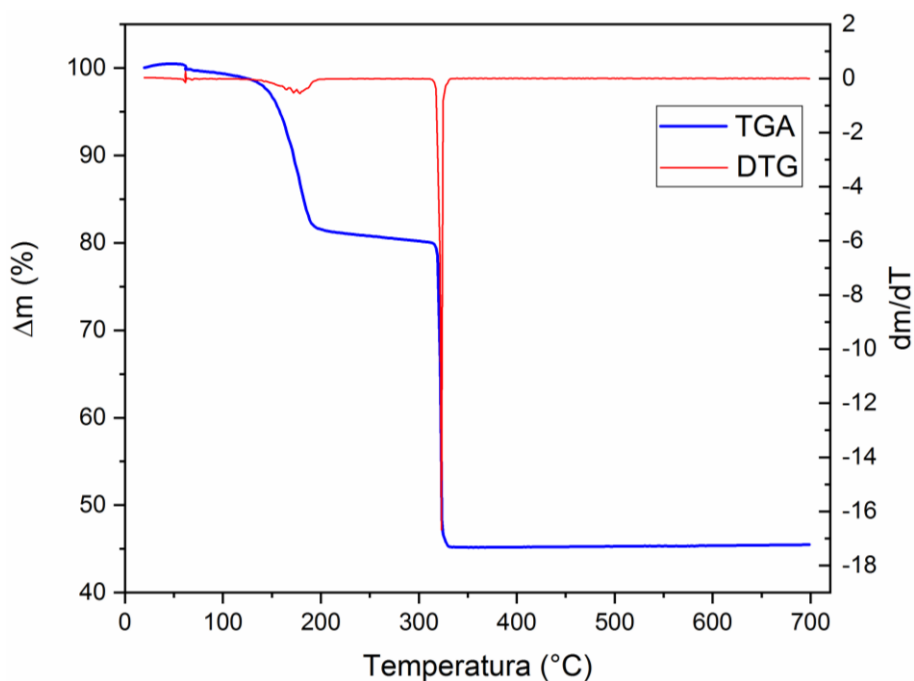
Fonte: o autor.

Figura 22 – Curva termogravimétrica (em azul) do precursor oxalato Mn–Co em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Em vermelho, derivada da curva termogravimétrica (DTG).



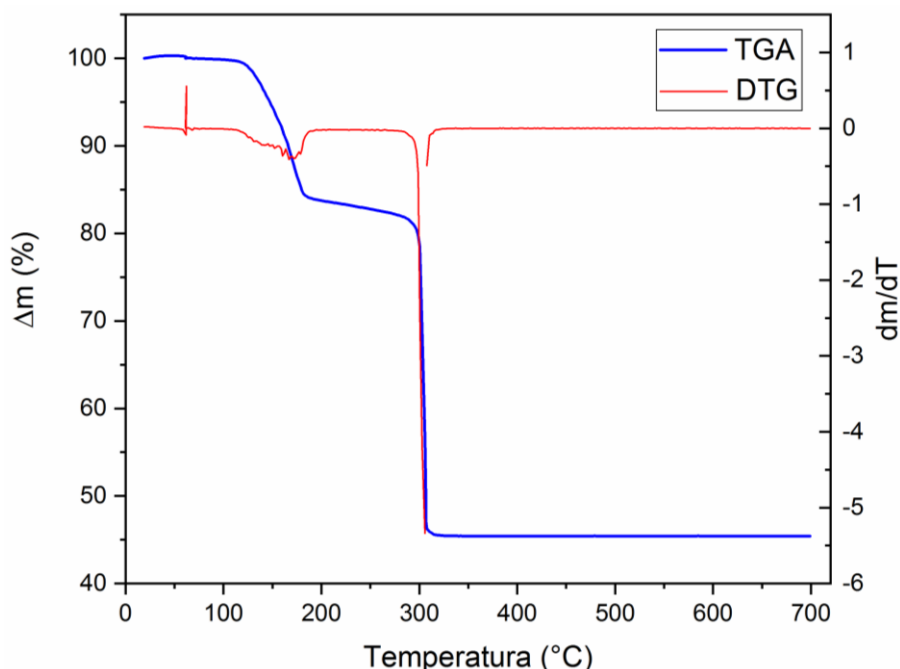
Fonte: o autor.

Figura 23 – Curva termogravimétrica (em azul) do precursor oxalato Zn–Co em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Em vermelho, derivada da curva termogravimétrica (DTG).



Fonte: o autor.

Figura 24 – Curva termogravimétrica (em azul) do precursor oxalato Cu–Co em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Em vermelho, derivada da curva termogravimétrica (DTG).



Fonte: o autor.

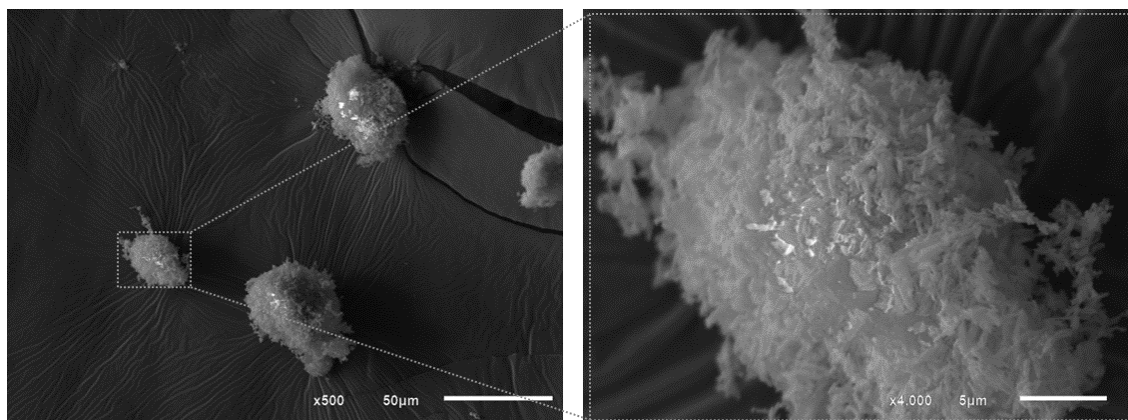
A literatura relata que a conversão térmica de oxalatos de cobalto e mistos com cobalto nos seus respectivos óxidos do tipo espinélio ocorrem em duas etapas: um evento endotérmico em torno de 150 °C, relativo à perda de água de coordenação; e um evento exotérmico, iniciado em torno de 300 °C, relativo à formação do óxido (GYRDASOVA *et al.*, 2006; FENG *et al.*, 2012). Para garantir a total eliminação do oxalato e formação dos óxidos, foi escolhida a temperatura de 450 °C para a calcinação.

Considerando a composição complexa, tanto dos precursores, quantos dos óxidos gerados, é difícil estabelecer as reações de conversão térmica. Entretanto, a partir dos dados experimentais, é possível calcular os percentuais de perda de massa para cada etapa. Considerando as razões molares encontradas por ICP OES, juntamente com as composições típicas de oxalatos ($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), é possível calcular as perdas de massa do primeiro evento. Verifica-se que os valores experimentais são próximos aos teóricos (19,4% vs. 17,5% para oxalato Co; 19,5% vs. 18,3% para

oxalato Mn–Co; 19,2% vs. 17,8% para oxalato Zn–Co; e 16,1% vs. 16,4% para oxalato Cu–Co). Porém, a comparação para o segundo evento de perda de massa é dificultada pela proporção entre os elementos e as possíveis fases geradas, como será discutido no item 5.5.

A Figura 25 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura do oxalato Co, em diferentes magnificações. São observados a formação de aglomerados de tamanho e formato irregulares. Magnificações maiores mostram que os aglomerados são compostos de partículas com formato similar a barras, de tamanho da ordem de 1–5 μm .

Figura 25 – Micrografias eletrônicas de varredura do oxalato Co, em magnificações de x500 e x4000.

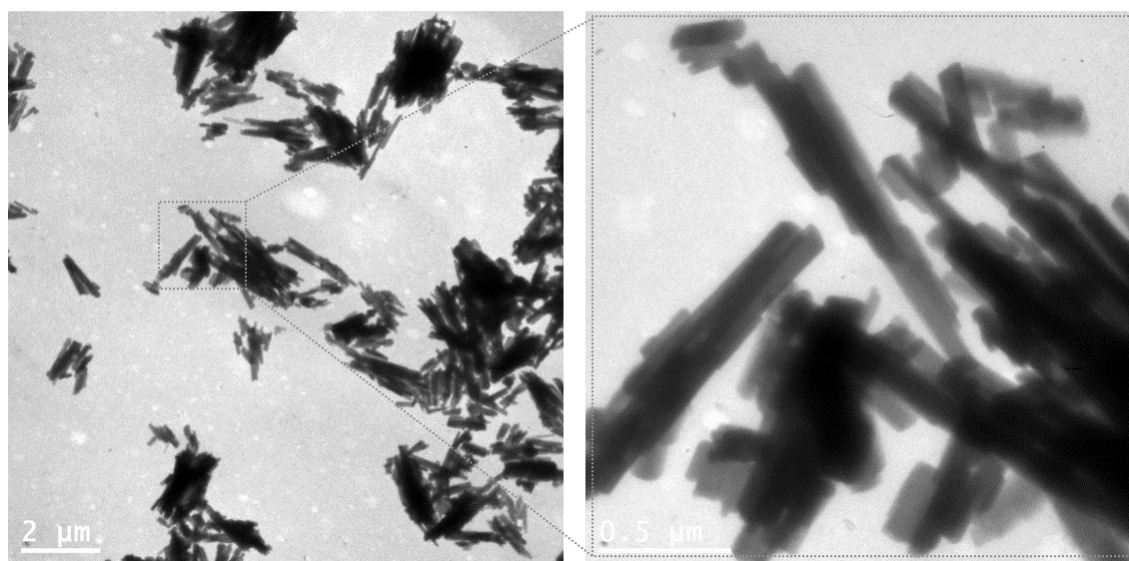


Fonte: o autor.

A Figura 26 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão do oxalato Co em diferentes magnificações. São observadas partículas de formato alongado, de tamanho da ordem de 200–1000 nm.

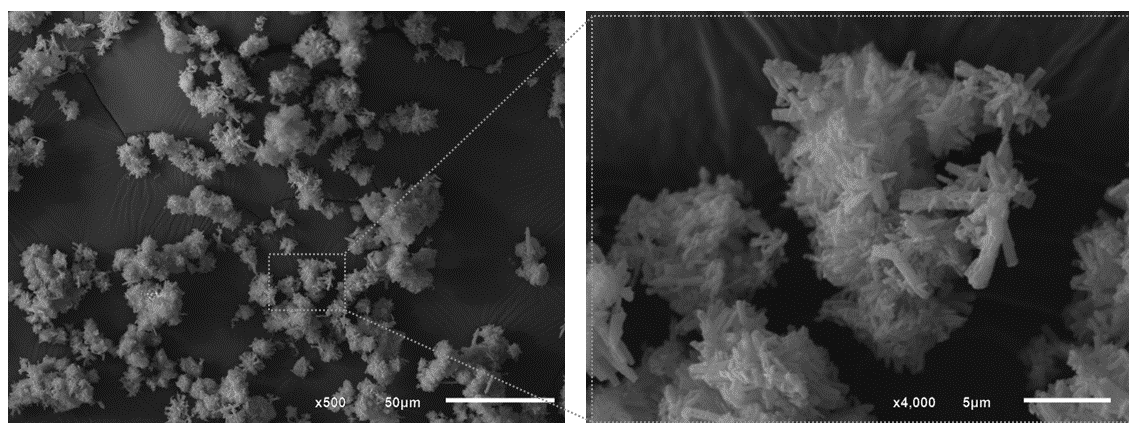
A Figura 27 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura do oxalato Mn–Co, em diferentes magnificações. São observados a formação de aglomerados de tamanho e formato irregulares. Magnificações maiores mostram que os aglomerados são compostos de partículas com formato similar a barras, de tamanho da ordem de 1–5 μm .

Figura 26 – Micrografias eletrônicas de transmissão do oxalato Co, em diferentes magnificações.



Fonte: o autor.

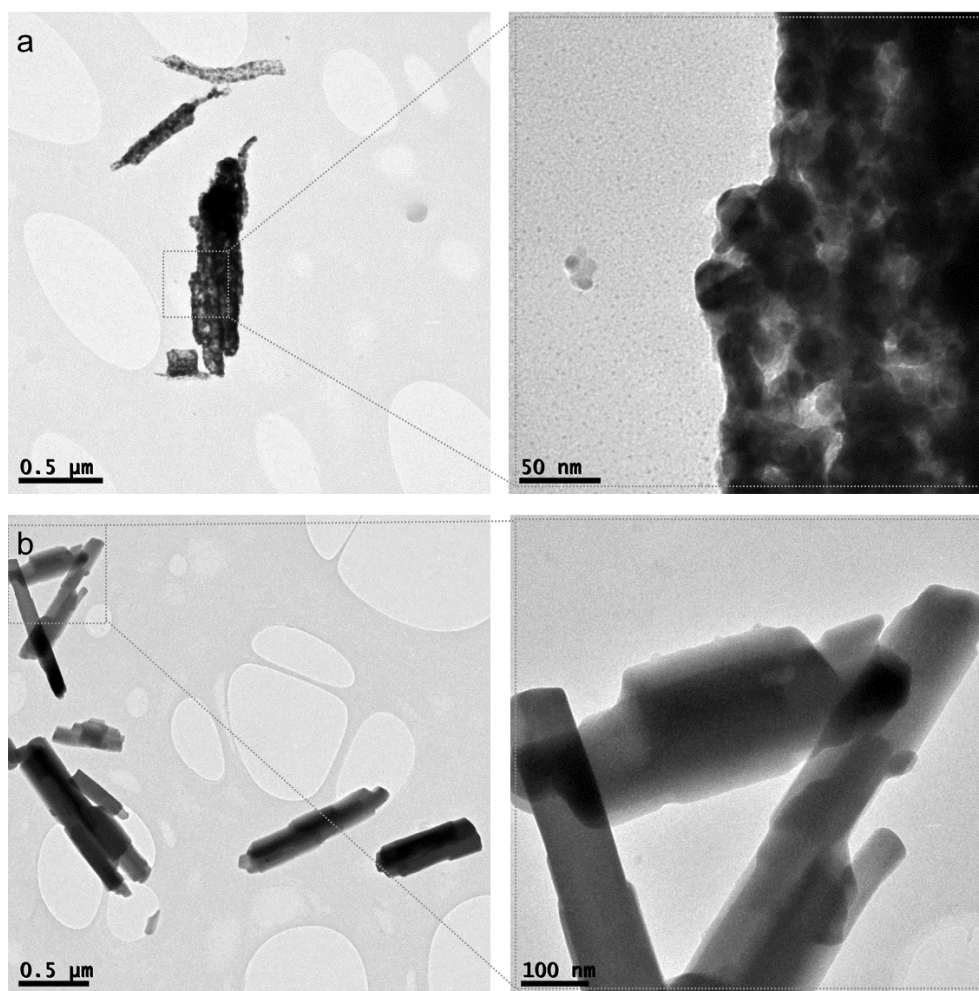
Figura 27 – Micrografias eletrônicas de varredura do oxalato Mn–Co, em magnificações de x500 e x4000.



Fonte: o autor.

A Figura 28 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão do oxalato Mn–Co em diferentes magnificações. São observados dois tipos de partícula: em (a), são observadas partículas com diâmetro da ordem de 20–50 nm; em (b), são observados aglomerados contendo partículas com estruturas alongadas de comprimento superior a 0,5 µm.

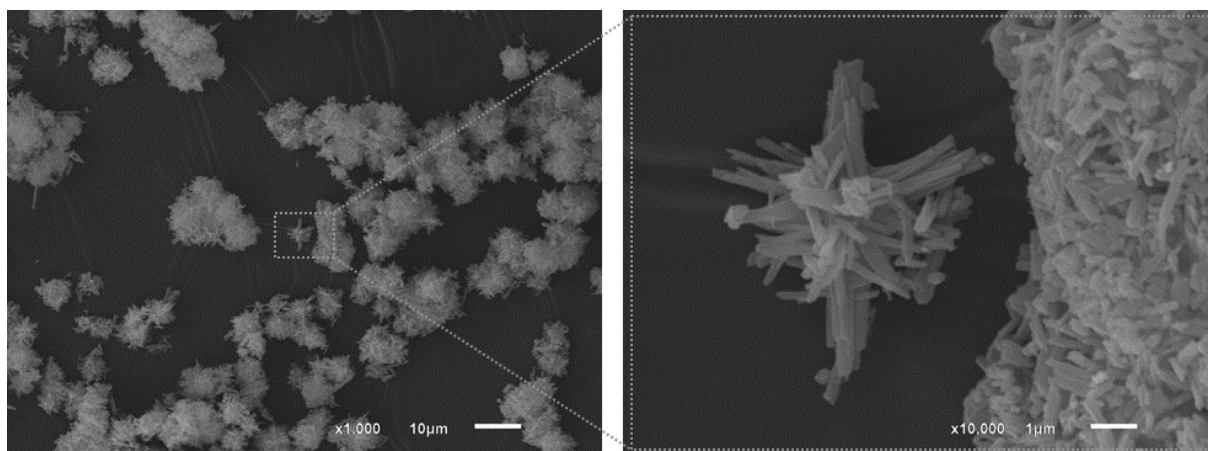
Figura 28 – Micrografias eletrônicas de transmissão do oxalato Mn–Co, em diferentes magnificações.



Fonte: o autor.

A Figura 29 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura do oxalato Zn–Co, em diferentes magnificações. São observados a formação de aglomerados de tamanho e formato irregulares. Magnificações maiores mostram que os aglomerados são compostos de partículas achatadas, alongadas em uma dimensão, e com formato mais bem definido do que os oxalatos Co e Mn–Co, com formato similar a barras, com tamanhos inferiores a 1–5 μm .

Figura 29 – Micrografias eletrônicas de varredura do oxalato Zn–Co, em magnificações de x1000 e x10000.



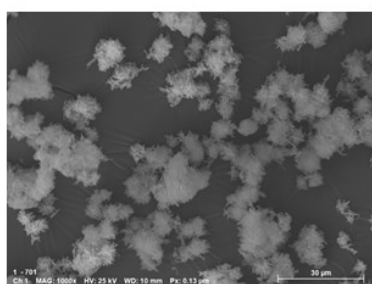
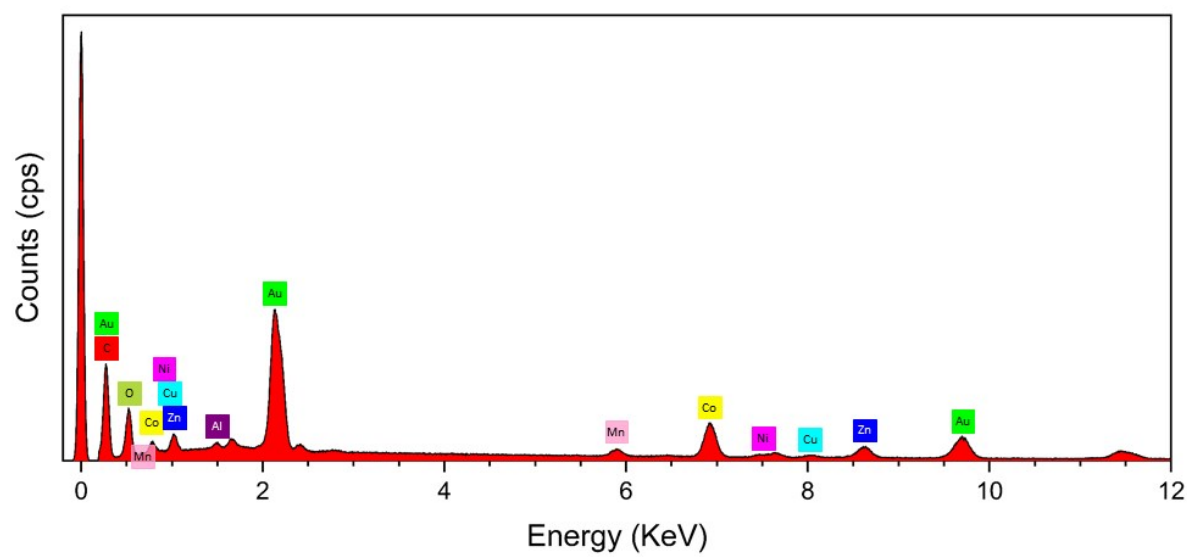
Fonte: o autor.

A Figura 30 apresenta o espectro EDS, juntamente com o mapeamento EDS do oxalato Zn–Co. É observada a presença de Zn, Co, Mn, Ni e O bem dispersos sobre a amostra do oxalato, além de outros elementos referentes à metalização da amostra, ao fundo e ao *stub* utilizado para análise.

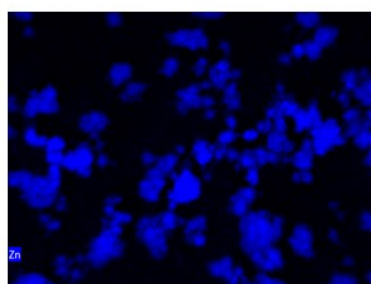
A Figura 31 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão do oxalato Zn–Co em diferentes magnificações. São observadas partículas de formato alongado, de tamanho da ordem de 200–500 nm.

A Figura 32 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura do oxalato Cu–Co, em diferentes magnificações. São observados a formação de aglomerados de tamanho e formato irregulares. Magnificações maiores mostram que os aglomerados são compostos de partículas com formato similar a barras, de tamanho da ordem de 5–10 µm.

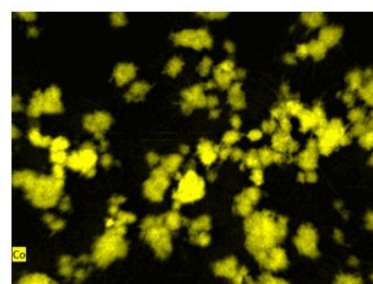
Figura 30 – Espectro EDS e mapeamento elemental do oxalato Zn–Co.



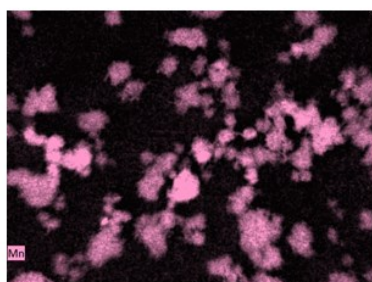
Oxalate Precursor



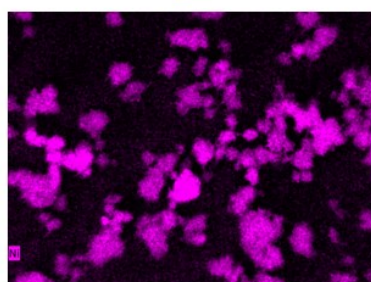
Zn



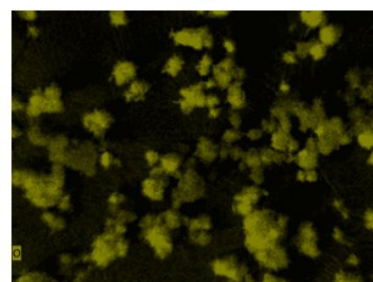
Co



Mn



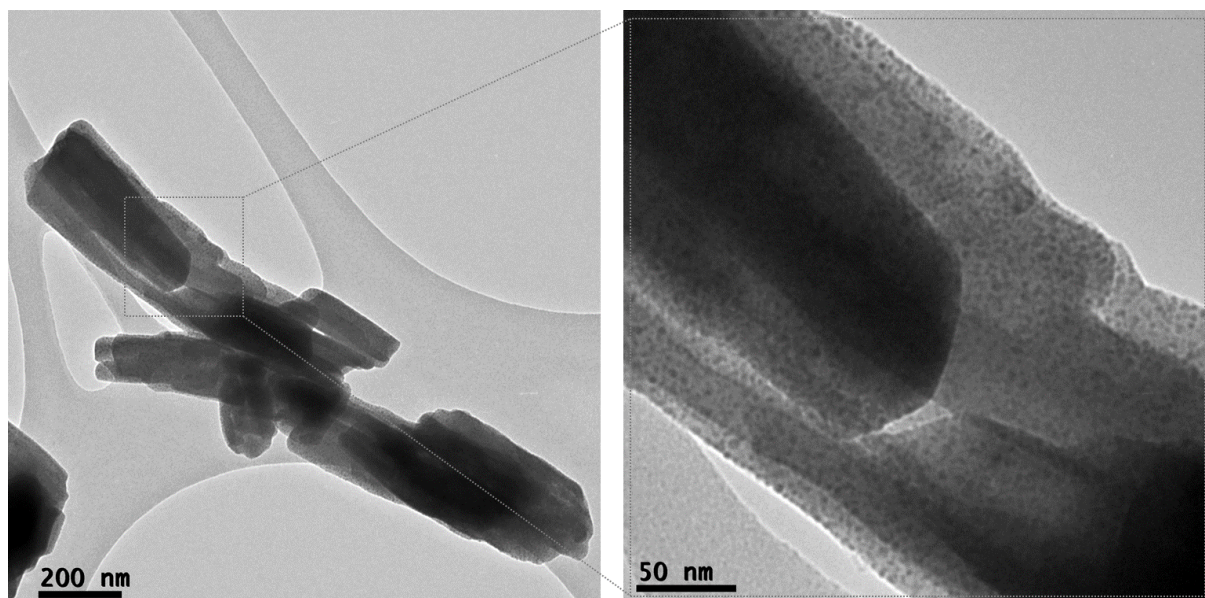
Ni



O

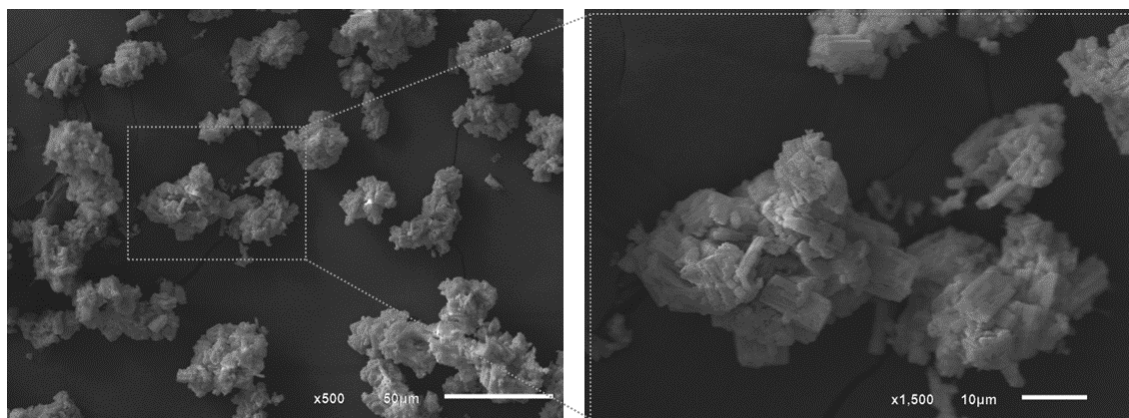
Fonte: o autor.

Figura 31 – Micrografias eletrônicas de transmissão do oxalato Zn–Co em diferentes magnificações.



Fonte: o autor.

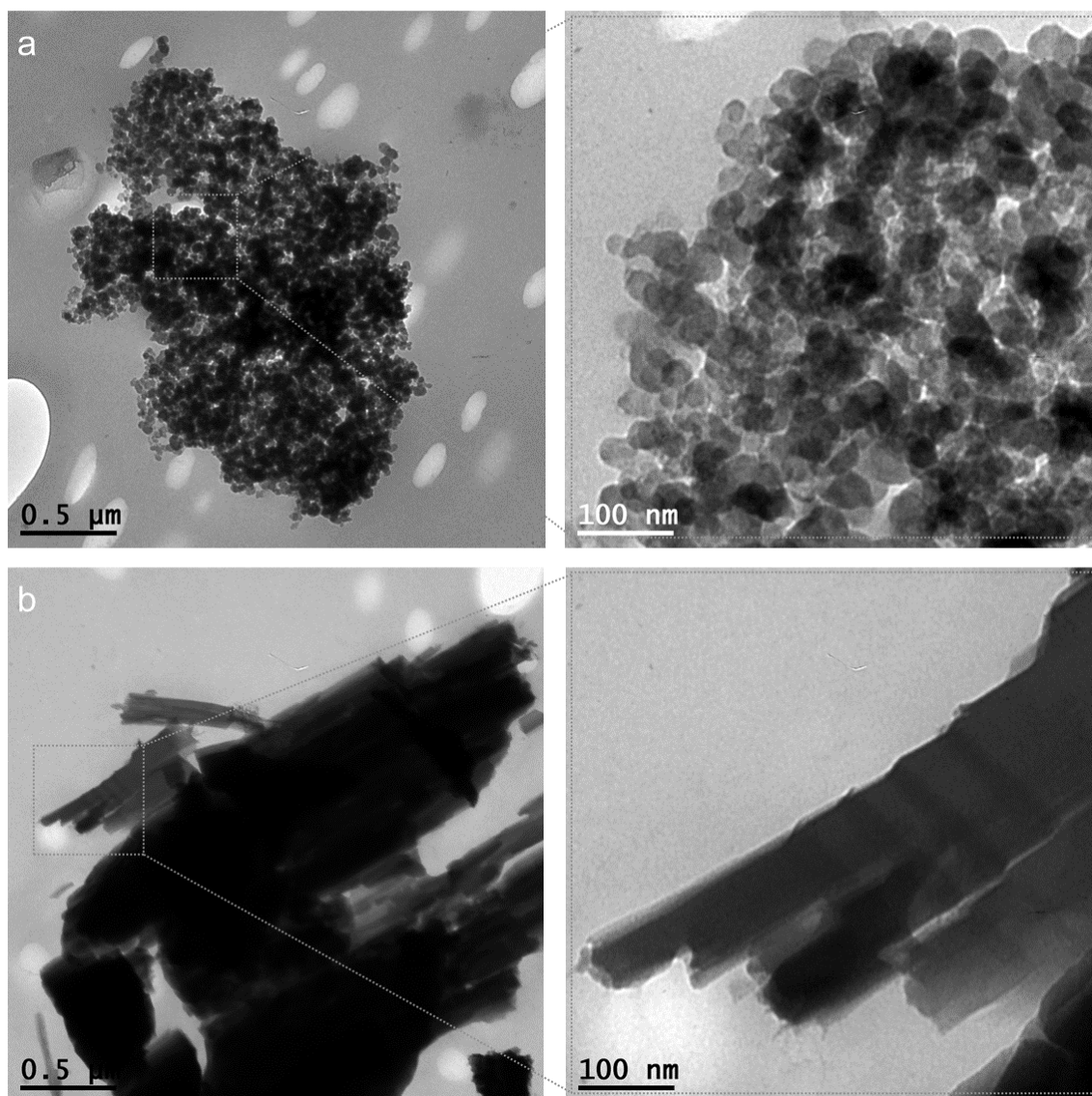
Figura 32 – Micrografias eletrônicas de varredura do oxalato Cu–Co, em magnificações de x500 e x1500.



Fonte: o autor

A Figura 33 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão do oxalato Cu–Co em diferentes magnificações. São observados dois tipos de partícula: em (a), são observadas partículas com diâmetro da ordem de 30–70 nm; em (b), são observados aglomerados contendo partículas com estruturas alongadas de comprimento superior a 0,5 μm .

Figura 33 – Micrografias eletrônicas de transmissão do oxalato Cu–Co em diferentes magnificações.



Fonte: o autor

5.4 Caracterização do Precursor de Citrato Cu por ICP OES, DRX, ATG, FT-IR, MEV e MET

A Tabela 15 apresenta as concentrações dos metais (% m/m e mmol g⁻¹) presentes no precursor de citrato Cu determinados por ICP OES. Observa-se que a concentração de cobre encontrada é próxima a teórica para o citrato de cobre (na fórmula Cu₂(Cit)(H₂O)₂, onde Cit = C₆H₄O₇), além da presença de uma pequena quantidade de lítio.

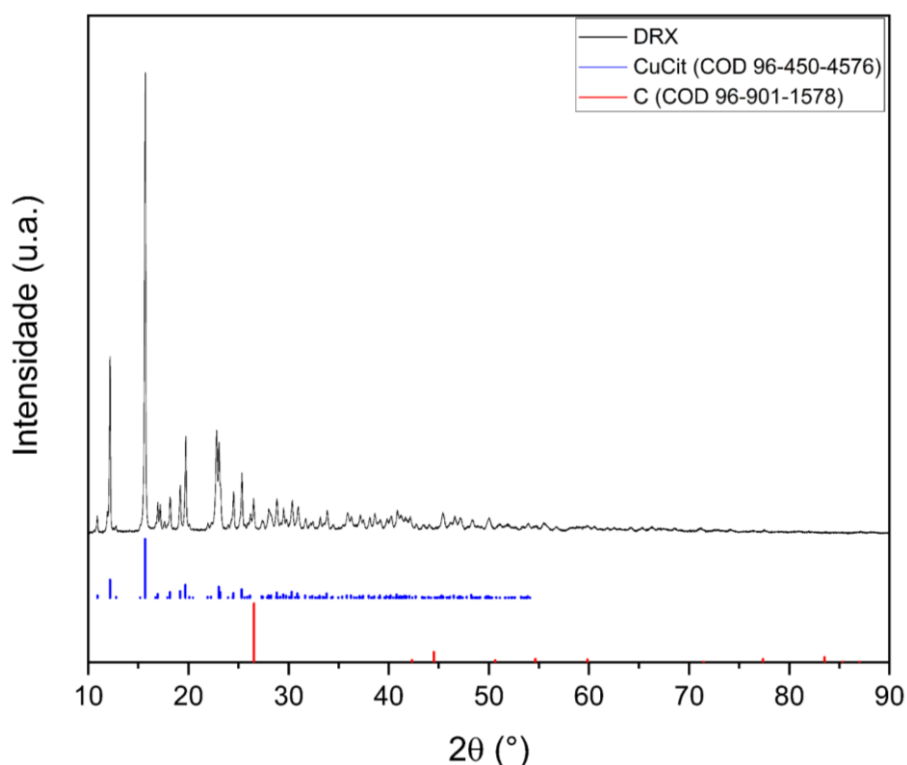
Tabela 15 – Composição química (% m/m e mmol g⁻¹) dos metais presentes no precursor de citrato de cobre analisado por ICP OES.

Elemento	Composição	Composição
	% (m/m)	(mmol g ⁻¹)
Cu	37,4	5,88
Li	0,00154	0,00222

Fonte: o autor

A Figura 34 apresenta o difratograma de raios X obtido para o precursor de citrato Cu. Ao difratograma do precursor, foram atribuídas duas fases: Cu₂(Cit)(H₂O)₂, onde Cit = C₆H₄O₇ (COD 96-450-4576, na, sistema cristalino monoclinico, grupo de espaço P2₁/c) (ZHANG; YANG; MA, 2006); além da fase C grafite (COD 96-901-1578, sistema cristalino hexagonal, grupo de espaço P6₃/mmc), verificado pelo pico em 2θ = 25,5°.

Figura 34 – Difratograma de raios X do precursor de citrato de cobre.

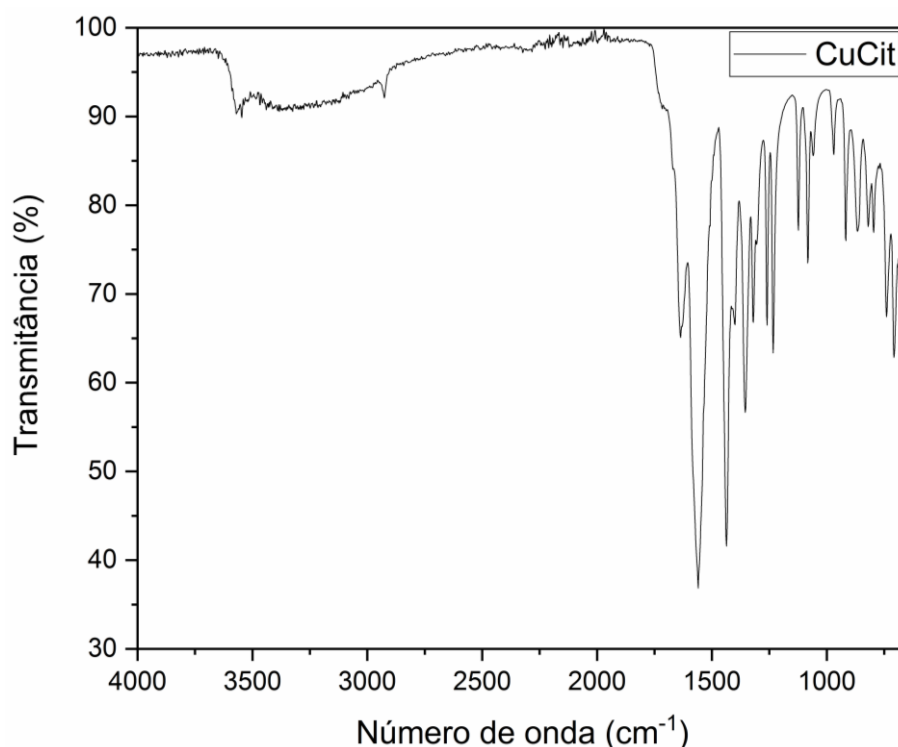


Fonte: o autor.

A Figura 35 apresenta o espectro de FTIR do precursor de citrato Cu. São observadas bandas que indicam a formação do citrato de cobre. Na região de 3000–

3500 cm^{-1} , são observadas bandas referentes ao estiramento assimétrico $\nu_a(\text{OH})$; em 2926 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{CH}_2)$; em 1636 e 1560 cm^{-1} , referentes ao estiramento assimétrico $\nu_a(\text{C}=\text{O})$; em 1436 e 1399 cm^{-1} , referem-se ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{C}-\text{O})$; em 1355 e 1319 cm^{-1} À deformação vibracional $\omega(\text{CH}_2)$; em 1260, 1234 e 1124 cm^{-1} referem-se à deformação assimétrica $\delta_a(\text{O}-\text{C}-\text{O})$; 1083, 1058, 969 e 917 cm^{-1} referem-se ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{O}-\text{M}-\text{O})$; 867 cm^{-1} é referente à deformação $\delta(\text{OH})$; e em 820, 796, 740, 708 e 667 cm^{-1} referem-se ao estiramento assimétrico $\nu_a(\text{O}-\text{M}-\text{O})$ (ZHANG; YANG; MA, 2006; MARINS, 2019).

Figura 35 – Espectro de FTIR do precursor de citrato de cobre.



Fonte: o autor.

A Figura 36 apresenta a curva termogravimétrica do precursor de citrato Cu. São observados seis eventos de perda de massa: um na região de 35–70°C; três na região entre 210–300°C; um na região de 620–700°C; e um na região entre 860–900°C. Esses eventos podem ser associados a quatro etapas: primeiro, o citrato de cobre hidratado perde suas moléculas de água, citrato anidro (eq. 41); segundo, o citrato anidro libera moléculas de CO, CO₂ e H₂O, formando o CuO (eq. 42); terceiro, o grafite presente no precursor reagindo com o CO₂ gerado na atmosfera, formando CO (eq. 43); e por último, a conversão do CuO em Cu₂O (eq. 44).

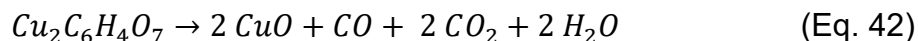
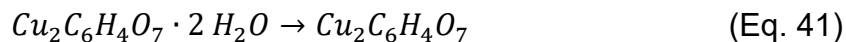
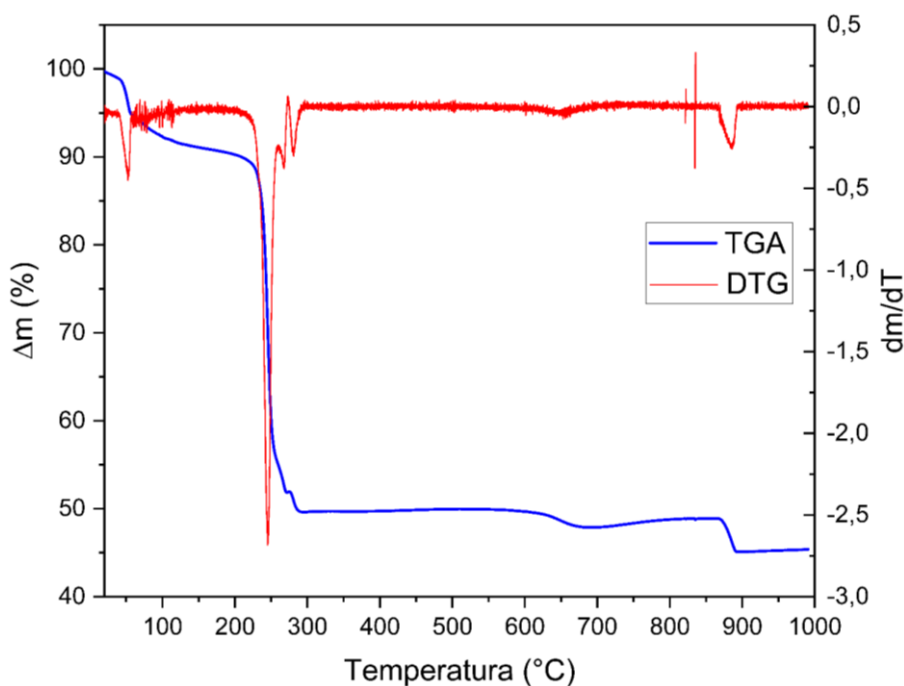


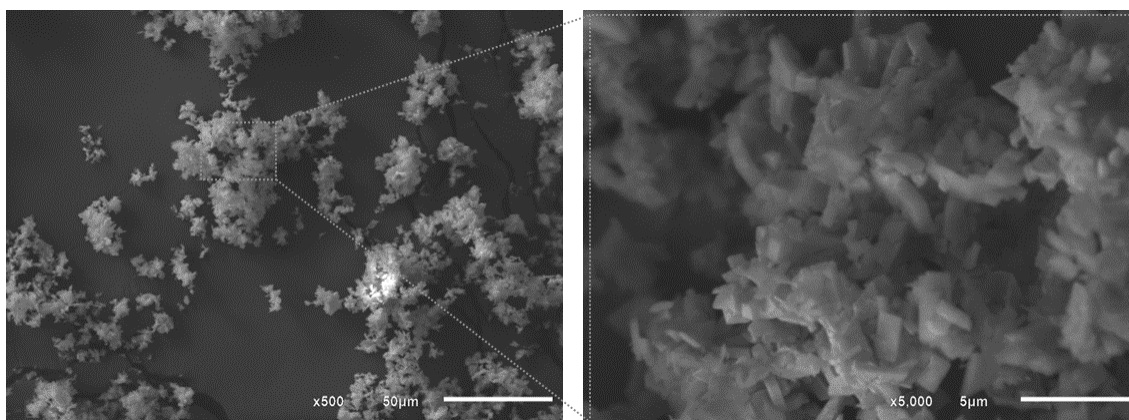
Figura 36 – Curva termogravimétrica (em azul) do precursor citrato Cu em atmosfera de argônio, com fluxo de 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10°C·min⁻¹. Em vermelho, derivada da curva termogravimétrica (DTG).



Fonte: o autor.

A Figura 37 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura do precursor de citrato de cobre, em diferentes magnificações. São observados a formação de aglomerados de tamanho e forma irregulares, constituídos de partículas de tamanho inferiores a 5 µm.

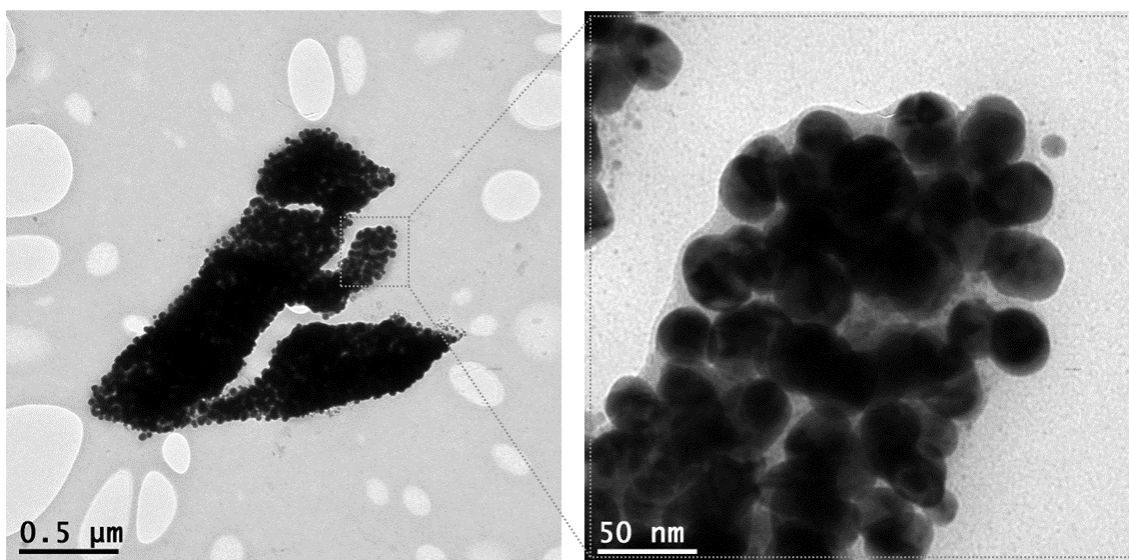
Figura 37 – Micrografias eletrônicas de varredura do precursor de citrato de cobre, em magnificações de x100, x500, x1500 e x5000.



Fonte: o autor.

A Figura 38 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão do precursor de citrato de cobre em diferentes magnificações. Pode-se observar que o material é constituído por partículas com diâmetro da ordem de 50 nm.

Figura 38 – Micrografias eletrônicas de transmissão do precursor de citrato de cobre em diferentes magnificações.



Fonte: o autor

5.5 Caracterização dos Óxidos Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co por ICP OES, DRX, BET, MEV e MET

As Tabela 16, Tabela 17, Tabela 18 e Tabela 19 apresentam as concentrações dos metais (% m/m e mmol g⁻¹) presentes nos óxidos Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co sintetizados. Observa-se que a proporção entre os metais se manteve próxima aos valores observados nos respectivos precursores de oxalato.

Tabela 16 – Composição química (% m/m e mmol g⁻¹) dos metais presentes no óxido Co analisado por ICP OES.

Elemento	Composição	
	% (m/m)	Composição (mmol g ⁻¹)
Li	0,600	0,865
Mn	7,67	1,40
Co	57,8	9,81
Ni	3,77	0,643

Fonte: o autor

Tabela 17 – Composição química (% m/m e mmol g⁻¹) dos metais presentes no óxido Mn–Co analisado por ICP OES.

Elemento	Composição	
	% (m/m)	Composição (mmol g ⁻¹)
Li	0,583	0,839
Mn	22,2	4,04
Co	43,5	7,37
Ni	2,81	0,479

Fonte: o autor

Tabela 18 – Composição química (% m/m e mmol g⁻¹) dos metais presentes no óxido Zn–Co analisado por ICP OES.

Elemento	Composição % (m/m)	Composição (mmol g⁻¹)
Li	0,674	0,972
Mn	5,60	1,02
Co	39,1	6,63
Ni	2,52	0,429
Zn	25,4	3,88

Fonte: o autor

Tabela 19 – Composição química (% m/m e mmol g⁻¹) dos metais presentes no óxido Cu–Co analisado por ICP OES.

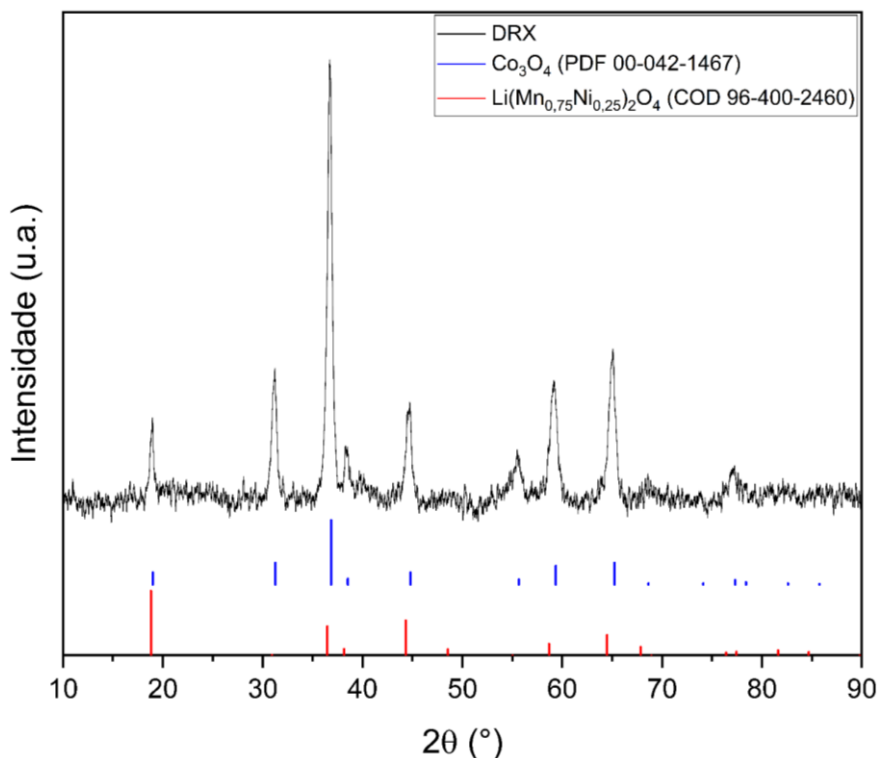
Elemento	Composição % (m/m)	Composição (mmol g⁻¹)
Mn	2,92	0,532
Co	50,2	8,51
Ni	2,56	0,437
Cu	21,1	3,13

Fonte: o autor

De uma maneira geral, a presença de outros metais na estrutura de um óxido pode influenciar na aplicação dele como catalisador. Esta influência pode ser positiva ou negativa, dependendo da composição/estrutura do catalisador; o tipo/concentração do metal; como este metal está associado ao catalisador (na superfície ou na estrutura); e a aplicação do catalisador (BELVER *et al.*, 2006; KLAUS *et al.*, 2015; KAUFHOLD *et al.*, 2017; FOO *et al.*, 2021.; ASUNDI *et al.*, 2021).

O difratograma de raios X obtido para o óxido Co é apresentado na Figura 39. A este difratograma, foram atribuídas duas fases: Co₃O₄ (PDF 00-042-1467, grupo de espaço Fd3m, sistema cristalino cúbico), e Li(Mn_{0,75}Ni_{0,25})₂O₄ (COD 96-400-2460, grupo de espaço Fd3m, sistema cristalino cúbico).

Figura 39 – Difratoograma de raios X do óxido Co.

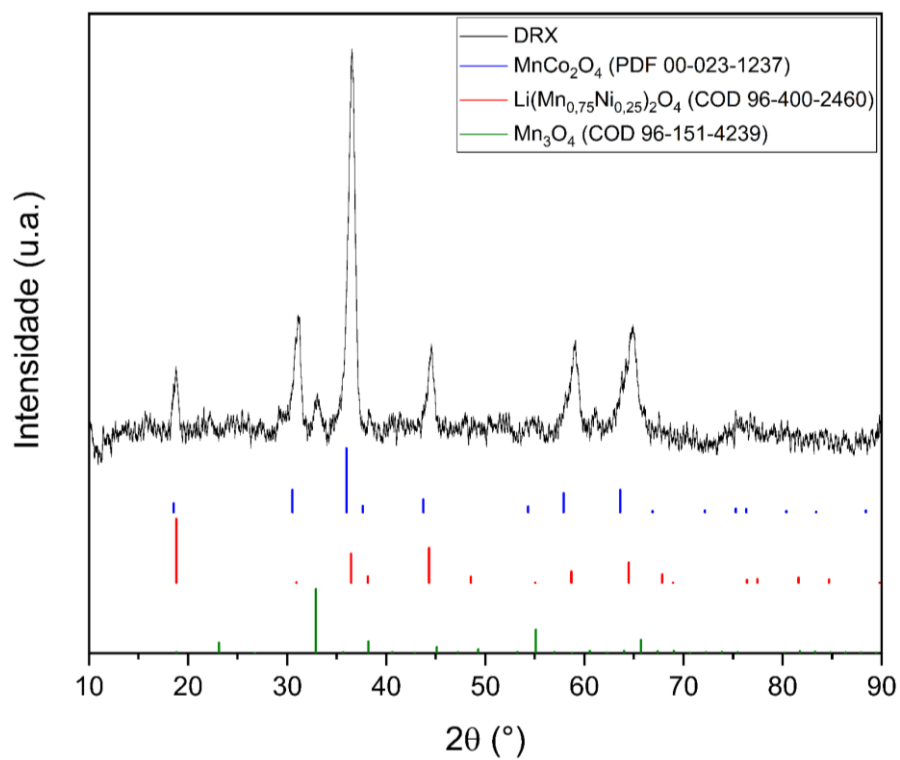


Fonte: o autor.

O difratograma de raios X obtido para o óxido Mn–Co é apresentado na Figura 40. Ao difratograma do óxido Mn–Co, foram atribuídas três fases: MnCo_2O_4 (PDF 00-023-1237, grupo de espaço Fd3m, sistema cristalino cúbico), $\text{Li}(\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_2\text{O}_4$ (COD 96-400-2460, grupo de espaço Fd3m, sistema cristalino cúbico), e Mn_3O_4 (PDF 96-151-4239, grupo de espaço Ia3, sistema cristalino cúbico), sendo esta última verificada pela presença de um pico em $2\theta = 33,1^\circ$.

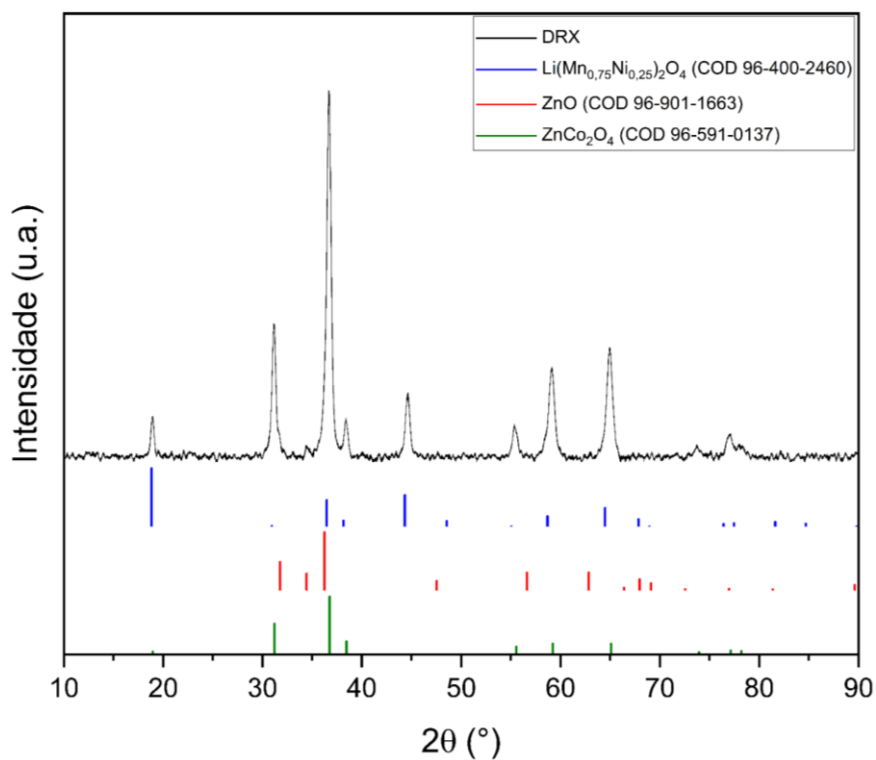
O difratograma de raios X obtido para o óxido Zn–Co é apresentado na Figura 41. Ao difratograma do óxido Zn–Co, foram atribuídas três fases: ZnCo_2O_4 (COD 96-591-0137, grupo de espaço Fd3m, sistema cristalino cúbico), $\text{Li}(\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_2\text{O}_4$ (COD 96-400-2460, grupo de espaço Fd3m, sistema cristalino cúbico), e ZnO (PDF 96-901-1663, grupo de espaço P63mc, sistema cristalino hexagonal).

Figura 40 – Difratoograma de raios X do óxido Mn–Co.



Fonte: o autor.

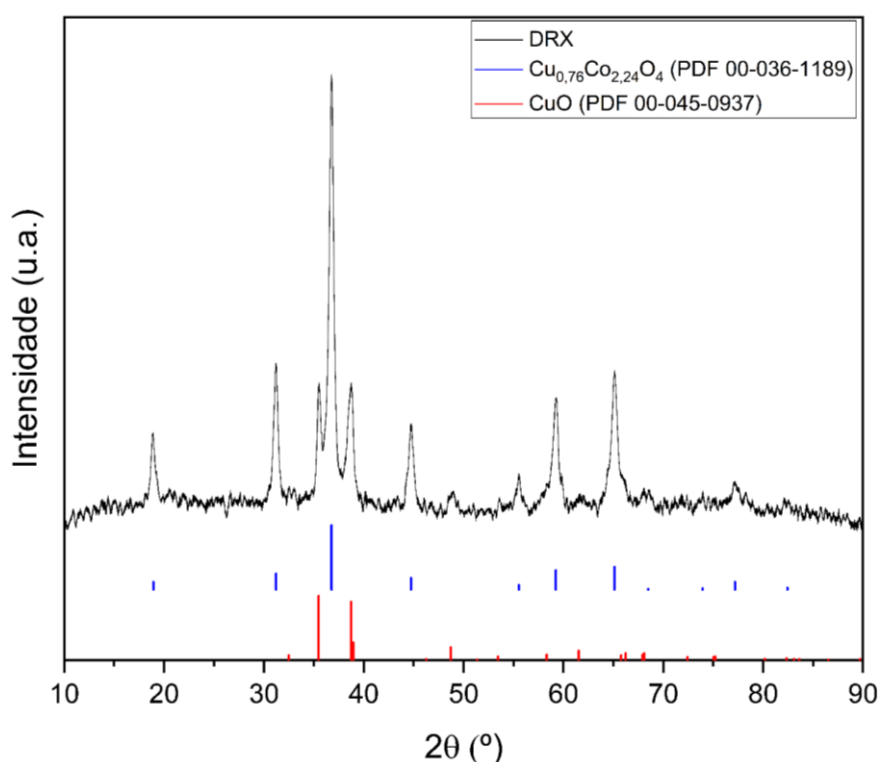
Figura 41 – Difratoograma de raios X do óxido Zn–Co.



Fonte: o autor.

O difratograma de raios X obtido para o óxido Cu–Co é apresentado na Figura 42. Ao difratograma do óxido Cu–Co, foram atribuídas duas fases: $\text{Cu}_{0,76}\text{Co}_{2,24}\text{O}_4$ (PDF 00-036-1189, grupo de espaço $\text{Fd}3\text{m}$, sistema cristalino cúbico), e CuO (PDF 00-045-0937, grupo de espaço $\text{C}2/\text{c}$, sistema cristalino monoclinico). Devido à baixa estabilidade térmica, o composto CuCo_2O_4 forma as fases CuCo_2O_4 e CuO (SIVASHANMUGAM *et al.*, 2021). Os metais Mn e Ni possivelmente estão incluídos na fase $\text{Cu}_{0,76}\text{Co}_{2,24}\text{O}_4$, substituindo o Cu e/ou o Co na estrutura.

Figura 42 – Difratograma de raios X do óxido Cu–Co.



Fonte: o autor.

Conforme discutido na seção 5.3, a complexidade na composição da amostra e a presença de múltiplas fases prejudica os cálculos da análise termogravimétrica. Por exemplo, no difratograma do óxido Cu–Co (Figura 42), não foi possível atribuir fases que contenham os metais Mn e Ni; estes possivelmente estão inseridos na estrutura da fase $\text{Cu}_{0,76}\text{Co}_{2,24}\text{O}_4$, gerando deslocamentos/alargamentos nos picos desta fase. A presença de um metal em múltiplas fases, como o Mn no difratograma do óxido Mn–Co (Figura 40), também dificulta os cálculos. Por fim, as limitações das bases de dados cristalográficos também tornam difícil as atribuições de um material com composição tão complexa.

A partir dos dados de análise térmica, ICP OES e DRX, o único óxido no qual foi possível uma atribuição mais precisa foi o óxido Zn–Co (Figura 41), composto por ZnCo_2O_4 (72,5% m/m), ZnO (12,5% m/m), e $\text{Li}(\text{Mn}_{0,75}\text{Ni}_{0,25})_2\text{O}_4$ (15% m/m).

A área superficial específica e a distribuição de poros dos óxidos Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co foram analisadas usando isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, medindo a quantidade de gás nitrogênio adsorvido na superfície do material, por meio do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), de acordo com a equação 45:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V \left(\frac{1-P}{P_0} \right)} = \left[\left(\frac{C-1}{V_m * C} \right) * \frac{P}{P_0} \right] + \frac{1}{(V_m * C)} \quad (\text{Eq. 45})$$

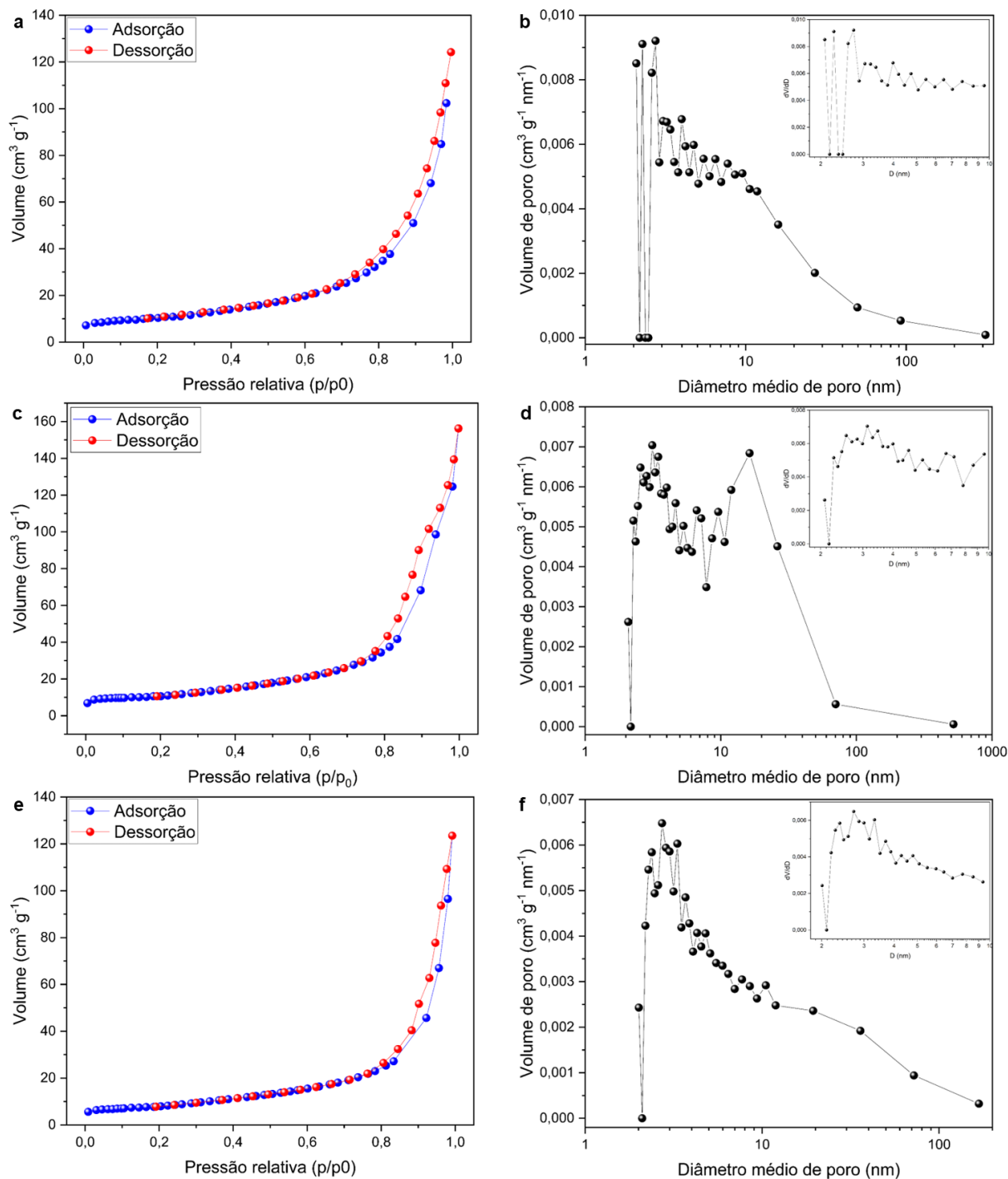
onde V é a quantidade específica do gás adsorvido na pressão relativa P/P_0 , V_m é a capacidade de monocamada do gás adsorvido, P é a pressão, P_0 é a pressão de saturação de uma substância sendo adsorvida na temperatura de adsorção, e C é a constante BET que está exponencialmente relacionada com a energia de adsorção da monocamada (THOMMES *et al.*, 2015; AMBROZ *et al.*, 2018)

As isothermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K e as curvas de distribuição do tamanho poros para os óxidos Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co são apresentadas na Figura 43:

Os óxidos Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co sintetizados exibem isothermas típicas do tipo IV(a), como loops de histerese do tipo H3 na faixa de $P/P_0 = 0,7-0,9$, indicando a presença de mesoporos (ALOTHMAN, 2012; LIU *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2018; ABABE; MURTHY; ZEREFFA, 2020). Os óxidos também mostram alta capacidade de adsorção do gás em pressões relativas mais elevadas ($P/P_0 > 0,8$), demonstrando a coexistência de mesoporos e macroporos, indicando que os óxidos possuem estruturas hierárquicas meso-macroporosas (ALOTHMAN, 2012; LIU *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2018; ABABE; MURTHY; ZEREFFA, 2020).

As propriedades texturais dos óxidos são resumidas na Tabela 20. As áreas superficiais obtidas pelo método BET variaram entre 28,5 e 37,6 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, enquanto os volumes totais de poros variaram entre 0,176 e 0,218 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.

Figura 43 – (a), (c), (e) Isotermas de adsorção (em azul) e dessorção (em vermelho) de N₂ a 77 K para os óxidos Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co; (b), (d), (f) distribuições do diâmetro médio de poros obtidos para os óxidos Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co.



Fonte: o autor.

Tabela 20 – Resumo das propriedades texturais dos óxidos Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co.

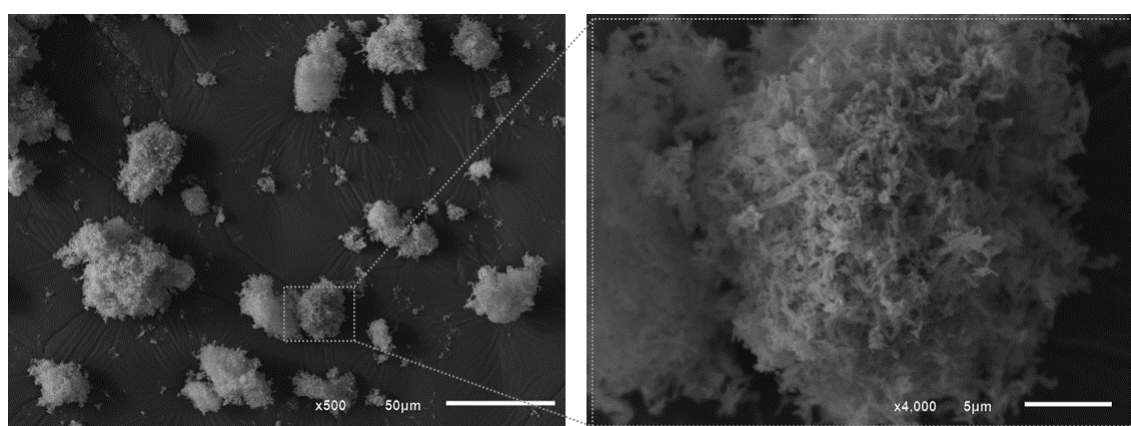
Composto	A_{BET}^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{total}^b ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	%meso ^c	%macro ^d	D^e (nm)
Óxido Mn–Co	35,6	0,176	68,45	31,55	19,7
Óxido Zn–Co	37,6	0,218	72,60	27,40	23,2
Óxido Cu–Co	28,5	0,185	62,75	37,25	25,9

^a Área superficial obtida pelo método BET; ^b Volume total de poros a $P/P_0 = 0,99$; ^c % de mesoporos, obtidos pelo método BJH; ^d % de macroporos, obtidos pelo método BJH s; ^e Diâmetro médio de poros.

Fonte: o autor

A Figura 44 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura do óxido Co, em diferentes magnificações. Observa-se que após a calcinação do precursor, foi mantida a morfologia contendo aglomerados de tamanho e formato irregulares. Magnificações maiores mostram que os aglomerados são compostos de partículas alongadas em uma dimensão, de tamanhos inferiores a 5 μm . Variações na morfologia dos materiais influenciam na porosidade e área superficial, podendo aumentar a eficiência catalítica do material (ESTRADA-FLORES et al., 2020; SAJID et al., 2020).

Figura 44 – Micrografias eletrônicas de varredura do óxido Co, em magnificações de x1000 e x10000.

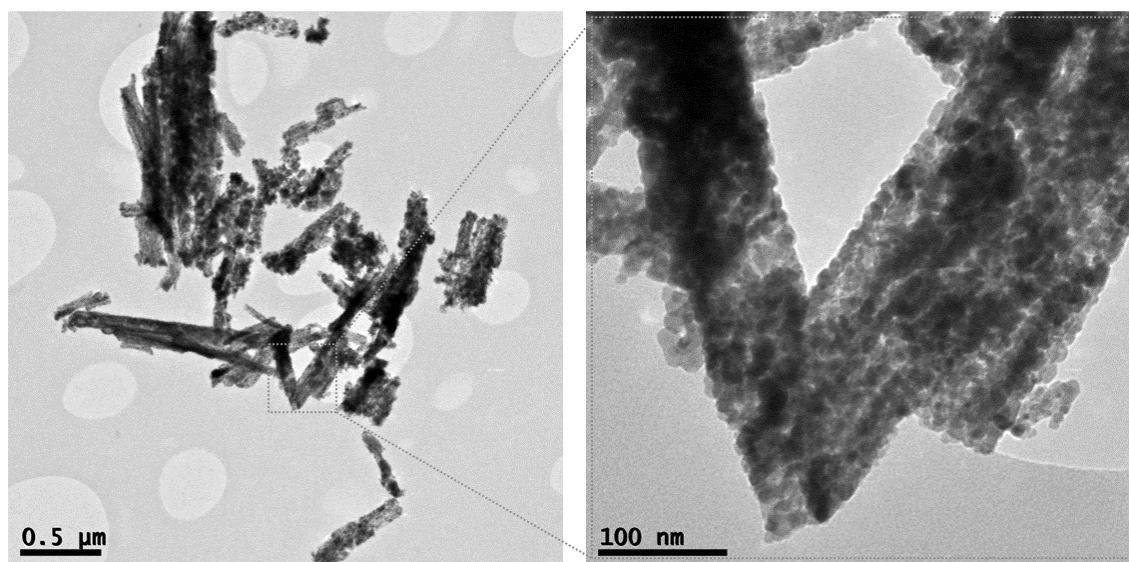


Fonte: o autor.

A Figura 45 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão do óxido Co em diferentes magnificações. Pode-se observar que o material é constituído por partículas arredondadas com diâmetros da ordem de 30 nm. O tamanho da partícula

é um fator crucial que afeta o desempenho de materiais nanofotocatalíticos. O tamanho e a forma do catalisador influenciam sua estrutura de superfície e, consequentemente, no desempenho catalítico (LI et al., 2020). Entretanto, os efeitos do tamanho de partícula na atividade catalítica de nanocatalisadores são complexos devido à interação de várias variáveis (SERRA-MAIA et al., 2019). Dependendo do material, na morfologia, do tamanho de partícula e da aplicação, melhores eficiências podem ser obtidas tanto com o aumento, quanto a diminuição do tamanho de partícula (AMANO; SHINAGA; YAMAKATA, 2013; WANG et al., 2014.; RETAMOSO et al., 2019).

Figura 45 – Micrografias eletrônicas de transmissão do óxido Co, em diferentes magnificações.



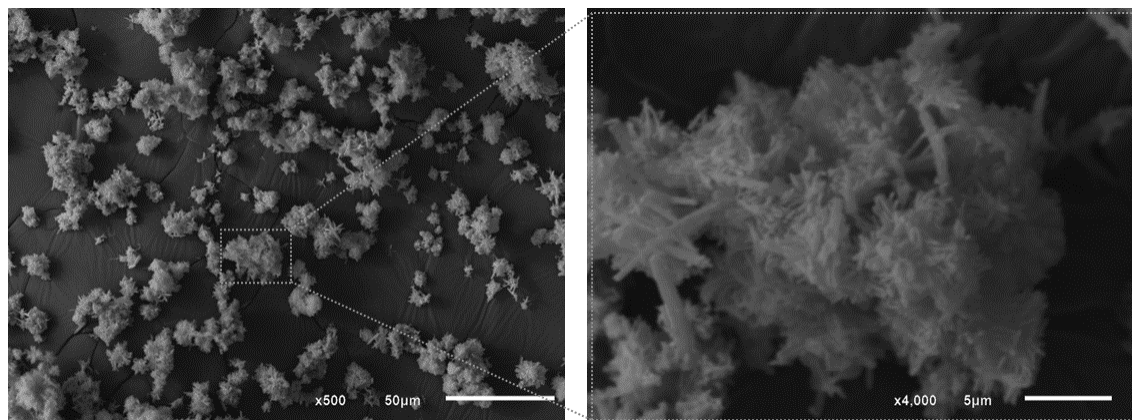
Fonte: o autor.

A Figura 46 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura do óxido Mn–Co, em diferentes magnificações. Observa-se novamente que, após a calcinação do precursor, a morfologia foi mantida, constituída de aglomerados de tamanho e formato irregulares. Magnificações maiores mostram que os aglomerados são compostos de partículas alongadas em uma dimensão, com tamanhos da ordem de 1–5 μm .

A

Figura 47 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão do óxido Mn–Co em diferentes magnificações. Pode-se observar que o material é constituído por partículas arredondadas, com diâmetros da ordem de 30–50 nm.

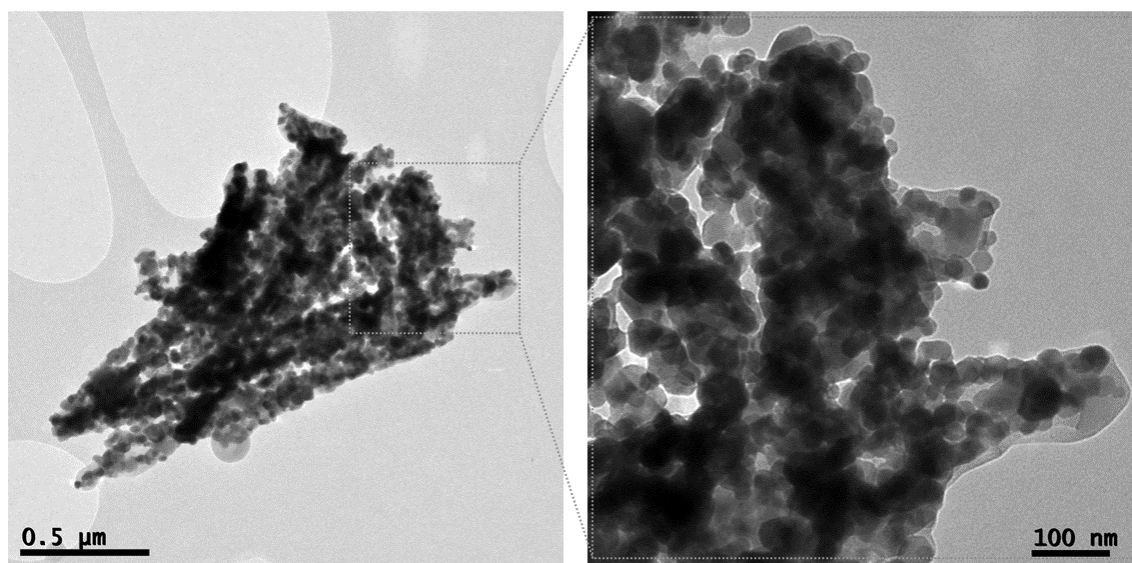
Figura 46 – Micrografias eletrônicas de varredura do óxido Mn–Co, em magnificações de x500 e x4000.



Fonte: o autor.

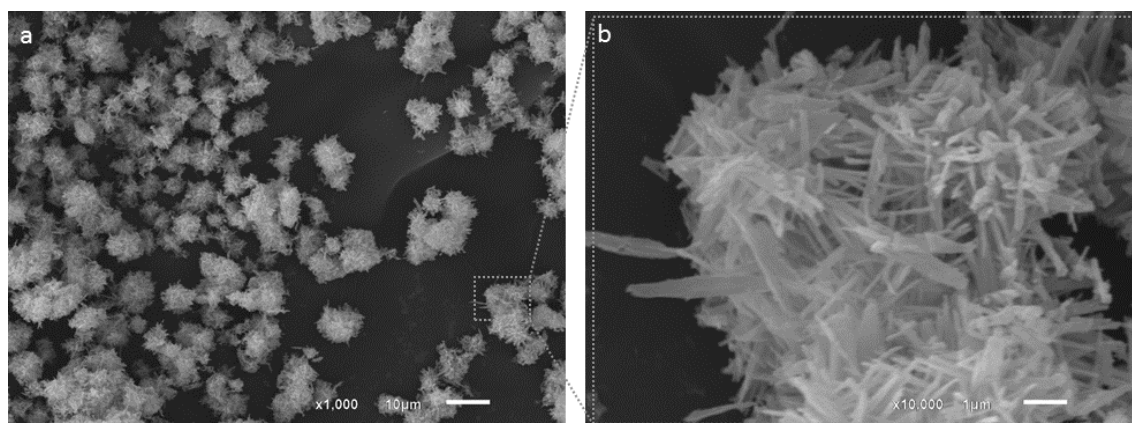
A Figura 48 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura do óxido Zn–Co, em diferentes magnificações. Observa-se que após a calcinação do precursor, foi mantida a morfologia contendo aglomerados de tamanho e formato irregulares. Magnificações maiores mostram que os aglomerados são compostos de partículas achatadas, alongadas em uma dimensão, e com formato mais bem definido do que os óxidos Co e Mn–Co, com tamanhos inferiores a 5 µm.

Figura 47 – Micrografias eletrônicas de transmissão do óxido Mn–Co, em diferentes magnificações.



Fonte: o autor.

Figura 48 – Micrografias eletrônicas de varredura do óxido Zn–Co, em magnificações de x1000 e x10000.



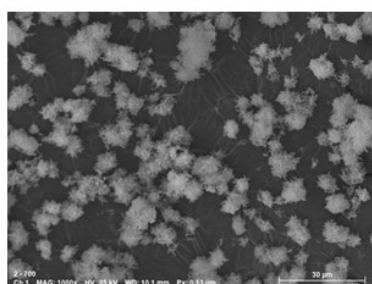
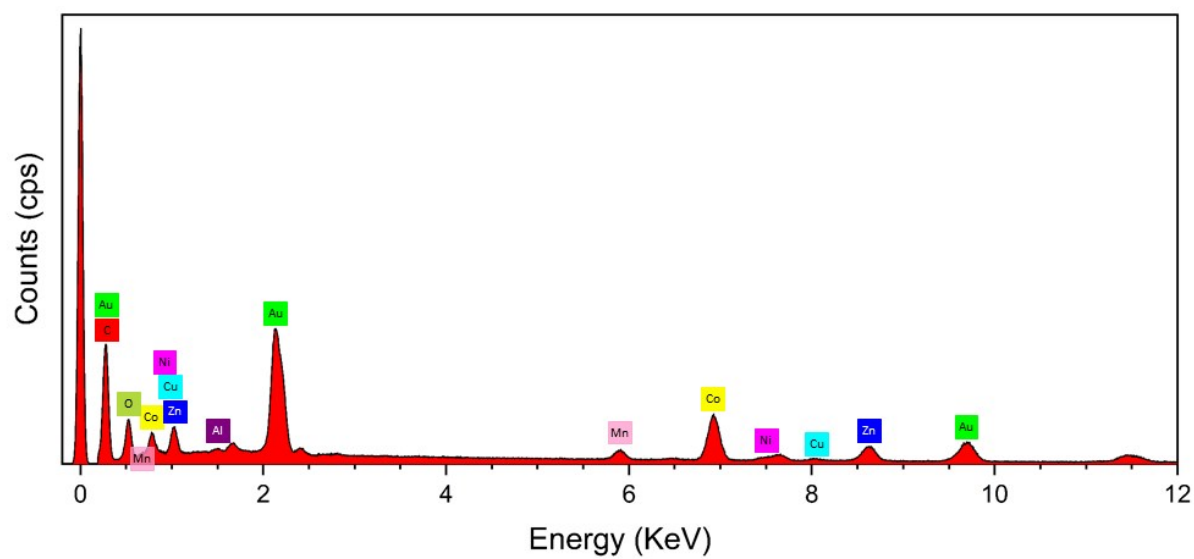
Fonte: o autor.

A Figura 49 apresenta o espectro EDS, juntamente com o mapeamento EDS do óxido Zn–Co. É observada a presença de Zn, Co, Mn, Ni e O bem dispersos sobre a amostra do oxalato, além de outros elementos referentes à metalização da amostra, ao fundo e ao *stub* utilizado para análise.

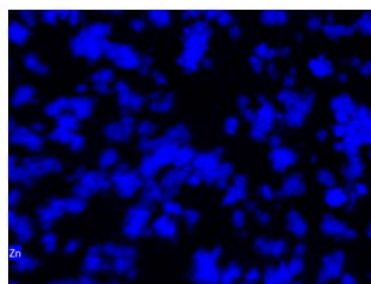
A Figura 50 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão do óxido Zn–Co em diferentes magnificações. Pode-se observar que o material é constituído por partículas arredondas com diâmetro da ordem de 30–50 nm.

A Figura 51 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura do óxido Cu–Co, em diferentes magnificações. Observa-se que após a calcinação do precursor de oxalato, foi mantida a morfologia contendo aglomerados de tamanho e formato irregulares. Magnificações maiores mostram que os aglomerados são compostos de partículas com formato similar a barras, de tamanho da ordem de 1–5 µm.

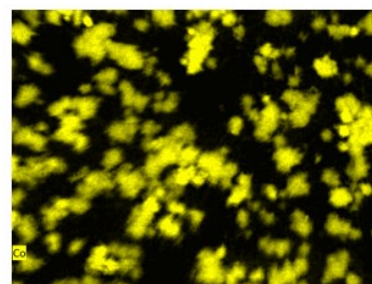
Figura 49 – Espectro EDS e mapeamento elemental do óxido Zn–Co.



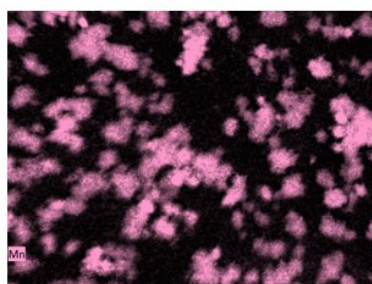
Mixed Oxide



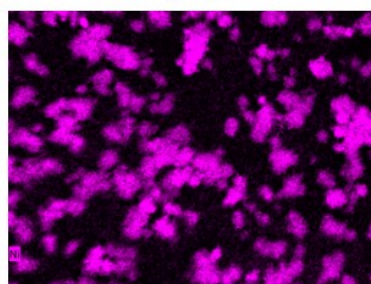
Zn



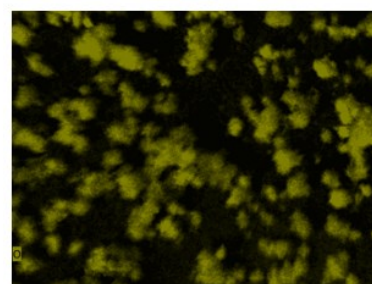
Co



Mn



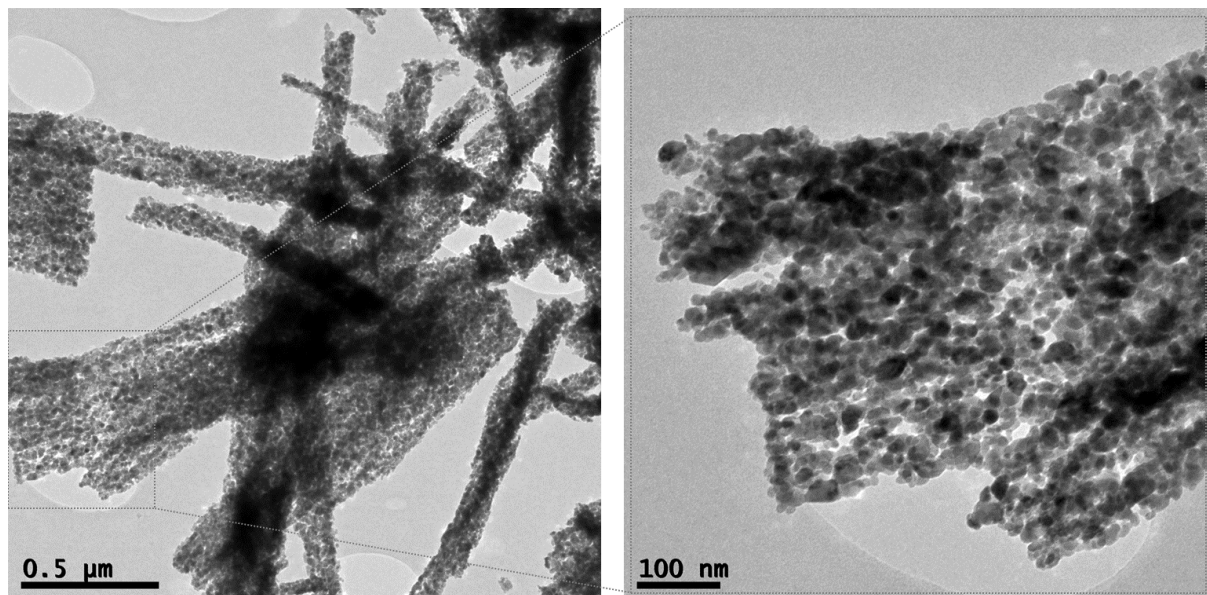
Ni



O

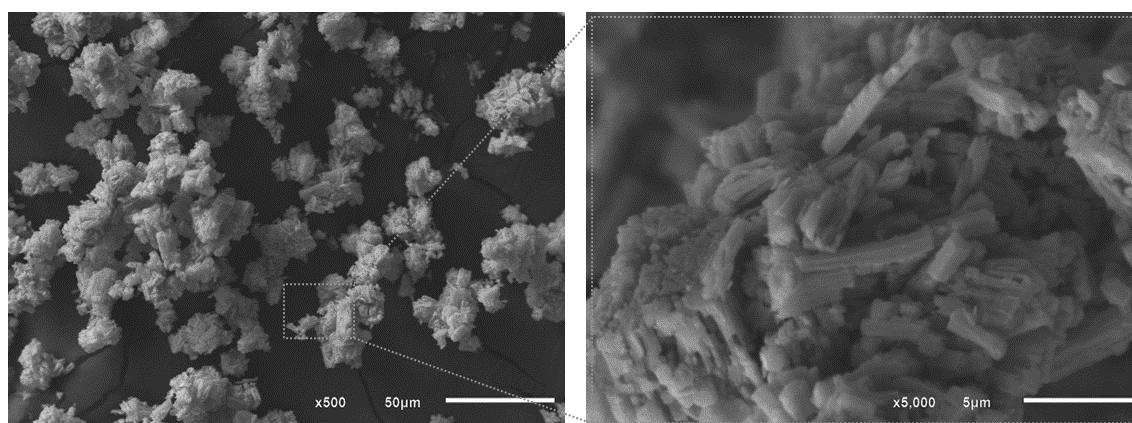
Fonte: o autor.

Figura 50 – Micrografias eletrônicas de transmissão do óxido Zn–Co, em magnificações.



Fonte: o autor.

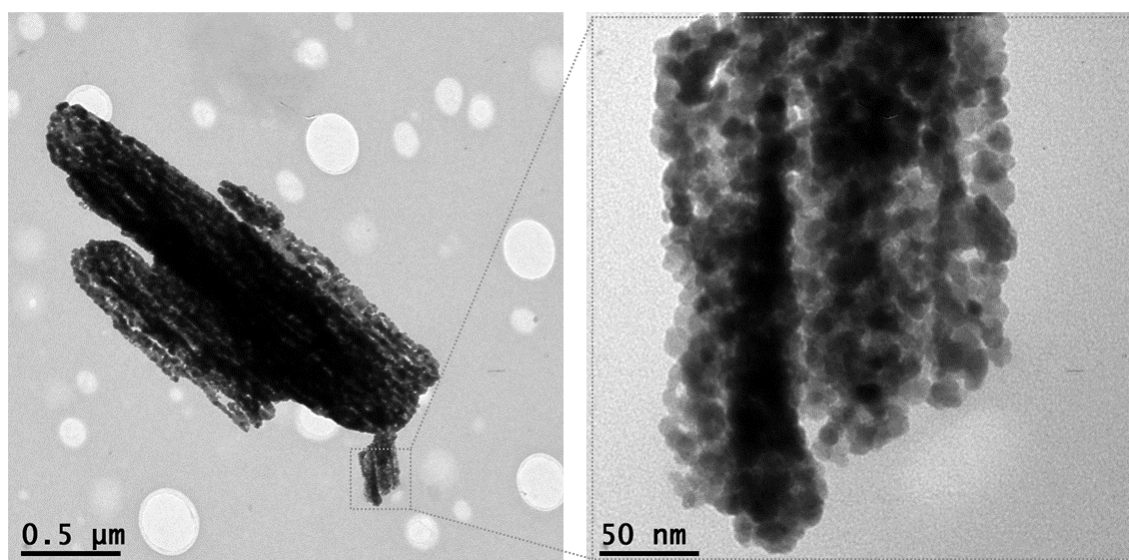
Figura 51 – Micrografias eletrônicas de varredura do óxido Cu–Co, em magnificações de x500 e x5000.



Fonte: o autor

A Figura 52 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão do óxido Cu–Co em diferentes magnificações. Pode-se observar que o material é constituído por partículas arredondadas, com diâmetros da ordem de 20–30 nm.

Figura 52 – Micrografias eletrônicas de transmissão do óxido Cu–Co em diferentes magnificações.



Fonte: o autor

5.6 Caracterização do Óxido Cu por DRX, ICP OES, BET MEV e MET

A Tabela 21 apresenta a composição do óxido de cobre (% m/m e mmol g⁻¹) determinada por ICP OES.

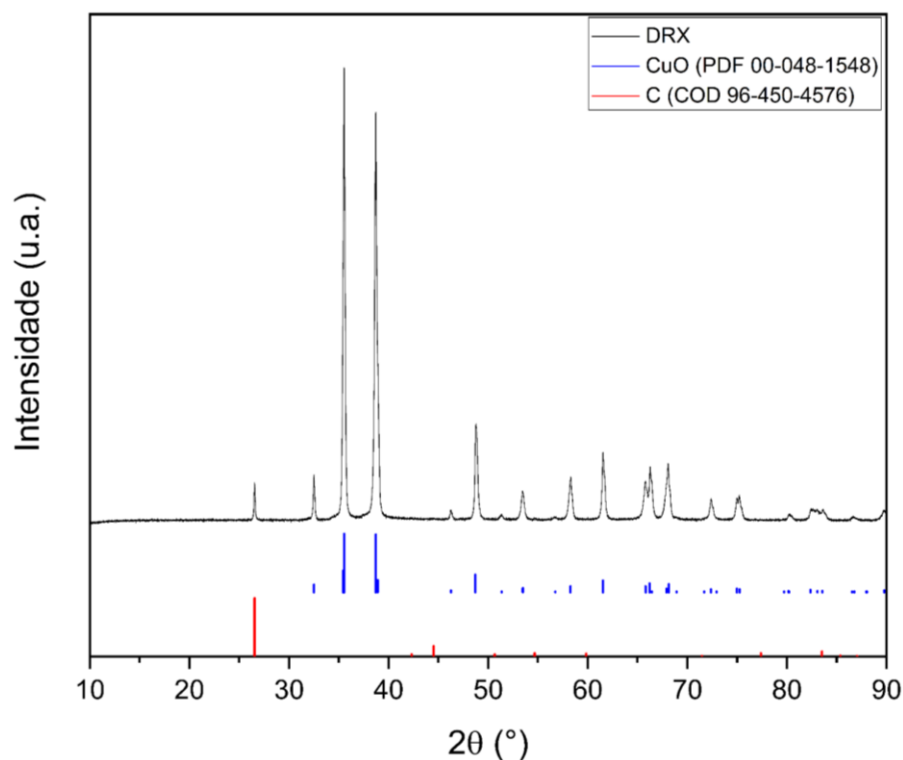
Tabela 21 – Composição do óxido Cu (% m/m e mmol g⁻¹) determinada por ICP OES.

Elemento	Composição	
	% (m/m)	(mmol g ⁻¹)
Cu	83,0	13,1
Li	0,00408	0,00588

Fonte: o autor

A Figura 53 apresenta o difratograma de raios X obtido para o óxido Cu. A este difratograma, foram atribuídas duas fases: CuO (PDF 00-045-0937, grupo de espaço C2/c, sistema cristalino monoclinico); e C grafite (COD 90-901-1578, sistema cristalino hexagonal, grupo de espaço P63/mmc). A presença do grafite mesmo após a calcinação do precursor é devido a estabilidade térmica do mesmo até a temperatura no qual o precursor foi calcinado (450°C) (HANSEN; NÆSS; KRISTJANSSON, 2015).

Figura 53 – Difratoograma de raios X do óxido Cu.

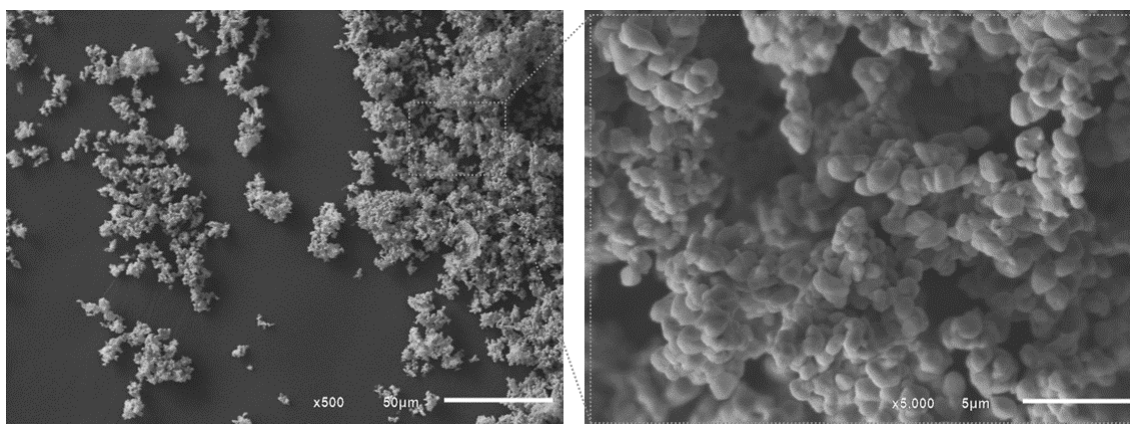


Fonte: o autor.

A Figura 54 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura do óxido de cobre, em diferentes magnificações. Pode-se observar que após a calcinação do precursor de citrato de cobre, houve mudança na morfologia, com a formação de aglomerados de microesferas achatadas, com tamanhos da ordem de 1 μm .

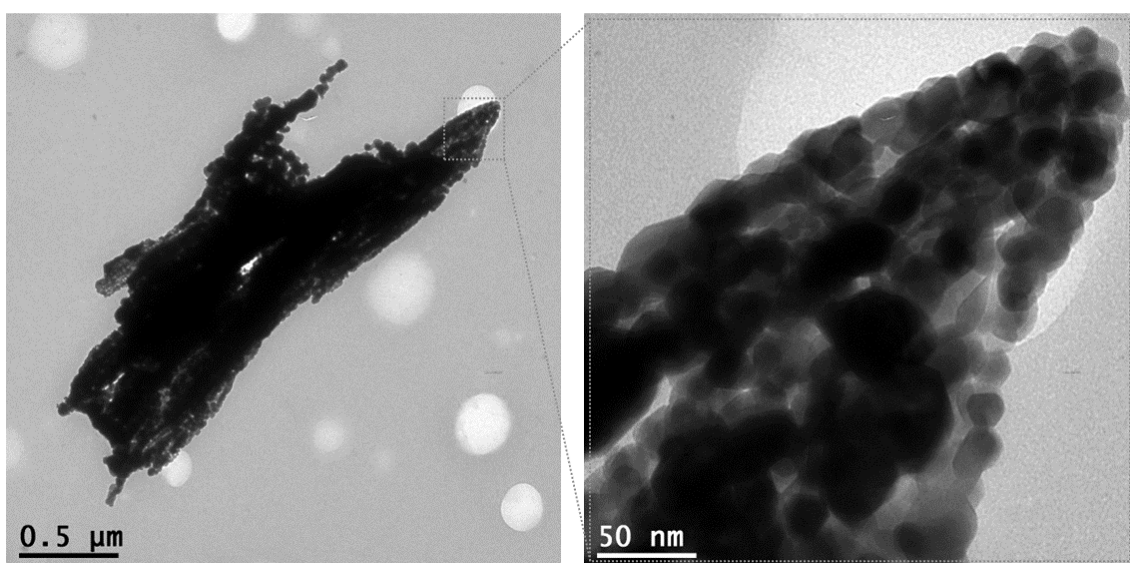
A Figura 55 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão do óxido de cobre em diferentes magnificações. Pode-se observar que o material é constituído por partículas com diâmetro da ordem de 20–50 nm.

Figura 54 – Micrografias eletrônicas de varredura do óxido de cobre, em ampliações de x100, x500, x1500 e x5000.



Fonte: o autor

Figura 55 – Micrografias eletrônicas de transmissão do óxido de cobre em diferentes ampliações.

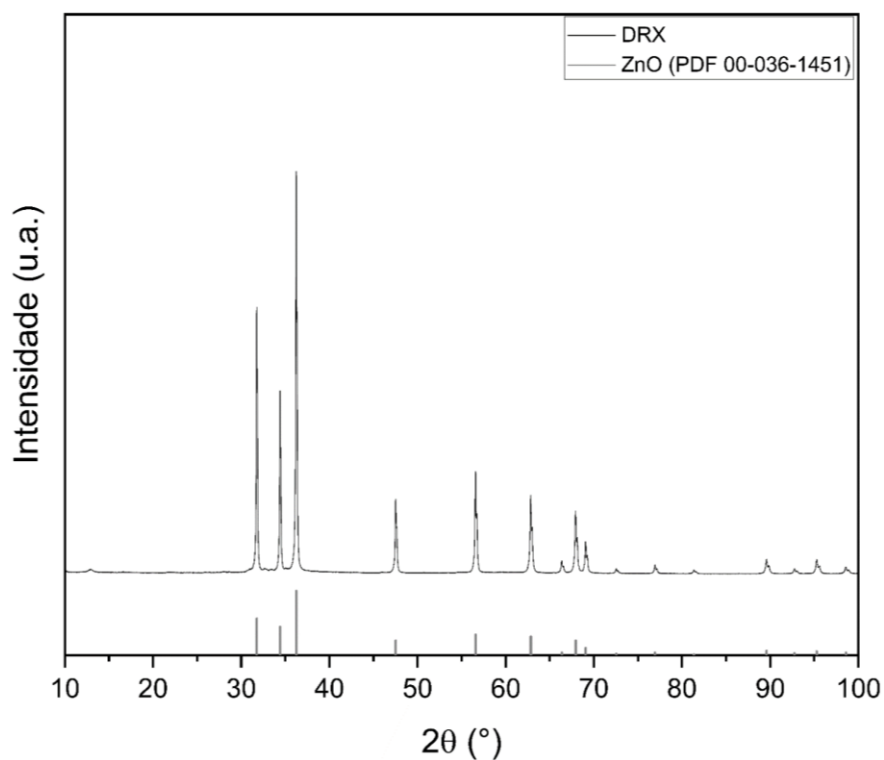


Fonte: o autor.

5.7 Caracterização dos Óxidos Zn-80, Zn-450 e Zn-700 por DRX, ICP OES, MEV e MET

A Figura 56 apresenta o difratograma de raios X obtido para o óxido Zn-80. Ao difratograma, foi atribuída a fase ZnO (PDF 00-036-1451, grupo de espaço P63mc, sistema cristalino hexagonal).

Figura 56 – Difratoograma de raios X do óxido Zn–80.

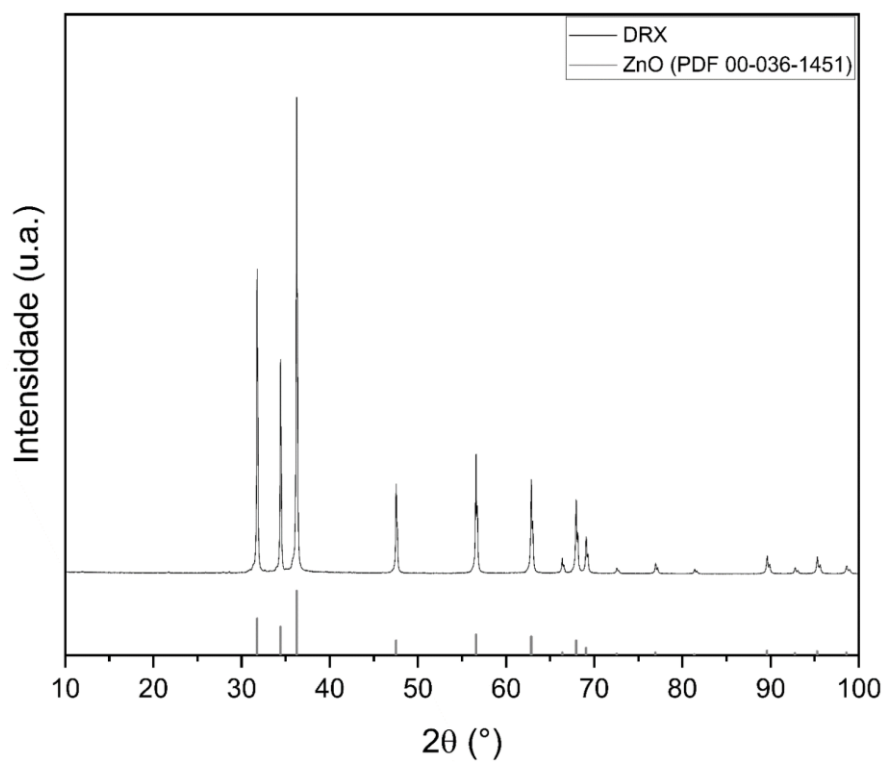


Fonte: o autor.

A Figura 57 apresenta o difratograma de raios X obtido para o óxido Zn–450. Ao difratograma, foi atribuída a fase ZnO (PDF 00-036-1451, grupo de espaço P63mc, sistema cristalino hexagonal).

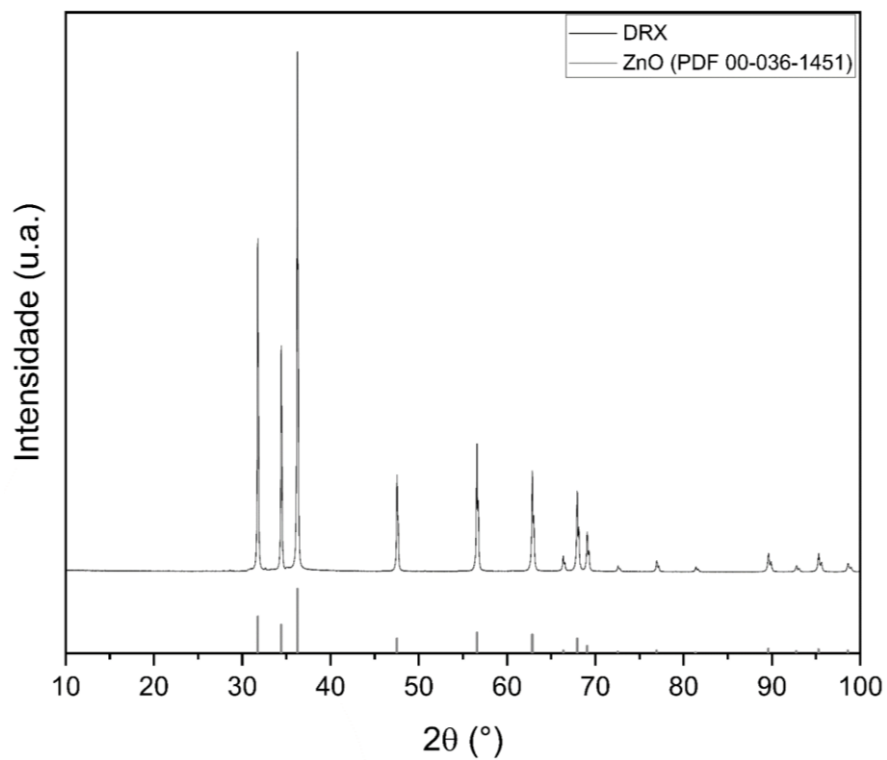
A Figura 58 apresenta o difratograma de raios X obtido para o óxido de zinco Zn–700. Ao difratograma, foi atribuída a fase ZnO (PDF 00-036-1451, grupo de espaço P63mc, sistema cristalino hexagonal).

Figura 57 – Difratoograma de raios X do óxido Zn-450.



Fonte: o autor.

Figura 58 – Difratoograma de raios X do óxido Zn-700.



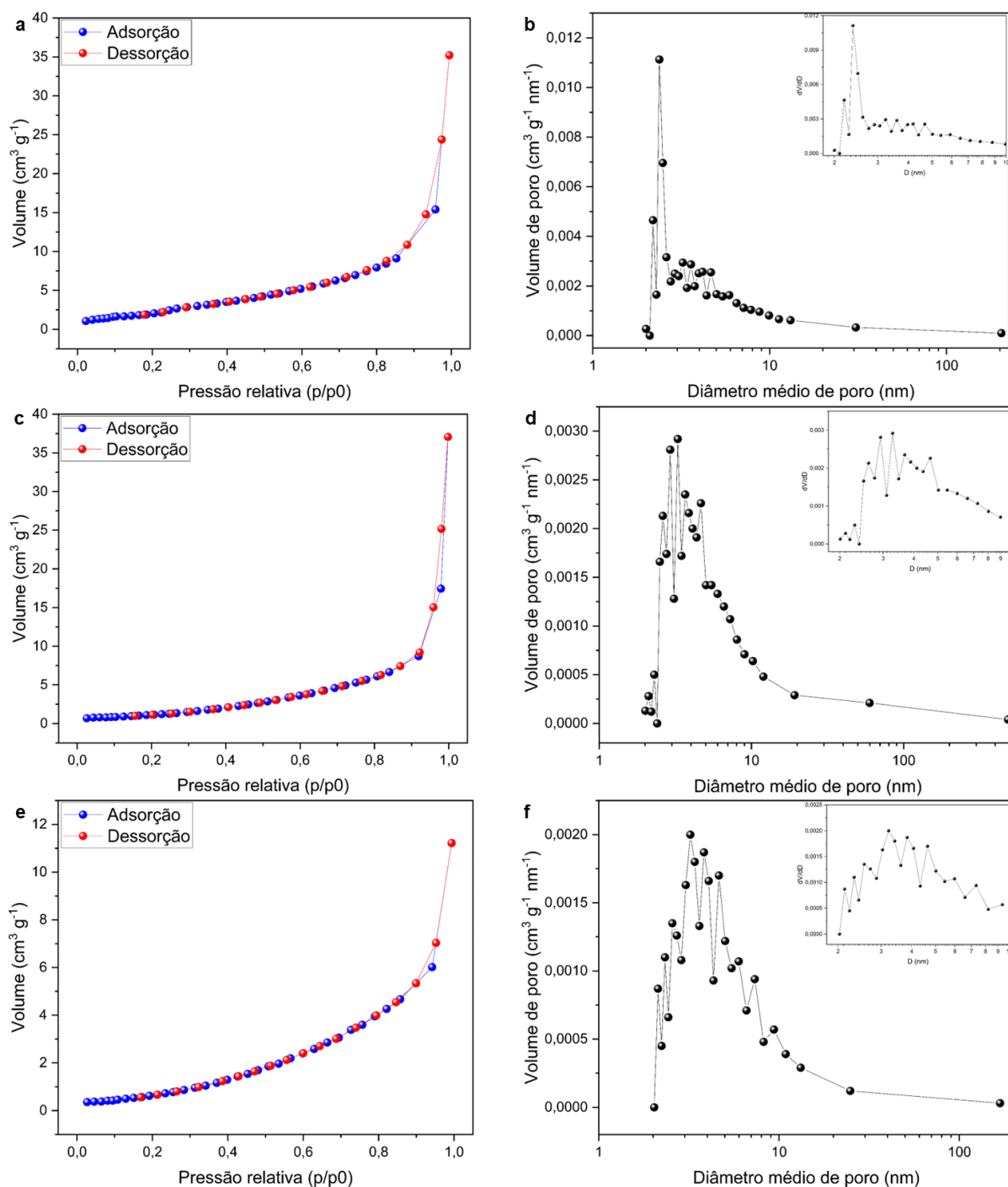
Fonte: o autor.

A área superficial específica e a distribuição de poros dos óxidos Zn–80, Zn–450 e Zn–700 foram analisadas usando isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, medindo a quantidade de gás nitrogênio adsorvido na superfície do material, por meio do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K e as curvas de distribuição do tamanho poros para os óxidos Zn–80, Zn–450 e Zn–700 são apresentadas na Figura 59:

Os óxidos Zn–80, Zn–450 e Zn–700 sintetizados exibem isotermas típicas do tipo IV, indicando a presença de mesoporos, conforme apresentado na Figura 59, itens (a), (c) e (e) (ALothman, 2012; LIU *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2018; ABABE; MURTHY; ZEREFFA, 2020). Os óxidos também mostram alta capacidade de adsorção do gás em pressões relativas mais elevadas ($P/P_0 > 0,9$), demonstrando a coexistência de mesoporos e macroporos, indicando que os óxidos possuem estruturas hierárquicas meso-macroporosas (ALothman, 2012; LIU *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2018; ABABE; MURTHY; ZEREFFA, 2020).

As propriedades texturais dos óxidos são resumidas na Tabela 22. As áreas superficiais obtidas pelo método BET variaram entre 9,31 e 2,21 m² g⁻¹, diminuindo com o aumento da temperatura utilizada no tratamento térmico. Ainda com o aumento da temperatura, observa-se a redução do volume total de poros.

Figura 59 – (a), (c), (e) Isotermas de adsorção (em azul) e dessorção (em vermelho) de N₂ a 77 K para os óxidos Zn–80, Zn–450 e Zn–700; (b), (d), (f) distribuições do diâmetro médio de poros obtidos para os óxidos Zn–80, Zn–450 e Zn–700.



Fonte: o autor.

Tabela 22 – Resumo das propriedades texturais dos óxidos Zn–80, Zn–450 e Zn–700.

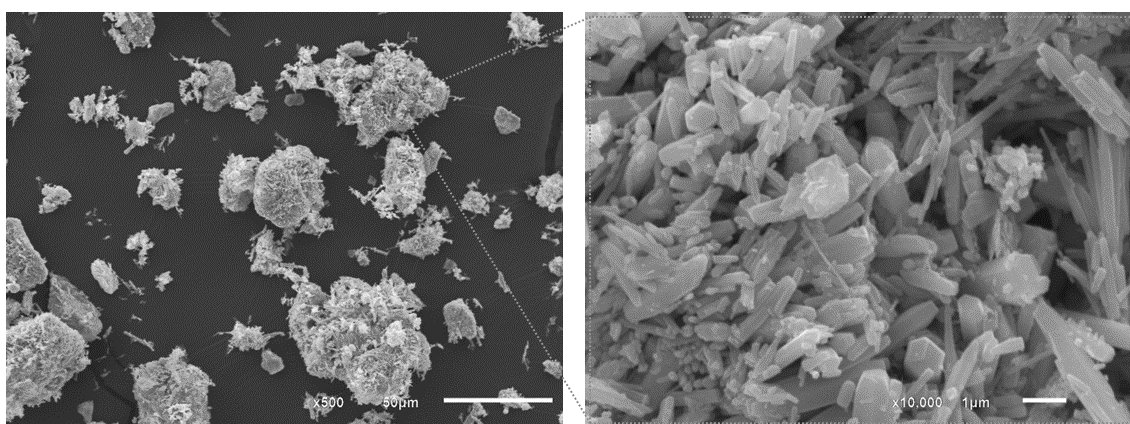
Composto	A_{BET}^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{total}^b ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	%meso ^c	%macro ^d	D^e (nm)
Óxido Zn–80	9,31	0,051	52,98	47,02	21,8
Óxido Zn–450	3,94	0,045	43,77	56,23	37,1
Óxido Zn–700	2,21	0,017	66,32	33,68	21,5

^a Área superficial obtida pelo método BET; ^b Volume total de poros a $P/P_0 = 0,99$; ^c % de mesoporos, obtidos pelo método BJH; ^d % de macroporos, obtidos pelo método BJH s; ^e Diâmetro médio de poros.

Fonte: o autor

A Figura 60 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura do óxido Zn–80, em diferentes magnificações. Pode-se observar que o óxido é composto por aglomerados de tamanho e formato irregular. Em magnificações maiores, é visualizado que o óxido apresenta superfície com tamanho e formas irregulares, de diversos tamanhos (inferiores a 5 μm).

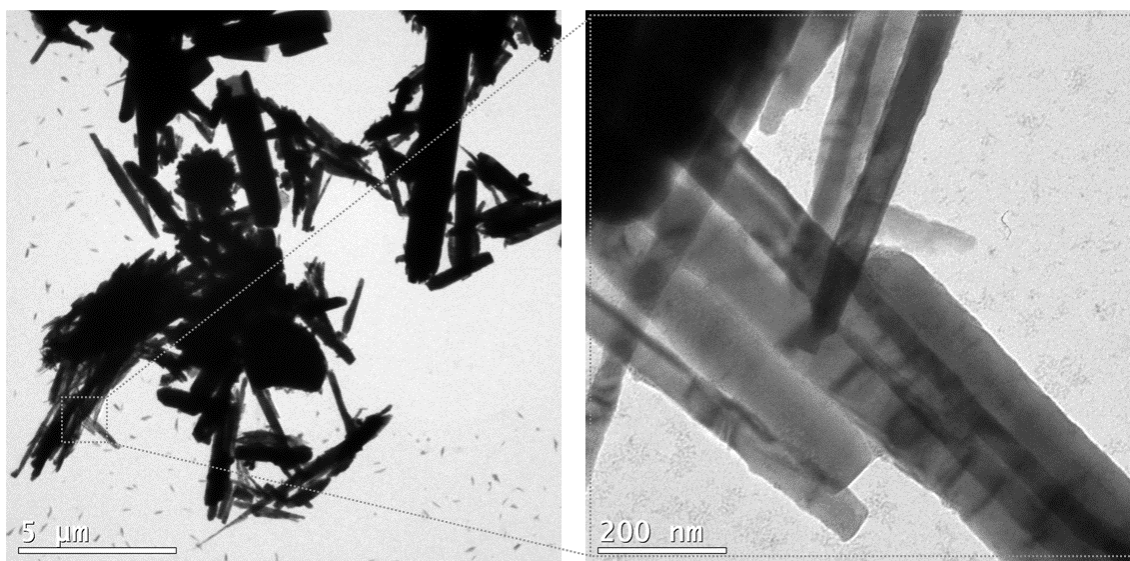
Figura 60 – Micrografias eletrônicas de varredura do óxido Zn–80, em magnificações de x500 e x10000.



Fonte: o autor

A Figura 61 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão do óxido Zn–80 em diferentes magnificações. Pode-se observar que o material é constituído por partículas com formato de barras, alongados em uma dimensão, com tamanhos superiores a 200 nm.

Figura 61 – Micrografias eletrônicas de transmissão do óxido de zinco Zn-80 em diferentes magnificações.

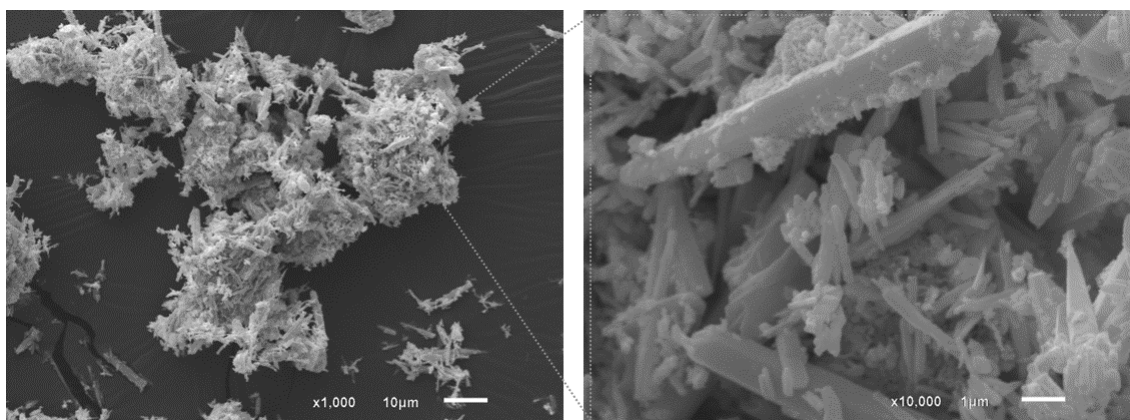


Fonte: o autor.

A Figura 62 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura do óxido Zn-450, em diferentes magnificações. Pode-se observar que o óxido é composto por aglomerados de tamanho e formato irregular. Em magnificações maiores, é visualizado que o óxido apresenta superfície com tamanho e formas irregulares, de diversos tamanhos (inferiores a 5 µm).

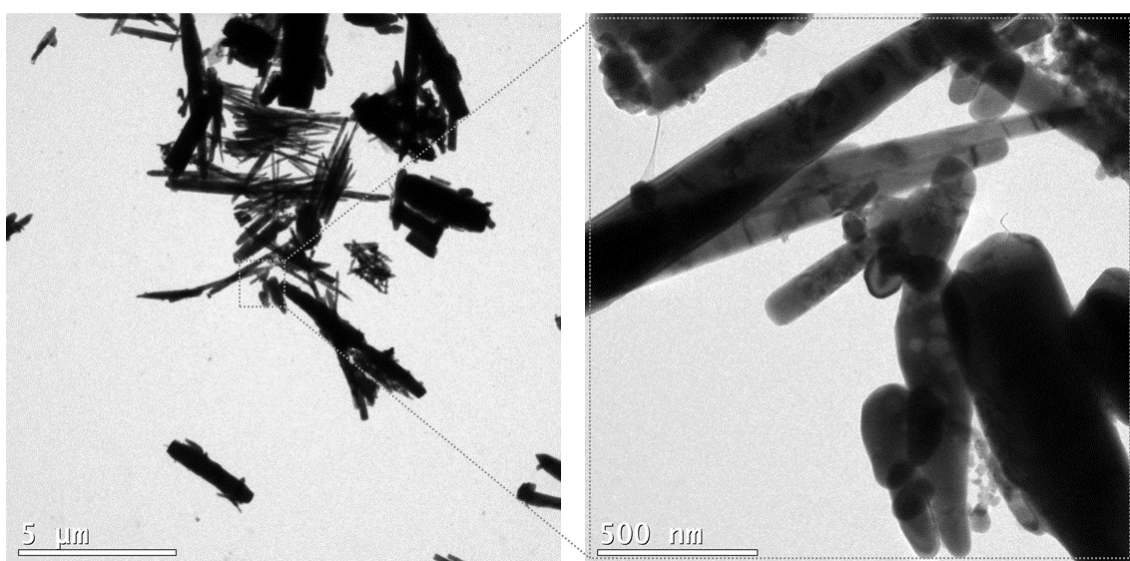
A Figura 63 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão do óxido Zn-450 em diferentes magnificações. Pode-se observar que o material é constituído por partículas com formato de barras, alongados em uma dimensão, com tamanhos superiores a 200 nm.

Figura 62 – Micrografias eletrônicas de varredura do óxido Zn-450, em magnificações de x1000 e x10000.



Fonte: o autor

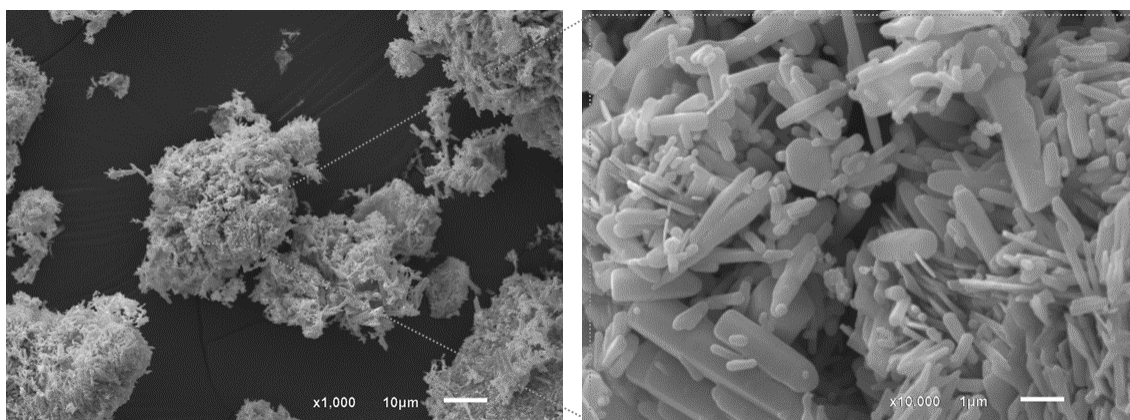
Figura 63 – Micrografias eletrônicas de transmissão do óxido Zn-450 em diferentes magnificações.



Fonte: o autor.

A Figura 64 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura do óxido Zn-700, em diferentes magnificações. Pode-se observar que o óxido é composto por aglomerados de tamanho e formato irregular. Em magnificações maiores, é visualizado que o óxido apresenta superfície com tamanho e formas irregulares, porém mais regulares dos que os óxidos Zn-80 e Zn-450, de diversos tamanhos (inferiores a 5 µm).

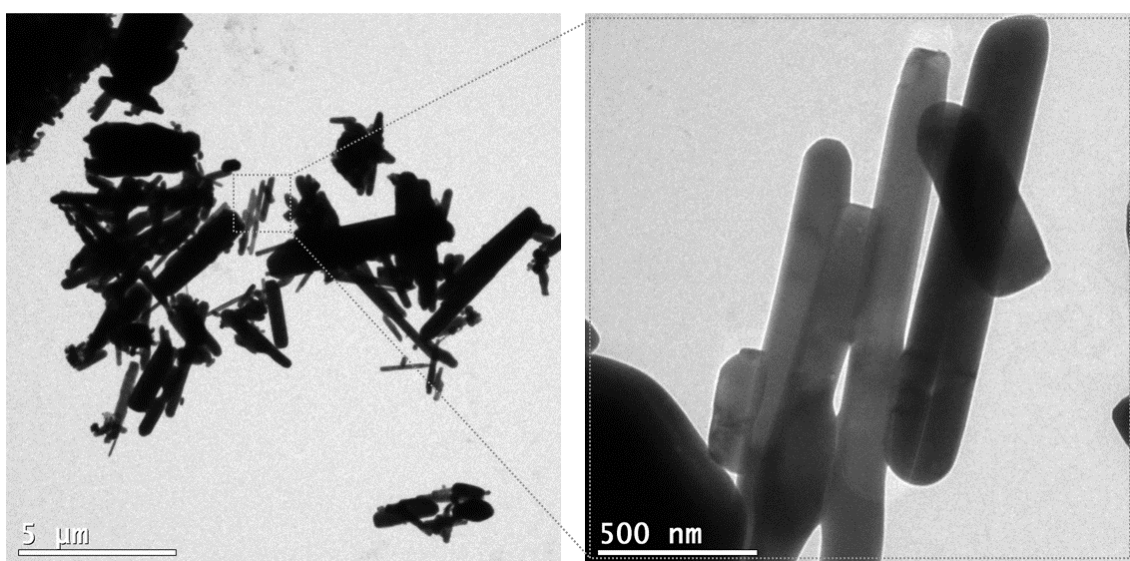
Figura 64 – Micrografias eletrônicas de varredura do óxido Zn-700, em magnificações de x1000 e x10000.



Fonte: o autor

A Figura 65 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão do óxido Zn-700 em diferentes magnificações. Pode-se observar que o material é constituído por partículas com formato de barras, alongados em uma dimensão, com formato e tamanho mais regulares dos que os óxidos Zn-80 e Zn-450, com tamanhos superiores a 500 nm.

Figura 65 – Micrografias eletrônicas de transmissão do óxido Zn-700 em diferentes magnificações.

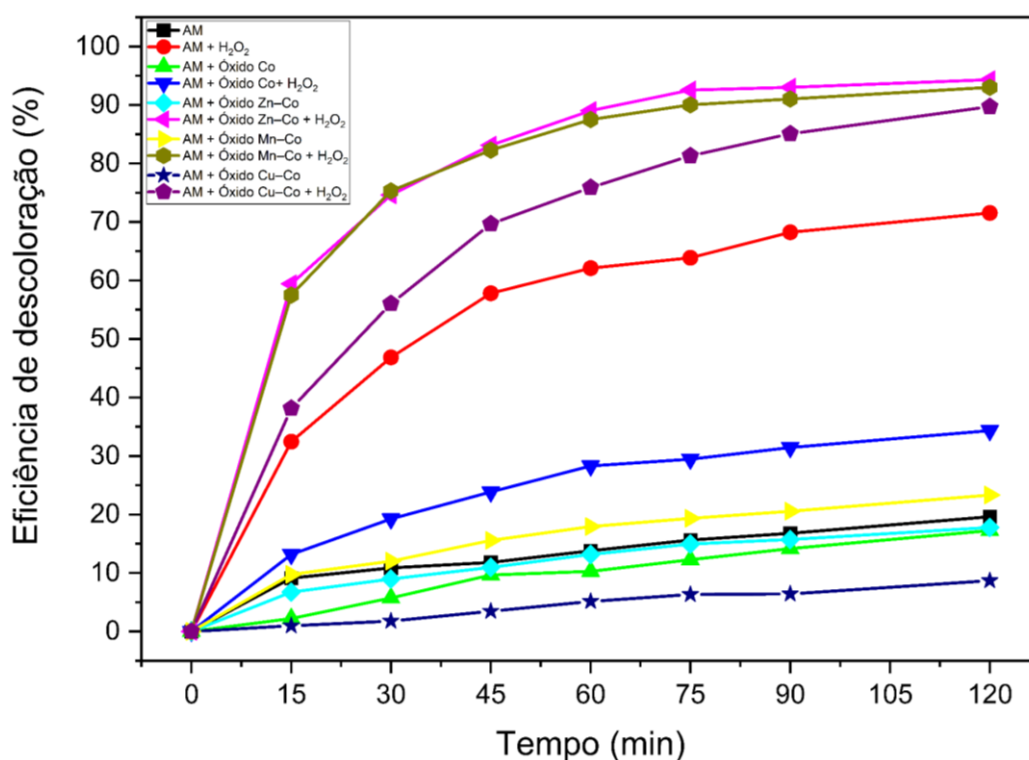


Fonte: o autor.

5.8 Descoloração do Corante Azul de Metileno por Processo Tipo Foto-Fenton

Os óxidos Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co foram avaliados como catalisadores na degradação do corante azul de metileno num processo tipo foto-Fenton. A Figura 66 apresenta os gráficos de descoloração do corante azul de metileno em função do tempo, utilizando os quatro catalisadores.

Figura 66 – Eficiência de descoloração do corante azul de metileno num processo tipo foto-Fenton, utilizando os óxidos Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co como catalisadores.



Fonte: o autor.

Após apenas 15 minutos, os catalisadores óxidos Mn–Co e Zn–Co descoloriram, em uso juntamente com H₂O₂, acima de 55% do corante, ultrapassando 90% após 90 minutos, e chegando, após 120 minutos, em respectivamente, 93,0% e 94,3% de descoloração. O óxido Cu–Co obteve cerca de 70% de descoloração após 45 minutos, chegando a 89,7% após 120 minutos. O óxido Co obteve percentual de descoloração inferior aos demais catalisadores (34,4% após 120 minutos),

apresentando resultado inferior ao corante somente com H_2O_2 (71,5% após 120 minutos). Observa-se também que eficiência do processo catalítico obedeceu a ordem das áreas superficiais obtidas para os catalizadores (óxido Zn–Co > óxido Mn–Co > óxido Cu–Co). Vale ressaltar que, no aspecto visual, os sistemas contendo o óxido Cu–Co apresentavam turvação devido a suspensão do catalisador. Isso pode ter afetado as medidas de eficiência de maneira negativa. Além disso, como o processo não foi feito sob agitação, trata-se de um processo controlado por difusão.

As soluções contendo somente corante com os catalizadores (sem adição de H_2O_2) não obtiveram diferença significativa na descoloração em relação ao corante puro, indicando que os mesmos não foram capazes de descolorir o corante AM sozinhos.

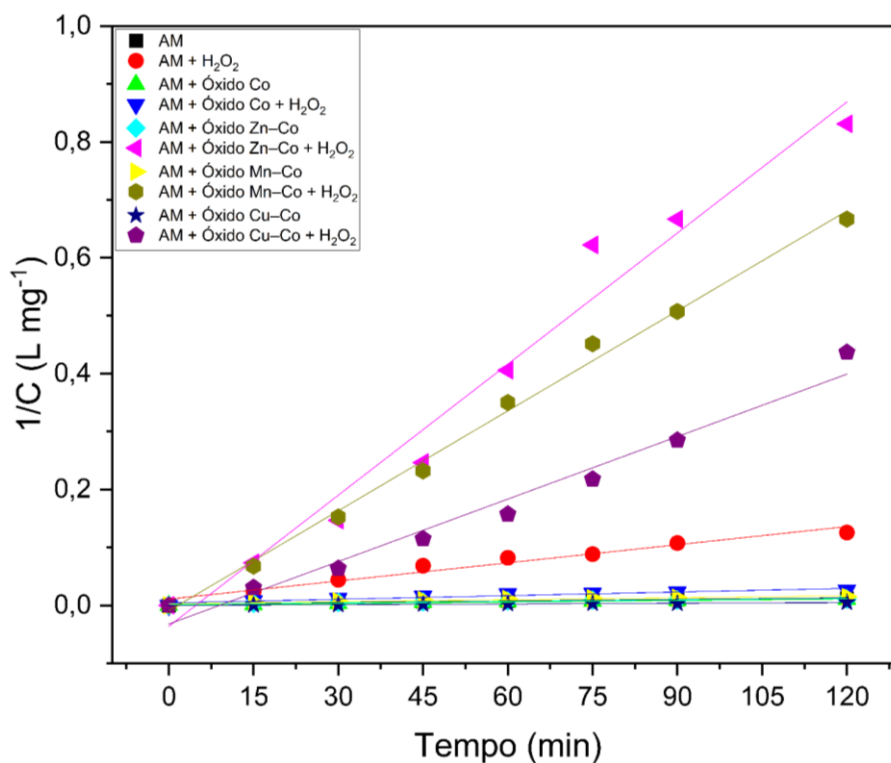
A Figura 67 apresenta o estudo cinético para descoloração do AM. O modelo de pseudo-segunda ordem (equação 46) apresentou o melhor coeficiente de determinação (R^2) para os dados:

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = kt \quad (\text{Eq. 46})$$

onde C_0 é a concentração inicial de azul de metileno, C_t é a concentração no tempo t , e k é a constante de taxa de segunda ordem. As constantes de velocidade experimental e os coeficientes de determinação encontrados para os sistemas estudados são apresentados na Tabela 23.

Semicondutores, para apresentarem propriedades fotocatalíticas, devem possuir energia da banda proibida (*band gap*) no mínimo igual à energia da radiação de excitação. Quando a radiação ultravioleta é aplicada sobre um semicondutor (Cat), um elétron (e^-) é excitado da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do catalisador, gerando uma vacância (h^+) na banda de valência (equação 22). A vacância reage com a H_2O , formando radical hidroxila ($\bullet OH$), que possui alto poder oxidante ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$) (equação 23). Paralelamente, o elétron fotoexcitado pode reagir com o oxigênio dissolvido no meio, formando o radical superóxido ($O_2^{\bullet -}$) ($E^\circ = 0,33 \text{ V}$) (equação 24). Os radicais formados reagem com a molécula do azul de metileno, dando início a uma série de reações promovendo a descoloração do corante (equações 25 e 26) (CASBEER; SHARMA; LI, 2012; SIRÉS *et al.*, 2014; SANTANA *et al.*, 2017; PILLAI *et al.*, 2017; AMETA *et al.*, 2018).

Figura 67 – Gráfico cinético de pseudo-segunda ordem da descoloração do corante azul de metileno num processo tipo foto-Fenton, utilizando os óxidos Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co como catalisadores.

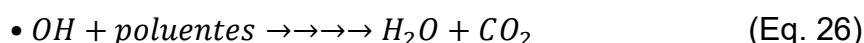
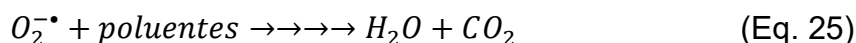
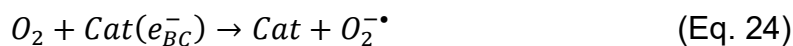
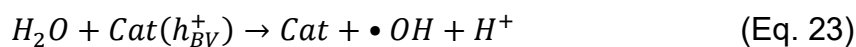
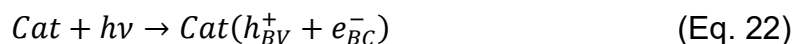


Fonte: o autor.

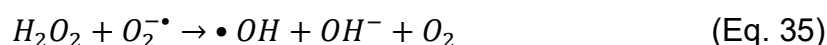
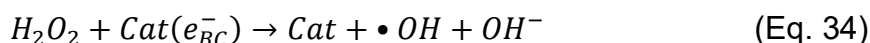
Tabela 23 – Constantes de taxa e coeficientes de determinação para os sistemas estudados, de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem proposto.

Sistema	k (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
(a) AM	0,0000880	0,9015
(b) AM + H ₂ O ₂	0,00104	0,9660
(c) AM + óxido Co	0,0000879	0,9804
(d) AM + óxido Co + H ₂ O ₂	0,000208	0,9178
(e) AM + óxido Mn–Co	0,000116	0,9133
(f) AM + óxido Mn–Co + H ₂ O ₂	0,00575	0,9950
(g) AM + óxido Zn–Co	0,0000843	0,9255
(h) AM + óxido Zn–Co + H ₂ O ₂	0,00754	0,9739
(i) AM + óxido Cu–Co	0,0000411	0,9819
(i) AM + óxido Cu–Co + H ₂ O ₂	0,00359	0,9733

Fonte: o autor



A adição de H_2O_2 pode aumentar a eficiência do processo de descoloração, através da captura dos elétrons na banda de valência, prevenindo a recombinação do par elétron-vacância (equação 34), e gerando radicais hidroxila adicionais a partir da reação com o radical superóxido (equação 35) ou através da própria fotólise (equação 36) ($\lambda < 300$ nm). (MALATO *et al.*, 2009; ARMAKOVIĆ *et al.*, 2015; RAHMATI; NAYEBI; AYATI, 2021).



Visto que os sistemas contendo apenas os óxidos Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co apresentaram pouco/nenhum efeito no processo fotocatalítico, e que o sistema contendo apenas H_2O_2 apresentou aumento na eficiência de descoloração, há indícios que o principal mecanismo de descoloração é devido ao radical $\bullet OH$ gerado nas equações 34 e 36, levando à reação com o corante azul de metileno e a descoloração das soluções. A etapa lenta da reação seria, neste caso, a formação do radical $\bullet OH$.

O tempo de meia-vida do azul de metileno foi calculado a partir da equação 47:

$$t = \frac{1}{C_0 k_v} \quad (\text{Eq. 47})$$

onde C_0 é a concentração inicial de AM, e k_v a constante de velocidade experimental.

Os tempos de meia-vida obtidos para os sistemas estudados são apresentados na Tabela 24:

Tabela 24 – Tempos de meia-vida para os sistemas estudados.

Sistema	t (min)
(a) AM	568
(b) AM + H ₂ O ₂	47,9
(c) AM + óxido Co	569
(d) AM + óxido Co + H ₂ O ₂	240
(e) AM + óxido Mn–Co	431
(f) AM + óxido Mn–Co + H ₂ O ₂	8,69
(g) AM + óxido Zn–Co	593
(h) AM + óxido Zn–Co + H ₂ O ₂	6,63
(i) AM + óxido Cu–Co	1217
(j) AM + óxido Cu–Co + H ₂ O ₂	13,9

Fonte: o autor

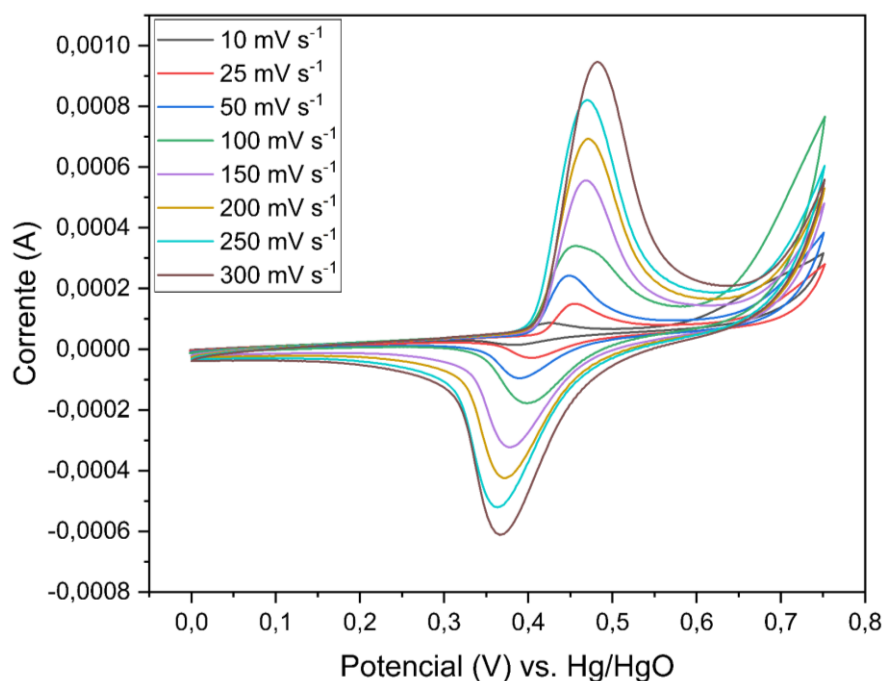
Os resultados apresentados na Tabela 24 mostram que o catalisador óxido de Zn–Co apresentou a maior atividade fotocatalítica na descoloração corante do azul de metileno entre os catalisadores estudados, seguido pelos óxidos Mn–Co e Cu–Co. Vale ressaltar que os sistemas contendo o óxido Cu–Co, apresentaram leve turvação, o que pode ter interferido na medida.

As soluções dos sistemas (d), (f) e (h) após a fotocatalise foram analisadas por ICP OES. No sistema (f), foi detectado 0,00402 mg L⁻¹ de Zn e 0,00962 mg L⁻¹ de Co; e no sistema (h), 0,0134 mg L⁻¹ de Mn e 0,0108 mg L⁻¹ de Co. Os valores para ambos os sistemas estão abaixo dos valores de referências determinados pela resolução CONAMA 357/2005 (0,05 mg L⁻¹ de cobalto total, 0,1 mg L⁻¹ de manganês total e 0,18 mg L⁻¹ de zinco total) (BRASIL, 2005). Já para o sistema (d), foi detectado 0,0037 mg L⁻¹ de Mn e 0,0628 mg L⁻¹ de Co. A concentração de cobalto encontrada está acima do valor de referência.

5.9 Medidas Eletroquímicas

A Figura 68 apresenta os voltamogramas cíclicos do CuO suportado no eletrodo de carbono vítreo na faixa de potencial de 0 – 0,75 V (vs. Hg/HgO) em diferentes velocidades de varredura (25 a 300 mV s⁻¹):

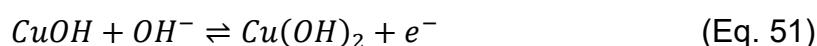
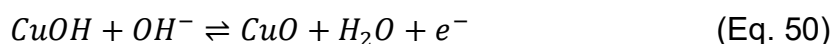
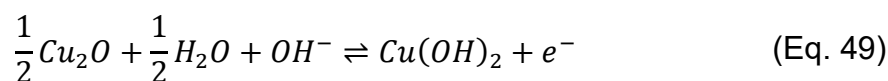
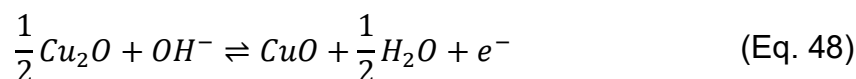
Figura 68 – Voltamogramas cíclicos do CuO suportado no eletrodo de carbono vítreo em diferentes velocidades de varredura (10 a 300 mV s⁻¹).



Fonte: o autor.

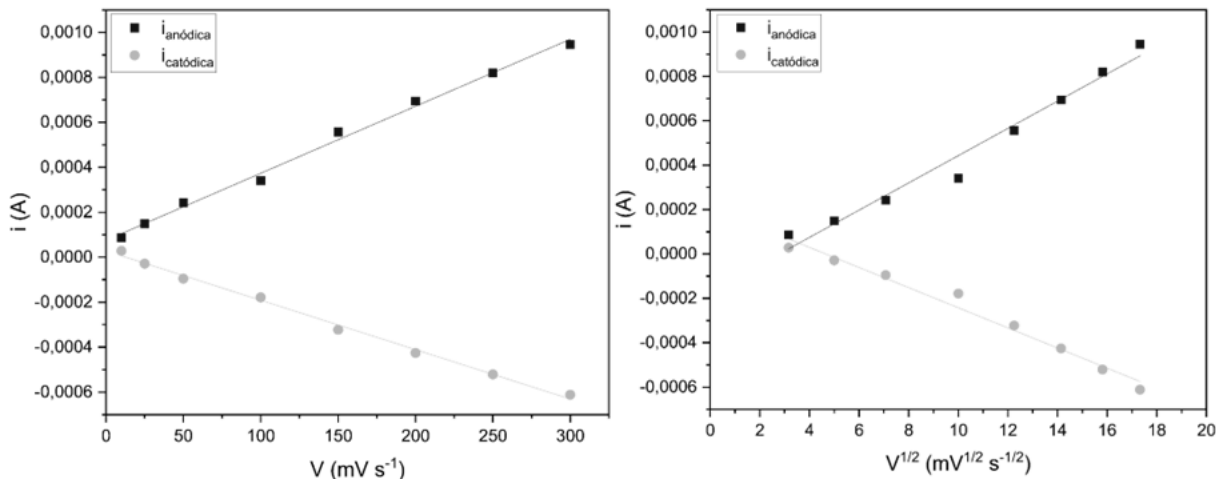
O formato das curvas de voltametria cíclica apresenta um par bem definido de picos redox nas varreduras catódica e anódica, indicando que o processo é governado por reações faradáicas de oxirredução ao invés do carregamento da dupla camada elétrica, apresentando então um comportamento de pseudocapacitor (LU *et al.*, 2015; SENTHILKUMAR *et al.*, 2015; NWANYA *et al.*, 2016; RAJESH. *et al.*, 2016).

Os picos bem definidos na faixa de potencial de 0,2–0,6 V são devidos a reações entre as espécies Cu⁺ e Cu²⁺ com os íons OH⁻ provenientes do eletrólito, representadas pelas equações 48–51 (ZHANG *et al.*, 2013; SENTHILKUMAR *et al.*, 2015; LU *et al.*, 2015):



A Figura 69 apresenta a relação entre as correntes de pico e as velocidades de varredura para o óxido Cu. Verifica-se que, a partir dos dados experimentais, houve uma melhor correlação entre as correntes de pico e a velocidade de varredura, indicando que a capacitância é devido a reações redox na superfície do eletrodo (YAMAZAKI; ISHIKAWA, 2014).

Figura 69 – Relação entre a corrente e a velocidade de varredura para o óxido Cu.



Fonte: o autor.

A partir dos dados de voltametria cíclica, foram calculados a capacitância específica e a eficiência de carga/descarga para o óxido Cu. A capacitância específica foi determinada de acordo com a Equação 52:

$$C_e = \frac{q_{descarga}}{m\Delta V} \quad (\text{Eq. 52})$$

onde, C_e é a capacitância específica ($F g^{-1}$), m é a massa (g) e ΔV é a faixa de potencial (V vs. Hg/HgO).

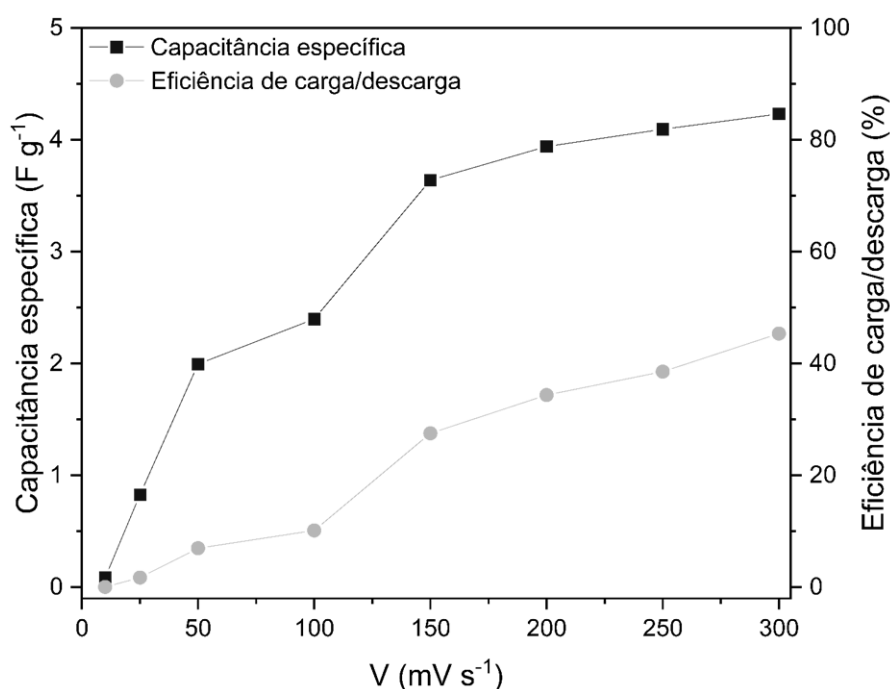
A eficiência de carga/descarga (β) foi calculada usando a equação 53.

$$\beta = \frac{q_{descarga}}{q_{carca}} \cdot 100\% \quad (\text{Eq. 53})$$

onde $q_{descarga}$ e q_{carca} são, respectivamente, as cargas nos ciclos de descarregamento e de carregamento do eletrodo.

A Figura 70 apresenta as capacitâncias específicas e eficiências de carga/descarga obtidos para o óxido Cu, em função da velocidade de varredura aplicada. Verifica-se que, com o aumento da velocidade de varredura, houve um aumento tanto na capacitância específica, quanto na eficiência de carga/descarga; entretanto, ambos os valores são considerados baixos.

Figura 70 – Capacitâncias específica e eficiência de carga/descarga obtidos para o óxido Cu, em função da velocidade de varredura aplicada.

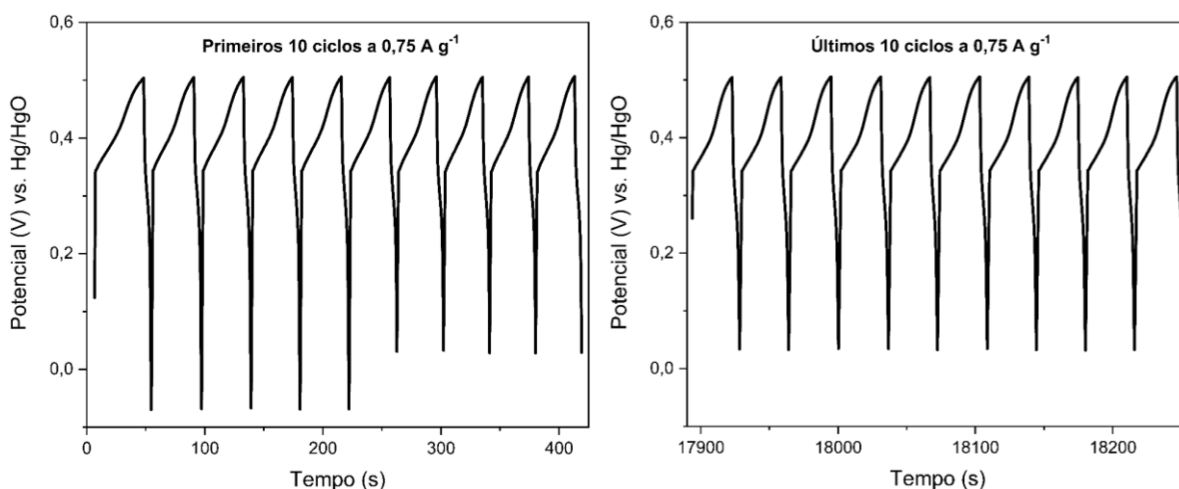


Fonte: o autor.

Para avaliar a capacitância específica do material e a estabilidade do material

como pseudocapacitor, foram realizados 150 ciclos de voltametria a uma velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} para ativar o eletrodo, seguidos de 500 ciclos de carga e descarga galvanostáticos (CDG) a uma densidade de corrente de $0,75 \text{ A g}^{-1}$, numa janela de potencial de 0,25 a 0,5 V. A Figura 71 apresenta as curvas dos 10 primeiros e os 10 últimos ciclos de CDG.

Figura 71 – Perfil das curvas de carga e descarga galvanostáticos nos 10 primeiros e 10 últimos ciclos para o óxido Cu.



Fonte: o autor.

A capacitância específica (C_e , F g^{-1}) do material pode ser calculada a partir das curvas de descarga utilizando a equação 54:

$$C_e = \frac{i\Delta t}{m\Delta V} \quad (\text{Eq. 54})$$

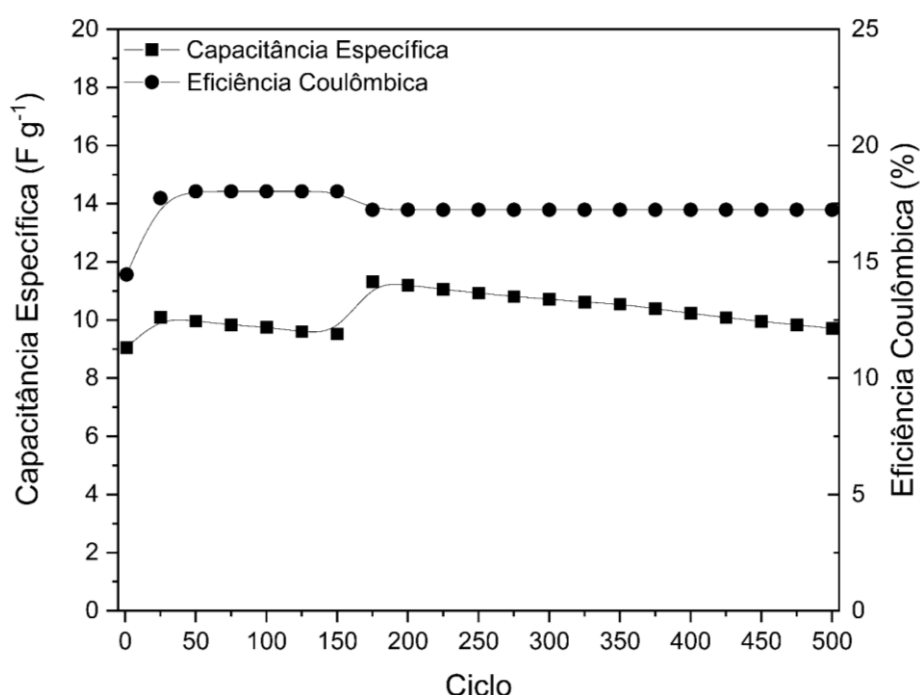
onde i (A) é a corrente aplicada, Δt (s) o tempo total de descarga, m (g) a massa do material eletroativo, e ΔV (V) a janela de potencial. A capacitância específica calculada para o material a uma densidade de corrente de $0,75 \text{ A g}^{-1}$ foi de $9,1 \text{ F g}^{-1}$.

A eficiência coulômbica para o teste de ciclagem do material foi avaliada a densidade de corrente de $0,75 \text{ A g}^{-1}$. A eficiência coulômbica do eletrodo pode ser calculada através da equação 55:

$$\eta = \frac{t_d}{t_c} \cdot 100\% \quad (\text{Eq. 55})$$

onde t_d e t_c são os tempos de descarga e carga, respectivamente. A eficiência foi de cerca de 17-18 % durante toda a ciclagem, indicando uma baixa reversibilidade eletroquímica do material (RAJESH *et al.*, 2016). A Figura 72 apresenta a capacitância específica do material e a eficiência coulômbica em função do número do ciclo de carga e descarga:

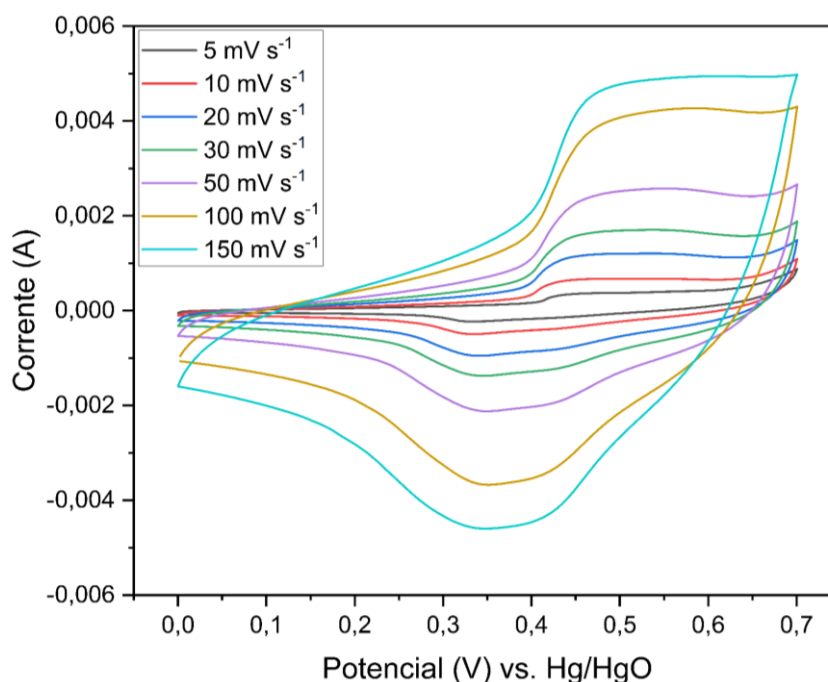
Figura 72 – Capacitâncias específica e eficiência coulômbica obtidos para o óxido Cu, a cada 25 ciclos de carga e descarga galvanostáticos.



Fonte: o autor.

A Figura 73 apresenta os voltamogramas cíclicos do óxido Cu–Co suportado no eletrodo de níquel na faixa de potencial de 0 – 0,70 V (vs. Hg/HgO) em diferentes velocidades de varredura (5 a 150 mV s⁻¹). O formato das curvas de voltametria cíclica apresenta um par definido de picos redox nas varreduras catódica e anódica, indicando que o processo é governado por reações faradáicas de oxirredução, apresentando um comportamento de pseudocapacitor (LU *et al.*, 2015; SENTHILKUMAR *et al.*, 2015; NWANYA *et al.*, 2016; RAJESH. *et al.*, 2016). Adicionalmente, o formato das curvas pouco se altera com o aumento da velocidade de varredura, indicando rápida transferência de elétrons e reversibilidade do eletrodo (ZHANG *et al.*, 2020).

Figura 73 – Voltamogramas cíclicos do óxido Cu–Co suportado no eletrodo de níquel em diferentes velocidades de varredura (5 a 150 mV s^{-1}).

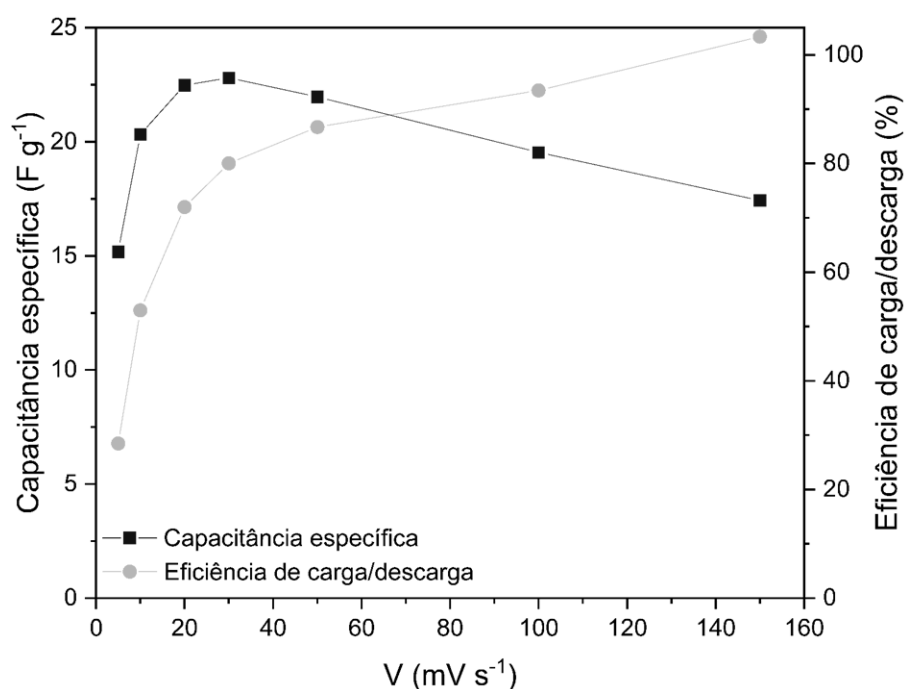


Fonte: o autor.

A Figura 74 apresenta a relação entre as correntes de pico e as velocidades de varredura para o óxido Cu–Co. Verifica-se que, a partir dos dados experimentais, houve uma melhor correlação entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando que a capacitância deste material é devido ao um processo controlado por difusão (RAJESH; AHN, 2021).

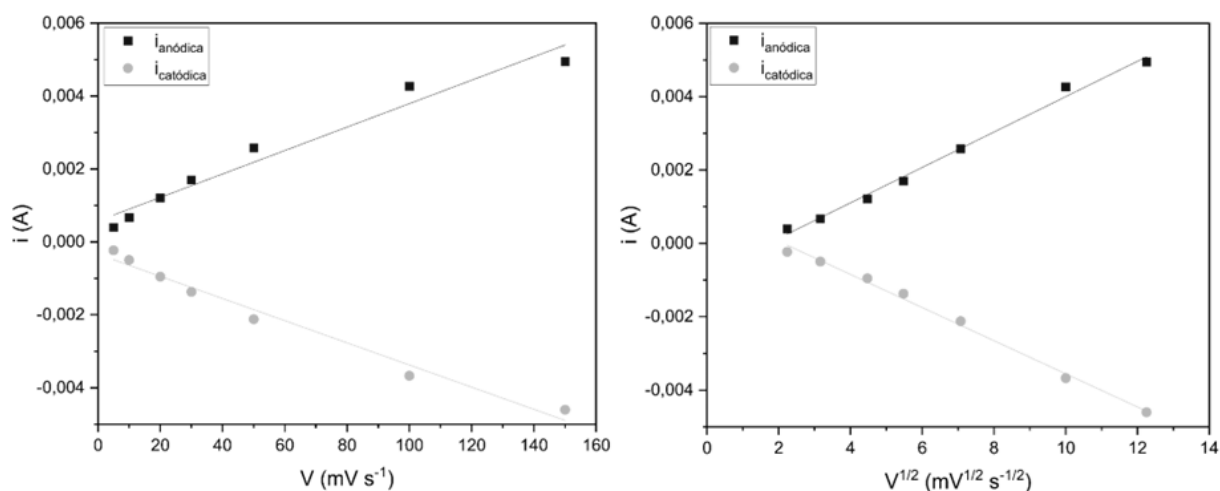
A Figura 75 apresenta as capacitâncias específicas e eficiências de carga/descarga obtidos para o óxido Cu–Co, em função da velocidade de varredura aplicada, calculadas a partir dos dados de voltametria cíclica. Verifica-se que houve um aumento da capacitância com o aumento da velocidade de varredura até 30 mV s^{-1} , havendo uma queda em velocidades maiores; já a eficiência de carga/descarga aumentou juntamente com o aumento da velocidade de varredura até a velocidade mais alta (150 mV s^{-1}).

Figura 74 – Capacitâncias específica e eficiência de carga/descarga obtidos para o óxido Cu–Co, em função da velocidade de varredura aplicada.



Fonte: o autor.

Figura 75 – Relação entre a corrente e a velocidade de varredura para o óxido Cu–Co.

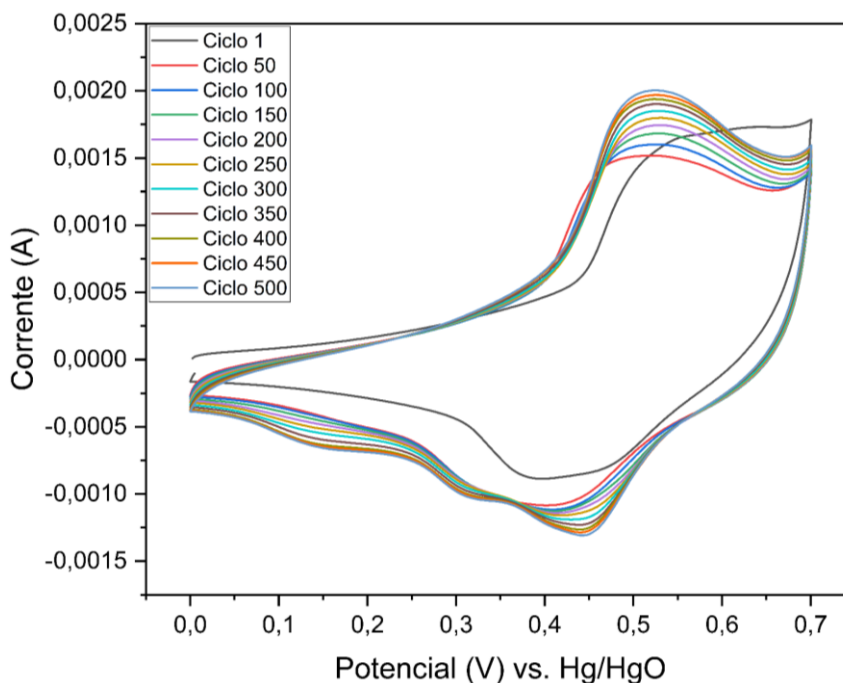


Fonte: o autor.

Para avaliar a capacitância específica do material e a estabilidade do material como pseudocapacitor, foram feitos 500 ciclos de voltametria cíclica, a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . A Figura 76 apresenta os voltamogramas cíclicos do óxido Cu–Co suportado no eletrodo de níquel a 20 mV s^{-1} a cada 50 ciclos, num total de 500

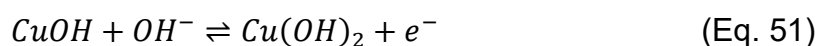
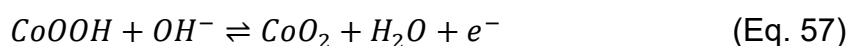
ciclos:

Figura 76 – Voltamogramas cíclicos do óxido Cu–Co suportado no eletrodo de níquel a 20 mV s⁻¹ (a cada 50 ciclos, total de 500 ciclos).



Fonte: o autor.

Com o passar dos ciclos de voltametria cíclica, foi observada uma melhora na resolução dos picos. Esses picos são atribuídos às reações dos pares $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ com os íons OH^{-} provenientes do eletrólito, representadas pelas equações 56 e 57, além da equação 51 (JADHAV *et al.*, 2016; SIVASHANMUGAM *et al.*, 2021):



A partir dos dados de voltametria cíclica, a capacitância específica e a eficiência de carga/descarga foram calculadas através das equações 52 e 53, respectivamente. A Tabela 25 apresenta os resultados obtidos a cada 50 ciclos para o óxido Cu–Co:

Tabela 25 – Eficiência de carga/descarga e Capacitância específica calculados a cada 50 ciclos para o óxido Cu–Co.

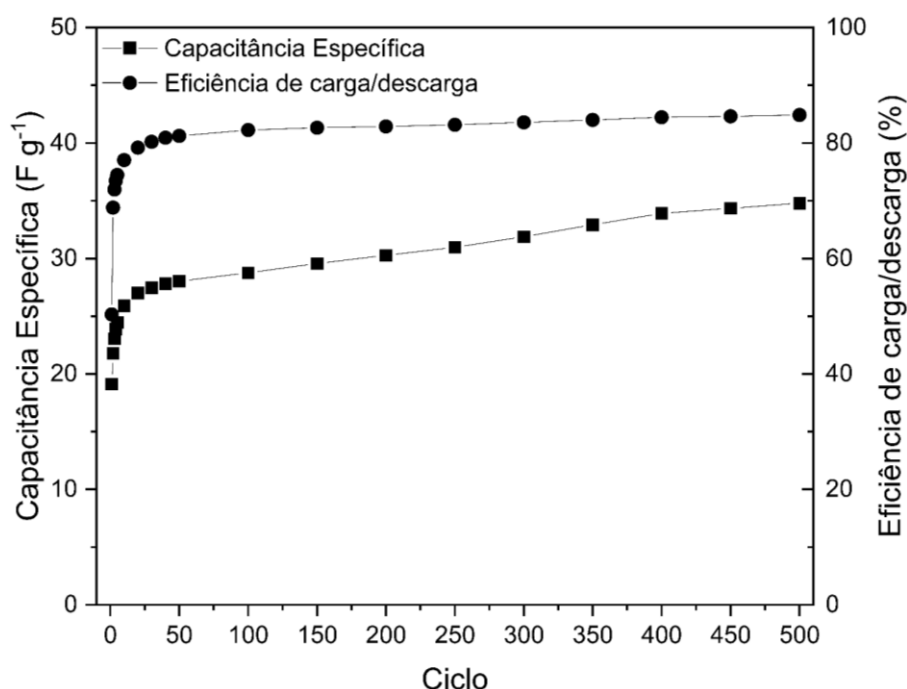
Ciclo	q_{carga} (C)	q_{descarga} (C)	Eficiência (%)	Capacitância específica (F g⁻¹)
1	0,02671	0,01344	50,3	19,1
50	0,02427	0,01971	81,2	21,8
100	0,02457	0,02021	82,3	23,1
150	0,02514	0,02078	82,7	23,9
200	0,02567	0,02128	82,9	24,5
250	0,02618	0,02177	83,2	25,9
300	0,02681	0,02241	83,6	27,0
350	0,02754	0,02314	84,0	27,5
400	0,02821	0,02383	84,5	27,8
450	0,02852	0,02414	84,6	28,0
500	0,02881	0,02445	84,9	28,8

Fonte: o autor.

Observa-se que, com o aumento dos ciclos, tanto a eficiência de carga quanto a capacitância específica apresentaram um aumento, chegando, após 500 ciclos, a 84,9% de eficiência de carga e 28,8 F g⁻¹ de capacitância específica.

A Figura 77 ilustra os resultados apresentados na Tabela 25, mostrando as eficiências de carga/descarga (β) e a capacitância específica calculadas a cada 50 ciclos para o óxido Cu–Co.

Figura 77 – Capacitância específica e eficiência de carga/descarga obtidos para o óxido Cu–Co (a cada 50 ciclos, total de 500 ciclos).



Fonte: o autor.

De um ponto de vista apenas dos resultados obtidos, verifica-se que o óxido Cu–Co apresentou maior capacitância específica e melhor eficiência de carga/descarga do que o óxido Cu. Entretanto, essa não é uma comparação simples de ser realizada, devido as diferenças entre os eletrodos de trabalho. Os óxidos utilizados possuem diferentes condutividades elétricas. Embora este parâmetro não tenha sido medido experimentalmente, a literatura relata que o CuCo_2O_4 possui uma condutividade de pelo menos duas ordens de magnitude maior do que óxidos como CuO e Co_3O_4 (JADHAV *et al.*, 2016). Existe também a diferença de condutividade entre o *carbon black*, utilizado na confecção do eletrodo de trabalho contendo o óxido Cu, o NafionTM 117, utilizado na confecção do eletrodo contendo o óxido Cu–Co (PANTEA *et al.*, 2001; OCHI *et al.*, 2009; NAPOLI *et al.*, 2014). Parâmetros como o substrato utilizado, a massa de material e a área ativa do eletrodo também influenciam nos resultados obtidos (FOROUZANDEH *et al.*, 2020; YASEEN *et al.*, 2021). Para uma comparação mais justa e adequada, os materiais devem ser testados sob as mesmas condições.

Em termos das capacitâncias obtidas, os resultados estão abaixo de outros trabalhos relatados na literatura. Jadhav e colaboradores obtiveram uma capacitância

específica de 1480 F g^{-1} a uma densidade de corrente de 2 A g^{-1} para o CuCo_2O_4 sintetizado sobre substrato de espuma de níquel (JADHAV *et al.*, 2016). Senthilkumar e colaboradores obtiveram, para o CuO sobre substrato de espuma de níquel, uma capacitância específica de 1480 F g^{-1} a uma densidade de corrente de 2 A g^{-1} (SENTHILKUMAR *et al.*, 2015). Entretanto, esses trabalhos utilizam reagente comerciais de alta pureza, técnicas de síntese mais avançadas, diferentes substratos e condições de análise. Além disso, durante nossos estudos, foi verificada a queda do compósito do substrato ao longo das medidas, prejudicando as mesmas. Enquanto os resultados consideravelmente inferiores aos apresentados na literatura consultada, eles mostram um potencial da aplicação de materiais sintetizados a partir da reciclagem de pilhas e baterias, com a necessidade de mais estudos em rotas de síntese, influência de diferentes substratos e composições de compósito, além de uma melhoria na forma de aderência do compósito ao substrato.

5.10 Catálise de PET por glicólise

A Tabela 26 apresenta as eficiências dos óxidos Mn–Co, Zn–Co, Cu–Co, Zn–80, Zn–450 e Zn–700 como catalisadores na reação de degradação de PET por glicólise:

Tabela 26 – Eficiência dos óxidos Mn–Co, Zn–Co, Cu–Co, Zn–80, Zn–450 e Zn–700 como catalisadores na reação de degradação de PET por glicólise.

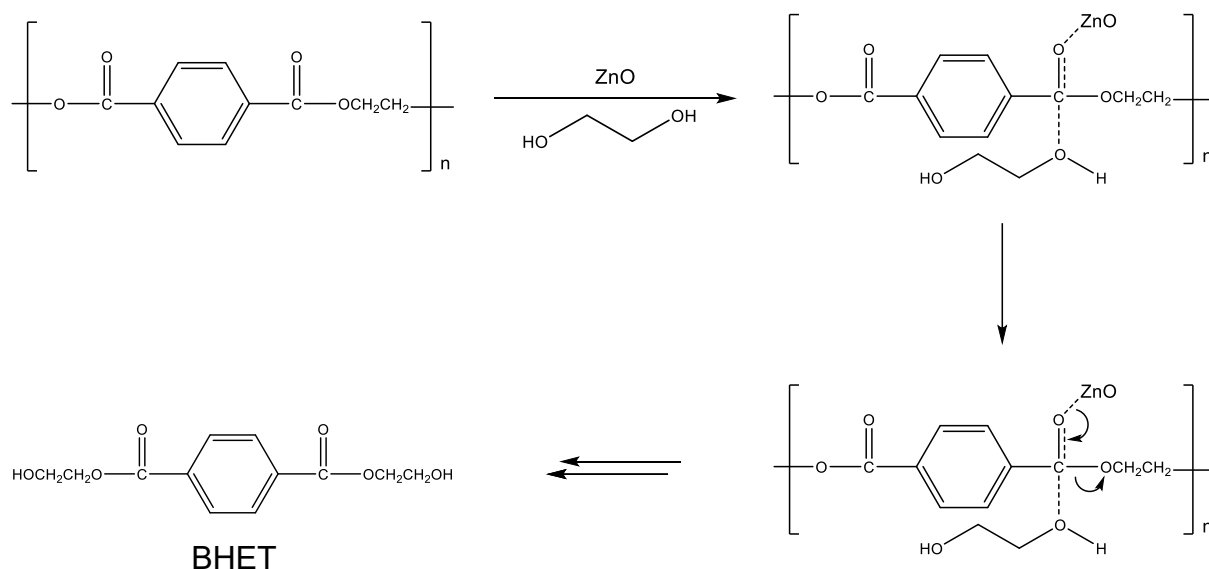
Catalisador	Eficiência (%)
Óxido Zn–Co	0,0
Óxido Cu–Co	0,54
Óxido Zn–80	99,34
Óxido Zn–450	96,95
Óxido Zn–700	95,51

Fonte: o autor.

Observa-se que, enquanto os óxidos, Zn–Co e Cu–Co apresentaram baixa/nenhuma eficiência como catalisadores na reação de degradação de PET por glicólise, os óxidos Zn–80, Zn–450 e Zn–700 apresentaram elevada eficiência (acima de 95%), sendo o óxido Zn–80 o que apresentou mais alta eficiência.

Catalisadores a base de zinco são conhecidos na literatura como eficientes na reação de degradação de PET por glicólise (VIANA *et al.*, 2011; IMRAN *et al.*, 2013; ALZUHAIRI; KHALIL; HADI, 2017; SILVA, 2018; DU *et al.*, 2020; FUENTES *et al.*, 2020; CHIAO *et al.*, 2023). A redução na eficiência da reação com o aumento da temperatura de calcinação do óxido de zinco está relacionada a diminuição da área superficial do catalisador, conforme verificado através da análise de BET (Tabela 22). A Figura 78 apresenta uma proposta de mecanismo para o processo de despolimerização do PET através da reação com etilenoglicol juntamente com um catalisador:

Figura 78 – Mecanismo da degradação de PET por glicólise utilizando ZnO como catalisador.



Fonte: adaptado de Raheem *et al.*, 2019.

6. CONCLUSÕES

No catodo de bateria de íon-lítio, foi detectada a presença majoritária de Li, Co, Ni e Mn, sendo atribuídas três fases: LiCoO_2 , $\text{Li}_{0,15}\text{Ni}_{1,05}\text{O}_2$ e LiMn_2O_4 . No anodo de bateria de íon-lítio, foi determinado que Cu é o componente majoritário, além de traços de Li, sendo foram atribuídas três fases: Cu, C grafite e LiH. No catodo de pilha alcalina de Zn– MnO_2 , foi encontrado majoritariamente Mn, sendo atribuídas as fases MnO_2 e C grafite. Por fim, no anodo de pilha alcalina de Zn– MnO_2 , Zn foi determinado em maior quantidade, além de K e traços de outros metais, sendo atribuídas as fases ZnO , Zn(OH)_2 , KO_2 e KOH_2 .

Os processos de lixiviação dos catodos e anodos das baterias de íon lítio e de pilhas alcalinas de Zn– MnO_2 mostrou-se eficaz nas condições estudadas, apresentando altas eficiências de lixiviação global e dos metais de interesse.

Através da técnica de coprecipitação com ácido oxálico, foi possível sintetizar os precursores de oxalato Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co. Através das técnicas de caracterização, foi possível verificar a formação de polímeros lineares de coordenação dos oxalatos metálicos, sendo atribuídas a formação de misturas de oxalatos metálicos. Através da lixiviação do anodo de bateria de íon-lítio com ácido cítrico, foi possível sintetizar o precursor de citrato Cu. Através das técnicas de caracterização, foi possível verificar a formação do citrato com estrutura $\text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, além da presença de grafite e traços de Li.

A calcinação dos precursores de oxalato Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co levaram à formação dos respectivos óxidos Co, Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co. A partir das técnicas de caracterização, foi verificada a formação de nanopartículas de óxidos com composição mista, na faixa de 20–50 nm, com composições mistas. A calcinação do precursor de citrato Cu levou à formação de nanopartículas de CuO , da ordem de 20–50 nm. Foi verificada ainda a presença de grafite (que não foi convertido em CO_2 devido à temperatura de calcinação) e traços de Li.

A partir da lavagem do anodo pilha alcalina de Zn– MnO_2 em solução de ácido cítrico 1 mol L^{-1} , foi possível obter o óxido Zn. Após secagem e tratamento térmico, foram obtidos os óxidos Zn–80, Zn–450 e Zn–700. A partir das técnicas de caracterização, os óxidos foram caracterizados como ZnO . Com o aumento da temperatura do tratamento térmico, foram verificados a redução de imperfeições na

superfície do óxido na análise por MEV, o aumento do tamanho das partículas na análise por MET, e a diminuição da área superficial e do volume de poros na análise por BET.

Os óxidos Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co apresentaram alta eficiência catalítica na descoloração do corante azul de metileno em um processo tipo foto-Fenton na presença de H_2O_2 , enquanto o óxido Co apresentou eficiência inferior ao sistema contendo somente H_2O_2 . baixa eficiência. O estudo cinético mostrou que as reações de descoloração são de pseudo-segunda ordem. A análise por ICP OES das soluções finais mostrou concentrações de metais dentro dos limites estabelecidos pela resolução CONAMA 357/2011.

As curvas de voltametria cíclica dos óxidos Cu e Cu–Co indicam que os processos são governando por reações faradáicas de oxirredução ao invés do carregamento da dupla camada elétrica, apresentando comportamento de pseudocapacitor. Para o óxido Cu, a capacitância específica ao longo de 500 ciclos de carga e descarga, a uma densidade de corrente de $0,75 \text{ A g}^{-1}$, oscilou entre 9 e 12 F g^{-1} , com uma eficiência coulômbica entre 15 e 20%, indicando que o material descarregava mais rápido do que carregava. Já para o óxido Cu–Co, a capacitância específica após 500 ciclos de voltametria cíclica foi de $28,8 \text{ F g}^{-1}$, como uma eficiência de carga de 84,9%.

Os óxidos Zn–80, Zn–450 e Zn–700 apresentaram alta eficiência da degradação de PET por glicólise, sendo o óxido Zn–80 o mais eficiente entre os três (acima de 99%). Já os óxidos Zn–Co e Cu–Co apresentaram baixa/nenhuma eficiência no processo.

Os resultados mostraram que os compostos sintetizados a partir da reciclagem de baterias de íon-lítio e pilhas alcalinas de Zn– MnO_2 apresentaram potencialidades em aplicações como catalisadores para a descoloração do corante azul de metileno por um processo tipo foto-Fenton (óxidos Mn–Co, Zn–Co e Cu–Co), como pseudocapacitores (óxidos Cu–Co e Cu) e como catalisadores na degradação de PET por glicólise (óxidos Zn–80, Zn–450 e Zn–700). O trabalho apresenta alternativas para a recuperação de metais de baterias de íon-lítio e pilhas alcalinas de Zn– MnO_2 , com os resultados de interesse ambiental, científico, econômico e social.

7. REFERÊNCIAS

ABEBE, B.; MURTHY, H. C. A.; ZEREFFA, E. A. Synthesis and Characterization of PVA-Assisted Metal Oxide Nanomaterials: Surface Area, Porosity, and Electrochemical Property Improvement. **J. Nanomater.**, v. 2020, a. 6532835, 2020.

ABINEE. Base de Dados Econômicos - DECON. Disponível em: <http://www.abinee.org.br/abinee/decon/dados/>. Acesso em: 13 out. 2020.

AL-SABAGH, A. M. YEHA, F. Z.; ESHAQ, G.; RABIE, A. M.; ELMETWALLY, A. E. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. **Egypt. J. Pet.**, v. 25, p. 53-64, 2016.

ALALI, K. T.; LIU, T. LIU, J.; ZHANGSHUANG, L. ZHANG, H.; ALJEBAWI, K.; WANG, J. Fabrication of CeO₂/ZnCo₂O₄ n-p heterostructured porous nanotubes via electrospinning technology for enhanced ethanol gas sensing performance. **RSC Adv.**, v. 6, n. 103, p. 101626–101637, 2016.

ALCARAZ, L.; GARCÍA-DÍAZ, I.; GONZÁLEZ, L. RABANAL, M. E.; URBETA, A.; FERNÁNDEZ, P.; LÓPEZ, F. A. New photocatalytic materials obtained from the recycling of alkaline and Zn/C spent batteries. **J. Mater. Res. Technol.**, v. 8, n. 3, p. 2809–2818, 2019.

ALOTHMAN, Z. A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**, v. 5, p. 2874–2902, 2012.

ALZUHAIRI, M. A. H.; KHALIL, B. I.; HADI, R. S. Nano ZnO Catalyst for Chemical Recycling of Polyethylene terephthalate (PET). **Eng. Tech. J.**, v. 35, part A, n. 8, p. 831–837, 2017.

AKHILASH, M.; SALINI, P. S.; JOHN, B.; MERCY, T. D. A journey through layered cathode materials for lithium ion cells – From lithium cobalt oxide to lithium-rich transition metal oxides. **J. Alloys Compd.**, v. 869, 159239, 2021.

AMANO, F.; ISHINAGA, E.; YAMAKATA, A. Effect of Particle Size on the Photocatalytic Activity of WO₃ Particles for Water Oxidation. **J. Phys. Chem. C**, v. 117, n. 44, p. 22584–22590, 2013.

AMBROZ, F.; MACDONALD, T. J.; MARTIS, V.; PARKIN, I. P. Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs. **Small Methods**, v. 2, a. 1800173, 2018.

AMETA, R.; SOLANKI, M. S.; BENJAMIN, S.; AMETA, S. C. Photocatalysis. In: AMETA, S. C.; AMETA, R. (ed) **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment**. Emerging Green Chemical Technology. Academic Press, 2018. 412 p.

ANATEL. Telefonia Móvel. Disponível em: <https://informacoes.anatel.gov.br/paineis/acessos/telefoniamovel>. Acesso em: 31 jan. 2022.

ARMAKOVIĆ, S. J.; ARMAKOVIĆ, S.; FINČUR, N. L.; ŠIBUL, F.; VIONE, D.; ŠETRAJČIĆB, J. P.; ABRAMOVIĆ, B. F. Influence of electron acceptors on the kinetics of metoprolol photocatalytic degradation in TiO₂ suspension. A combined experimental and theoretical study. **RSC Adv.**, v. 5, n. 67, p. 54589-54604, 2015.

ASENBAUER, J.; EISENMANN, T.; KUENZEL, M.; KAZAZI, A.; CHEN, Z.; BRESSER, D. The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. **Sustain. Energy Fuels**, v. 4, p. 5387–5416, 2020.

ASUNDI, A.S.; HOFFMAN, A.S.; NATHAN, S.S.; BOUBNOV, A.; BARE, S.R.; BENT, S.F. Impurity Control in Catalyst Design: The Role of Sodium in Promoting and Stabilizing Co and Co₂C for Syngas Conversion. **ChemCatChem**, v. 13, p. 1186-1194, 2021.

BACSA, J.; EVE, D.; DUNBAR, K. R. catena-Poly[[diaquacobalt(II)]-μ-oxalato]. **Acta Cryst. C**, v. 61, p. m58–m60, 2005.

BAJPAI, P. **Pulp and Paper Industry: Emerging Waste Water Treatment Technologies**. 1st ed. Elsevier, 2017. 228 p.

BARAN, E. J.; MONJE, P. V. Oxalate Biominerals. In: SIGEL, A.; SIGEL, H; SIGEL, R. K. O. **Biomineralization: From Nature to Application**. Metal Ions in Life Sciences. John Wiley & Sons, 2008. 671 p.

BELVER, C.; BELLOD, R.; STEWART, S. J.; REQUEJO, F. G.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. Nitrogen-containing TiO₂ photocatalysts: Part 2. Photocatalytic behavior under sunlight excitation. **Appl. Catal. B**, v. 65, p. 309-314, 2006.

BLEAM, W. F. **Soil and Environmental Chemistry**. 2nd ed. Academic Press, 2016. 586 p.

BOCCHI, N., FERRACIN, L., BIAGGIO, S. Pilhas e Baterias: Funcionamento e Impacto Ambiental. **Quím. Nova Esc.**, v. 11, p. 3-9, 2000.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **J. Hazard. Mater.**, v. 275, p. 121-135, 2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=450. Acesso em: 22 jan. 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 401, de 4 de novembro de 2008. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2008_401.pdf. Acesso em: 12 mai. 2018.

BRASIL. Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos

Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Disponível em:
http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em:
 06 jun. 2021.

BRIENZA, M.; ÖZKAL, C. B.; PUMA, G. L. Photo(Catalytic) Oxidation Processes for the Removal of Natural Organic Matter and Contaminants of Emerging Concern from Water. In: GIL, L.; GALEANO, L. A.; VICENTE, M. A. **Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment**. 1st ed. Springer International Publishing, 2019. 429 p.

BRITANNICA. Alkaline Cell. Disponível em:
<https://www.britannica.com/technology/alkaline-cell>. Acesso em: 01 mar. 2023

BRÜCKNER, L.; FRANK, J.; ELWERT, T. Industrial Recycling of Lithium-Ion Batteries—A Critical Review of Metallurgical Process Routes. **Metals**, v. 10, 1107, 2020.

BUZATU, M.; SĂCEANU, S.; PETRESCU, M. I.; GHICA, G. V.; BUZATU, T. Recovery of zinc and manganese from spent batteries by reductive leaching in acidic media. **J. Power Sources**, v. 247, p. 612-617, 2014.

CARVALHO, B. B.; PEGORETTI, V. C. B.; CELANTE, V. G.; DIXINI, P. V. M., GASTELOIS, P. L.; MACEDO, W. A. A.; FREITAS, M. B. J. G. Effect of temperature on the electrochemical synthesis of MnO₂ recycled from spent Zn-MnO₂ alkaline batteries and application of recycled MnO₂ as electrochemical pseudocapacitors. **Mater. Chem. Phys.**, v. 196, p. 126-136, 2017.

CASBEER, E.; SHARMA, V. K.; LI, X. Z. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review. **Sep. Purif. Technol.**, v. 87, p. 1-14, 2012.

CHEN, L.; TANG, X.; ZHANG, Y.; LI, L.; ZENG, Z.; ZHANG Y. Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries. **Hydrometallurgy**, v.108, p. 80–86, 2011.

CHEN, X.; LUO, C.; ZHANG, J.; KONG, J.; ZHOU, T. Sustainable Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Green Process. **ACS Sustain. Chem. Eng.**, v. 3, n. 12, p. 3104–3113, 2015.

CHEN, X.; BAO, X.; ZHOU, T.; LIU, D.; HU, H.; FAN, S. Separation and recovery of metal values from leaching liquor of mixed-type of spent lithium-ion batteries. **Sep. Purif. Technol**, v. 144, p. 197-205. 2015.

CHEN, X.; ZHOU, T.; KNG, J.; FANG, H.; CHEN, Y. Separation and recovery of metal values from leach liquor of waste lithium nickel cobalt manganese oxide based cathodes. **Sep. Purif. Technol**, v. 141, 76–83, 2015.

CHEN, X.; FAN, B.; XU, L.; ZHOU, T.; KONG, J. An atom-economic process for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries. **J. Clean. Prod.**, v. 112, p. 3562–3570, 2016.

CHEN, X.; MA, H.; LUO, C.; ZHOU, T. Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid. **J. Hazard. Mater.**, v. 326, p. 77–86, 2017.

CHEN, W-S.; LIAO, C-T.; LIN, K-Y. Recovery Zinc and Manganese from Spent Battery Powder by Hydrometallurgical Route. **Energy Procedia**, v. 107, p. 167–174, 2017.

CHENAKIN, S.; KRUSE, N. Thermal Decomposition of Nickel Oxalate Dihydrate: A Detailed XPS Insight. **J. Phys. Chem. C**, v. 123, p. 30926–30936, 2019.

CHIAO, Y.-W.; LIAO, W.; KRISBIANTORO, P. A.; YU, B.-Y.; WU, K. C.-W. Waste-battery-derived multifunctional zinc catalysts for glycolysis and decolorization of polyethylene terephthalate. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 325, a. 122302, 2023.

DAS, A. K.; KIM, N. H.; LEE, S. H.; SOHN, Y.; LEE, J. H. Facile synthesis of porous CuCo_2O_4 composite sheets and their supercapacitive performance. **Compos. B. Eng.**, v. 150, p. 234-241, 2018.

DEYRIEUX, R.; BERRO, C.; PENELOUX, A. Contribution a l'etude des oxalates de certains metaux bivalents. III. - Structure cristalline des oxalates dihydrates de manganese, de cobalt, de nickel et de zinc. Polymorphisme des oxalates dihydrates de cobalt et de nickel. **Bull. Soc. Chim. Fr.**, p. 25-34, 1973.

DIXINI, P. V. M.; CARVALHO, B. B.; GONÇALVES, G. R.; PEGORETTI, V. C. B.; FREITAS, M. B. J. G. Sol-gel synthesis of manganese oxide supercapacitor from manganese recycled from spent Zn-MnO₂ batteries using organic acid as a leaching agent. **Ionics**, v. 25, p. 4381-4392, 2019.

DONG, H.; KOENIG JR, G.M. Compositional control of precipitate precursors for lithium-ion battery active materials: role of solution equilibrium and precipitation rate. **J. Mater. Chem. A**, v. 5, a. 13785, 2017.

DONKOVA, B.; MEHANDJIEV, D. Review Thermal—magnetic investigation of the decomposition of copper oxalate—a precursor for catalysts. **J. Mater. Sci.**, v. 40, p. 3881–3886, 2005.

DU, J.-T.; SUN, Q.; ZENG, X.-F.; WANG, D.; WANG, J.-X.; CHEN, J.-F. ZnO nanodispersion as pseudohomogeneous catalyst for alcoholysis of polyethylene terephthalate. **Chem. Eng. Sci.**, v. 220, a. 115642, 2020.

DUTTA, D.; KUMARI, A.; PANDA, R.; JHA, S.; GUPTA, D.; GOEL, S.; JHA, M. K. Close loop separation process for the recovery of Co, Cu, Mn, Fe and Li from spent lithium-ion batteries. **Sep. Purif. Technol.**, v. 200, p. 327-334, 2018

EDA, N.; OHTA, A. High Energy Density Batteries for Portables Electronics. In: OSAKA, T.; DATTA, M. **Energy Storage Systems in Electronics**. 1. ed. CRC Press, 2000. 604 p.

EDWARDS, H. G. M.; HARDMAN, P. H. A vibrational spectroscopic study of cobalt(II)

oxalate dihydrate and the dipotassium bisoxalatocobalt(II) complex. **J. Mol. Struct.**, v. 273, p. 73–84, 1992.

ERICSSON. Ericsson Mobility Report, November 2021. Disponível em: <https://www.ericsson.com/en/reports-and-papers/mobility-report/reports/november-2021>. Acesso em: 30 jan. 2022.

ESMAEILI, M.; RASTEGAR, S. O.; BEIGZADEH, R.; GU, T. Ultrasound-assisted leaching of spent lithium ion batteries by natural organic acids and H₂O₂. **Chemosphere**, v. 254, 126670, 2020.

ESTRADA-FLORES, S.; MARTÍNEZ-LUÉVANOS, A.; PEREZ-BERUMEN, C. M.; GARCÍA-CERDA, L. A.; FLORES-GUIA, T. E. Relationship between morphology, porosity, and the photocatalytic activity of TiO₂ obtained by sol–gel method assisted with ionic and nonionic surfactants. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.**, v. 59, n. 5, p. 209–218, 2020.

FALQUETO, J. B.; MAGNAGO, L. B.; ROCHA, A. K. S.; PEGORETTI, V. C. B.; DIXINI, P. V. M.; CELANTE, V. G.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Photocatalytic properties of Co/Co₃O₄ films recycled from spent Li-ion batteries. **Ionics**, v. 24, p. 2167–2173, 2018.

FENG, Y.; LI, L.; NIU, S.; QU, Y.; ZHANG, Q.; LI, Y.; ZHAO, W.; LI, H.; SHI, J. Controlled synthesis of highly active mesoporous Co₃O₄ polycrystals for low temperature CO oxidation. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 111–112, p. 461–466, 2012.

FERGUS, JEFFREY W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. **J. Power Sources**, v. 195, p. 939–954, 2010.

FOO, C.; LI, Y.; LEBEDEV, K.; CHEN, T.; DAY, S.; TANG, C.; TSANG, S. C. E. Characterisation of oxygen defects and nitrogen impurities in TiO₂ photocatalysts using variable-temperature X-ray powder diffraction. **Nat. Commun.**, v. 12, 661, 2021.

FOROUZANDEH, P.; KUMARAVEL, V.; PILLAI, S. C. Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Advances. **Catalysts**, v. 10, n. 9, 969, 2020.

FREISER, H. **Concepts & Calculations in Analytical Chemistry: A Spreadsheet Approach**. 3rd ed. CRC Press, 1992. 336 p.

FREITAS, M. B. J. G.; PEGORETTI, V. C.; PIETRE, M. K. Recycling manganese from spent Zn-MnO₂ primary batteries. **J. Power Sources**, v. 164, p. 947–952, 2007.

FRÖHLICH, S.; SEWING, D. The BATENUS process for recycling mixed battery waste. **J. Power Sources**, v. 57, n. 1–2, p. 27–30, 1995.

FROST, R. L.; WEIER, M. L. Raman spectroscopy of natural oxalates at 298 and 77 K. **J. Raman Spectrosc.**, v. 34, p. 776–785, 2003.

FU, Y.; HE, Y.; YANG, Y.; QU, L.; LI, J.; ZHOU, R.. Microwave reduction enhanced

leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries. **J. Alloys Compd.**, v. 832, 154920, 2020.

FUENTES, C. A.; GALLEGOS, M. V.; GARCÍA, J. R.; SAMBETH, J.; PELUSO, M. A. Catalytic Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Using Zinc and Cobalt Oxides Recycled from Spent Batteries. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, p. 4991–5001, 2020.

GAO, W.; SONG, J.; CAO, H.; LIN, X.; ZHANG, X.; ZHENG, X.; ZHANG, Y.; SUN, Z. Selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries e Process development and kinetics evaluation. **J. Clean. Prod.**, v. 178, p. 833–845, 2018.

GARCIA, E. M.; TARÔCO, H. A.; MATENCIO, T.; DOMINGUES, R. Z.; SANTOS, J. A. F.; FERREIRA, R. V.; LOURENÇON, E. LIMA, D. Q.; FREITAS, M. B. J. G. Electrochemical recycling of cobalt from spent cathodes of lithium-ion batteries: its application as supercapacitor. **J. Appl. Electrochem.**, v. 42, n. 6, p. 361–366, 2012.

GOLMOHAMMADZADEH, R.; FARAJI, F.; VAHIDI, E. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects. **Waste Manage.**, v. 64, p. 244–254, 2017.

GOLMOHAMMADZADEH, R.; FARAJI, F.; RASHCHI, F. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review. **Resour. Conserv. Recycl.**, v. 136, p. 418–435, 2018.

GRANATA, G.; MOSCARDINI, E.; PAGNANELLI, F.; TRABUCCO, F.; TORO, L. Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations. **J. Power Sources**, v. 206, p. 393–401, 2012.

GYRDASOVA, O. I.; BAZUEV, G. V.; GRIGOROV, I. G.; KORYAKOVA, O. V. Preparation of MnCo_2O_4 Whiskers and Spheroids through Thermal Decomposition of $\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{2/3}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Inorg. Mater.**, v. 42, n. 10, p. 1126–1132, 2006.

HARPER, G.; SOMMERVILLE, R.; KENDRICK, E.; DRISCOLL, L.; SLATER, P.; STOLKIN, R.; WALTON, A.; CHRISTENSEN, P.; HEIDRICH, O.; LAMBERT, S.; ABBOTT, A.; RYDER, K.; GAINES, L.; ANDERSON, P. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. **Nature**, v. 575, p. 75–86, 2019.

HANSEN, G.; NÆSS, E.; KRISTJANSSON, K. Sintered Nickel Powder Wicks for Flat Vertical Heat Pipes. **Energies**, n. 8, p. 2337–2357, 2015.

HE, L.-P.; SUN, S.-Y.; SONG, X.-F.; YU, J.-G. Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning. **Waste Manage.**, v. 46, p. 523–528, 2015.

HE, L.-P.; SUN, S.-Y.; MU, Y.-Y.; SONG, X.-F.; YU, J.-G. Recovery of Lithium, Nickel, Cobalt, and Manganese from Spent Lithium-Ion Batteries Using L-Tartaric Acid as a Leachant. **ACS Sustain. Chem. Eng.**, v. 5, p. 714–721, 2017.

HUANG, H.; LIANG, W.; LI, R.; ALI, A.; ZHANG, X.; XIAO, R.; ZHANG, Z.; AWASTHI, M. K.; DU, D.; DANG, P.; HUANG, D. Converting spent battery anode waste into a porous biocomposite with high Pb(II) ion capture capacity from solution. **J. Clean. Prod.**, v. 184, p. 622–631, 2018.

HUANG, H.; FENG, W.; NIU, Z.; QIN, X.; LIU, X.; SHAN, B.; LIU, Y. Structural, optical and photocatalytic properties of magnetic recoverable $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ heterojunction prepared from waste Mn–Zn batteries. **J. Environ. Manage.**, v. 302, Part B, 2022, A. 114120, 2022.

HUIZING, A.; VAN HAL, H.A.M.; KWESTROO, W.; LANGEREIS, C.; VAN LOOSDREGT, P. C. Hydrates of manganese (II) oxalate. **Mater. Res. Bull.**, v. 12, p. 605–611, 1977.

IMRAN, M.; KIM, D. H.; AL-MASRY, W. A.; MAHMOOD, A.; HASSAN, A.; HAIDER, S.; RAMAY, S. M. Manganese-, cobalt-, and zinc-based mixed-oxide spinels as novel catalysts for the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) via glycolysis. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 98, p. 904–915, 2013.

JADHAV, H. S.; PAWAR, S. M.; JADHAV, A. H.; THORAT, G. M.; SEO, J. G. Hierarchical Mesoporous 3D Flower-like $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$ for High-Performance Electrochemical Energy Storage. **Sci. Rep.**, v. 6, a. 31120, 2016.

JAYALEKSHMI, S.; PUTHIRATH, A. Supercapacitors: Fundamental Aspects. In: BALAKRISHNAN, A.; SUBRAMANIAN, K. R. V. (ed.). **Nanostructured Ceramic Oxides for Supercapacitor Applications**. CRC Press: Boca Raton, 2014.

JEGHAN, S. M. N.; KANG, M. Facile synthesis and photocatalytic activity of cubic spinel urchin-like copper cobaltite architecture. **Mater. Res. Bull.**, v. 91, p. 108–113, 2017.

JIANG, F.; CHEN, Y.; JU, S.; ZHU, S.; ZHU, Q.; ZHANG, L.; PENG, J.; WANG, X.; MILLER, J. D. Ultrasound-assisted leaching of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries. **Ultrason. Sonochem.**, v. 48, p. 88–95, 2018.

JIN, S.; MU, D.; LU, Z.; LI, R.; LIU, Z.; WANG, Y.; TIAN, S.; DAI, C. A comprehensive review on the recycling of spent lithium-ion batteries: Urgent status and technology advances. **J. Clean. Prod.**, v. 340, a. 130535, 2022.

JOULIÉ, M.; LAUCOURNET, R.; BILLY, E. Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries. **J. Power Sources**, v. 247, p. 551–555, 2014.

KAUFHOLD, S.; PETERMANN, L.; SORSCHKE, D.; RAU, S. “Trojan Horse” Effect in Photocatalysis—How Anionic Silver Impurities Influence Apparent Catalytic Activity. **Chem. Eur. J.**, v. 23, p. 2271–2274, 2017.

KLAUS, S.; CAI, Y.; LOUIE, M. W.; TROTOCHAUD, L.; BELL, A. T. Effects of Fe Electrolyte Impurities on $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ Structure and Oxygen Evolution Activity. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, p. 7243–7254, 2015.

KOKANE, S. B.; SURYAWANSHI, S. R.; SASIKALA, R.; MORE, M. A.; SARTALE, S. D. Architecture of 3D ZnCo₂O₄ marigold lowers: Influence of annealing on cold emission and photocatalytic behavior. **Mater. Chem. Phys.**, v. 194, p. 55-64, 2017.

KORNYAKOV, I. V.; GURZHIY, V. V.; KUZ'MINA, M.A.; KRZHIZHANOVSKAYA, M. G.; CHUKANOV, N. V.; CHISLOV, M. V.; KORNEEV, A. V.; IZATULINA, A. R. Crystal Chemistry of the Copper Oxalate Biomineral Moolooite: The First Single-Crystal X-ray Diffraction Studies and Thermal Behavior. **Int. J. Mol. Sci.** v. 24, n. 7, 6786, 2023.

LAHTINEN, K.; RAUTAMA, E. L.; JIANG, H.; RÄSÄNEN, S.; KALLIO, T. Reuse of LiCoO₂ Electrodes Collected from Spent Li-Ion Batteries after Electrochemical Relithiation of the Electrode. **ChemSusChem**, v. 14, p. 2434–2444, 2021.

LANNOO, S.; VILAS-BOAS, A.; SADEGHI, S. M.; JESUS, J.; SOARES, H. M. V. M. An environmentally friendly closed loop process to recycle raw materials from spent alkaline batteries. **J. Clean. Prod.**, v. 236, A. 117612, 2019.

LIBICH, J.; MÁCA, J.; VONDRÁK, J.; ČECH, O.; SEDLAŘÍKOVÁ, M. Supercapacitors: Properties and applications Supercapacitors: Properties and applications. **J. Energy Storage**, v. 17, p. 224–227, 2018.

LI, L.; LU, J.; REN, Y.; ZHANG, X. X.; CHEN, R. J.; WU, F.; AMINE, K. Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries. **J. Power Sources**, v. 218, p. 21-27, 2012.

LI, L. DUNN, J. B.; HANG, X. X.; GAINES, L.; CHEN, R. J.; WU, F.; AMINE, K. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. **J. Power Sources**, v. 233, p. 180-189, 2013.

LI, L.; QU, W.; ZHANG, X.; LU, J.; CHEN, R.; WU, F.; AMINE, K. Succinic acid-based leaching system: A sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries. **J. Power Sources**, v. 282, p. 544-551, 2015.

LI, M.; LU, J.; CHEN, Z.; AMINE, K. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. **Adv. Mater.**, v. 30, n. 33, A1800561, 2018.

LI, L.; BIAN, Y.; ZHANG, X.; GUAN, Y.; FAN, E.; WU, F.; CHEN, R. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. **Waste Manage.**, v. 71, p. 362–371, 2018.

LI, D.; SONG, H.; MENG, X.; SHEN, T.; SUN, J.; HAN, W.; WANG, X. Effects of Particle Size on the Structure and Photocatalytic Performance by Alkali-Treated TiO₂. **Nanomaterials**, v. 10, 546, 2020.

LIE, J.; LIU, J-C. Closed-vessel microwave leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries (LIBs) using dual-function leaching agent: Ascorbic acid. **Sep. Purif. Technol.**, v. 266, 118458, 2021.

LIU, C.; NEALE, Z. G.; CAO, G. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. **Mater. Today**, v. 19, n. 2, p. 109–123, 2016.

LIU, J.; HE, J.; WANG, L.; LI, R.; CHEN, P.; RAO, X.; DENG, L.; RONG, L.; LEI, J. NiO-PTA supported on ZIF-8 as a highly effective catalyst for hydrocracking of Jatropha oil. **Sci. Rep.**, v. 6, a. 23667, 2016.

LIU, X.; SHI, S.; XIONG, Q.; LI, L.; ZHANG, Y.; TANG, H.; GU, C.; WANG, X.; TU, J. Hierarchical NiCo₂O₄@NiCo₂O₄ core/shell nanoflake arrays as high-performance supercapacitor materials. **ACS Appl. Mater. Interf.**, v. 5, p. 8790–8795, 2013.

LONDON METAL EXCHANGE: Metals. Disponível em: <https://www.lme.com/Metals>. Acesso em: 03 fev. 2022.

LU, Y.; YAN, H.; QIU, K.; CHENG, J.; WANG, W.; LIU, X.; TANG, C.; KIM, J.-K.; LUO, Y. Hierarchical porous CuO nanostructures with tunable properties for high performance supercapacitors. **RSC Adv.**, v. 5, p. 10773–10781, 2015.

LUO, X.; HAN, J.; CHU, W.; WANG, X.; CHENG, Q. Synthesis and photocatalytic property of Co₃O₄ nanorods. **Mater. Sci. Eng. B Solid. State Mater.**, v. 137, n. 1–3, p. 268–271, 2007.

LV, W.; WANG, Z.; CAO, H.; SUN, Y.; ZHANG, Y.; SUN, Z. A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. **ACS Sustain. Chem. Eng.**, v. 6, n. 2, p. 1504–1521, 2018.

LYRIO, C.S., CHAVES, G. L. D., A Legislação efetivamente envolveu os consumidores no descarte adequado de pilhas e baterias? **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 222–238, 2015.

MAGNAGO, L. B.; ROCHA, A. K. S.; PEGORETTI, V. C. B.; FERREIRA, S. A. D.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. NiFe₂O₄ synthesized from nickel recycled of spent Ni-MH batteries and their applications as a catalyst in a photo-Fenton process and as an electrochemical pseudocapacitor. **Ionics**, v. 25, p. 2361–2372, 2018.

MAKUZA, B.; TIAN, Q.; GUO, X.; CHATTOPADHYAY, K.; YU, D. Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review. **J. Power Sources**, v. 491, 229622, 2021.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catal. Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009.

MANDAL, S.; DEY, A. PET Chemistry. In: **Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles**. Elsevier, 2018. 212 p.

MARINS, A. A. L. **Reciclagem sustentável do anodo de baterias exauridas de Ni-MH: sínteses dos óxidos de níquel e lantanídeos pelos métodos de precipitação seletiva, sol-gel e coprecipitação**. 2019. 157 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo,

Vitória, 2019.

MARINS, A. A. L.; BANHOS, S. G.; MURI, E. J. B.; RODRIGUES, R. V.; CRUZ, P. C. M.; FREITAS, M. B. J. G. Synthesis by coprecipitation with oxalic acid of rare earth and nickel oxides from the anode of spent Ni–MH batteries and its electrochemical properties. **Mater. Chem. Phys.**, v. 242, a. 122440, 2020.

MATOS, P. S. S. **Monitoramento ambiental dos resíduos de radiossondagem em ambientes insulares e protegidos. Estudo de caso: arquipélago Fernando de Noronha - PE.** 2016. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Gestão Ambiental, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco, Recife, 2016.

MESHRAM, P.; PANDEY, B. D.; MANKHAND, T. R. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. **Hydrometallurgy**, v. 150, p. 192–208, 2014.

MESHRAM, P.; PANDEY, B. D.; MANKHAND, T. R. Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching. **Chem. Eng. J.**, v. 281, p. 418–427, 2015.

MINING.COM. Markets. Disponível em: <https://www.mining.com/markets/>. Acesso em: 03 fev. 2022.

MIKLOS, D. B. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Res.**, v. 139, p. 118–131, 2018.

MIZUSHIMA, K.; JONES, P. C.; WISEMAN, P.; GOODENOUGH, J. Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. **Mater. Res. Bull.**, v. 15, n. 6, p. 783–789, 1980.

MOURA, M. N.; BARRADA, R. V.; ALMEIDA, J. R.; MOREIRA, T. F. M.; SCHETTINO, M. A.; FREITAS, J. C. C.; FERREIRA, S. A. D.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of nanostructured CoFe_2O_4 recycled from spent Li-ion batteries. **Chemosphere**, v. 182, p. 339–347, 2017.

MORAIS, V. S.; BARRADA, R. V.; MOURA, M. N.; ALMEIDA, J. R.; MOREIRA, T. F. M.; GONÇALVES, G. R.; FERREIRA, S. A. D.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Synthesis of manganese ferrite from spent Zn–MnO₂ batteries and its application as a catalyst in heterogeneous photo-Fenton processes. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 8, n. 3, 103716, 2020.

MUKHLIS, R.; MACKENZIE, A.; RHAMDHANI, M. A. Small scale recycling process for spent alkaline batteries: Technoeconomic analysis and potential use of solar energy. **Resour. Conserv. Recycl.**, v. 166, A. 105367, 2021.

NAPOLI, L.; Franco, J.; Fasoli, H.; Sanguinetti, A. Conductivity of Nafion® 117 membrane used in polymer electrolyte fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 39, p. 8656–8660, 2014.

NARAYANAN, S.; JOSEPH, R. Metal oxide/hydroxide based materials for supercapacitors. In: INAMUDDIN; AHMER, M. F.; ASIRI, A. M. (eds). **Nanocomposites for Electrochemical Capacitors**. Materials Research Foundations Volume 24. 2018. 210 p.

NARDI, J. C.; BRODD, R. J. Alkaline-Manganese Dioxide Batteries. In: REDDY, T. B.; LINDEN, D (eds). **Linden's Handbook Of Batteries**. 4th. ed. McGraw-Hill Professional, 2010. 1200 p.

NASCIMENTO, M. A.; CRUZ, J. C.; RODRIGUES, G. D.; OLIVEIRA, A. F.; LOPES, R. P. Synthesis of polymetallic nanoparticles from spent lithium-ion batteries and application in the removal of reactive blue 4 dye. **J. Clean. Prod.**, v. 202, p. 264–272, 2018.

NATARAJAN, S.; ANANTHARAJ, S.; TAYADE, R. J.; BAJAJ, H. C.; KUNDU, S. Recovered spinel MnCo_2O_4 from spent lithium-ion batteries for enhanced electrocatalytic oxygen evolution in alkaline medium. **Dalton Trans.**, v. 46, n. 41, p. 14382–14392, 2017.

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

NAYAKA, G. P.; PAI, K. V.; MANJANNA, J.; KENY, S. J. Use of mild organic acid reagents to recover the Co and Li from spent Li-ion batteries. **Waste Manage.**, v. 51, p. 234-238, 2016.

NAYAKA, G. P.; PAI, K. V.; SANTHOSH, G.; MANJANNA, J. *et al.* Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co. **Hydrometallurgy**, v. 161, p. 54-57, 2016.

NAYAKA, G. P.; ZHANG, Y.; DONG, P.; WANG, D.; ZHOU, Z.; DUAN, J.; LI, X.; MENG, Q.; PAI, K. V.; MANJANNA, J.; SANTHOSH, G. An environmental friendly attempt to recycle the spent Li-ion battery cathode through organic acid leaching. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 7, 102854, 2019.

NEUMANN, J.; PETRANIKOVA, M.; MEEUS, M.; GAMARRA, J. D.; YOUNESI, R.; WINTER, M.; NOWAK, S. Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling. **Adv. Energy Mater.**, 2102917, 2022.

NG, K. L.; TAN, G. H.; KHOR, S. M. Graphite nanocomposites sensor for multiplex detection of antioxidants in food. **Food Chem.**, v. 237, p. 912-920, 2017.

NGUYEN, T. T.; NGUYEN, V. H.; DEIVASIGAMANI, R. K.; KHARISMADEWI, D.; IWAI, Y. SHIM, J.-J. Facile synthesis of cobalt oxide/reduced graphene oxide composites for electrochemical capacitor and sensor applications. **Solid State Sci.**, v. 53, p. 71-77, 2016.

NISHIO, K.; FURUKAWA, N. Practical Batteries. In: DANIEL, C.; BESENHARD, J. O. **Handbook of Battery Materials**. 2. ed. Wiley-VCH, 2011. 989 p.

NITTA, N.; WU, F.; LEE, J. T.; YUSHIN, G. Li-ion battery materials: present and future. **Mater. Today**, v. 18, n. 5, p. 252-264, 2015.

NIU, Z.; FENG, W.; HUANG, H.; WANG, B.; CHEN, L.; MIAO, Y.; SU, S. Green synthesis of a novel Mn–Zn ferrite/biochar composite from waste batteries and pine sawdust for Pb²⁺ removal. **Chemosphere**, v. 252, 126529, 2020.

NOEL, M.; SURYANARAYANAN, V. Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes. **J. Power Sources**, v. 111, p. 193-209, 2002.

NWANYA, A. C.; OBI, D.; OZOEMENA, K. I.; OSUJI, R. U.; AWADA, C.; RUEDIGER, A. MAAZA, M.; ROSEI, F.; EZEMA, F. I. Facile Synthesis of Nanosheet-like CuO Film and its Potential Application as a High-Performance Pseudocapacitor Electrode. **Electrochim. Acta**, v. 198, p. 220–230, 2016.

OCHI, S.; KAMISHIMA, O.; MIZUSAKI, J.; KAWAMURA, J. Investigation of proton diffusion in Nafion®117 membrane by electrical conductivity and NMR. *Solid State Ion.*, v. 180, p. 580–584, 2009.

OLADIPO, A. A.; GAZI, M.; IFEBAJO, A. O.; OLADIPO, A. S.; AHAKA, E. O. Photocatalytic Degradation of Toxic Pesticides: Mechanistic Insights. In: FOSSO-KANKEU, E.; PANDEY, S.; RAY, S. S. **Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment**. 1st ed. Wiley, 2020. 297 p.

PANDEY, B. K.; SUKLA, A.; SINHA, A. K.; GOPAL, R. Synthesis and Characterization of Cobalt Oxalate Nanomaterial for Li-Ion Battery. **Mater. Focus**, v. 4, p. 333–337, 2015.

PANTEA, D.; DARMSTADT, H.; KALIAGUINE, S.; SUMMCHEN, L.; ROY, C. Electrical conductivity of thermal carbon blacks Influence of surface chemistry. *Carbon*, v. 39, p. 1147–1158, 2001.

PARK, Y-K.; SONG, H.; KIM, M. K.; JUNG, S.-C.; JUNG, H. Y.; KIM, S. C. Recycling of a spent alkaline battery as a catalyst for the total oxidation of hydrocarbons. **J. Hazard. Mater.**, v. 403, 123929, 2021.

PAŹDZIOR, K.; BILIŃSKA, L.; LEDAKOWICZ, S. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. **Chem. Eng. J.**, v. 376, A. 120597, 2019.

PEGORETTI, V. C. B.; DIXINI, P. V. M.; MAGNAGO, L.; ROCHA, A. K. S.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. High-temperature (HT) LiCoO₂ recycled from spent lithium ion batteries as catalyst for oxygen evolution reaction. **Mater. Res. Bull.**, v. 110, p. 97-101, 2019.

PILLAI, S. C.; MCGUINNESS, N. B.; BYRNE, C.; HAN, C.; LALLEY, J.; NADAGOUDA, M.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; GRACIA-PINILLA, M. A.;

O'SHEA, K.; MANGALARAJA, R. V.; CHRISTOPHORIDIS, C.; TRIANTIS, T.; HISKIA, A.; DIONYSIOU, D. D. Photocatalysis as an effective advanced oxidation process. In: STEFAN, M. I. (ed.). **Advanced Oxidation Processes for Water Treatment** – Fundamentals and Applications. IWA Publishing, 2017. 712 p.

PINEGAR, H.; SMITH, Y. R. Recycling of End-of-Life Lithium Ion Batteries, Part I: Commercial Processes. **J. Sustain. Metall.**, v. 5, p. 402–416, 2019.

PISTOIA, G. Portable Devices: Batteries. In: GARCHE, J.; DYER, C.; MOSELEY, P.; OGUMI, Z.; RAND, D.; SCROSATI, B. (ed). **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**. 1st ed. Elsevier Science, 2009. 4538 p.

PRANANTO, Y. P.; KHUNUR, M. M.; WAHYUNI, D. T.; SHOBIRIN, R. A.; NATA, Y. R.; RISKAH, E. Study of Gel Growth Cobalt (II) Oxalate Crystals as Precursor of Co_3O_4 Nano Particles. **Bull. Chem. React. Eng. Catal.**, v. 7, p. 198–204, 2013.

PROUSEK, J. Fenton Reaction After a Century. **Chemicke Listy**, v. 89, p. 11-21, 1995.

PUZAN, A.N.; BAUMER, V.N.; LISOVYTSKIY, D.V.; MATEYCHENKO, P.V. Structure transformations in nickel oxalate dihydrate $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and nickel formate dihydrate $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ during thermal decomposition. **J. Solid State Chem.**, v. 266, p. 133–142, 2018.

QI, J., ZHANG, W.; CAO, R. Aligned cobalt-based $\text{Co}@\text{CoOx}$ nanostructures for efficient electrocatalytic water oxidation. **Chem. Commun.**, v. 53, p. 9277–9280, 2017.

QUINTANILHA, C. L.; AFONO, J. C.; VIANNA, C. A.; GANTE, V.; MANTOVANO, J. L. Recovery of manganese and zinc via sequential precipitation from spent zinc– MnO_2 dry cells after fusion with potassium hydrogenosulfate. **J. Power Sources**, v. 248, p. 596–603, 2014.

QURESHI, T.; BAKHSHPOUR, M.; ÇETIN, K.; TOPÇU, A. A.; DENIZLI, A. Wastewater Treatment: Synthesis of Effective Photocatalysts Through Novel Approaches. In: FOSSO-KANKEU, E.; PANDEY, S.; RAY, S. S. **Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment**. 1st ed. Wiley, 2020. 297 p.

RÁCZ, R.; ILEA, P. Electrolytic recovery of Mn_3O_4 and Zn from sulphuric acid leach liquors of spent zinc–carbon– MnO_2 battery powder. **Hydrometallurgy**, v. 139, p. 116–123, 2013.

RAHEEM, A. B.; NOOR, Z. Z.; HASSAN, A.; HAMID, M. K. A.; SAMSUDIN, S. A.; SABEEN, A. H. Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review. **J. Clean. Prod.**, v. 225, p. 1052-1064, 2019.

RAHMATI, R.; NAYEBI, B.; AYATI, B. Investigating the effect of hydrogen peroxide as an electron acceptor in increasing the capability of slurry photocatalytic process in

dye removal. **Water Sci. Technol.**, v. 83, n. 10, p. 2414–2423, 2021.

RAJESH, J.A.; MIN, B.-K.; KIM, J.-H.; KIM, H.; AHN, K.-S. Cubic Spinel AB_2O_4 Type Porous $ZnCo_2O_4$ Microspheres: Facile Hydrothermal Synthesis and Their Electrochemical Performances in Pseudocapacitor. **J. Electrochem. Soc.**, v. 163, n. 10, p. A2418-A2427, 2016.

RAJESH, J. A.; AHN, K.-S. Facile Hydrothermal Synthesis and Supercapacitor Performance of Mesoporous Necklace-Type $ZnCo_2O_4$ Nanowire. **Catalysts**, v. 11, 1516, 2021.

RAMESH, M. CuO as efficient photo catalyst for photocatalytic decoloration of wastewater containing Azo dyes. **Water Pract. Technol.**, v. 16, n. 4, p. 1078–1090, 2021.

REDDY, T. B.; LINDEN, D (eds). **Linden's Handbook of Batteries**. 4th. ed. McGraw-Hill Professional, 2010. 1200 p.

REGO, E. H. C. **Fornecimento de energia para bateria através de supercapacitores a partir de diferentes níveis de carga**. 2011. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Tecnologia em Manutenção Industrial, Departamento Acadêmico de Eletromecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2011.

REIDLER, N. M. V. L.; GÜNTHER, W. M. R. Impactos ambientais e sanitários causados por descarte inadequado de pilhas e baterias usadas. **Revista Limpeza Pública**, São Paulo, v. 60, p. 20-26, 2003.

REN, L.; WANG, P.; HAN, Y.; HU, C.; WEI, B. Synthesis of $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ nanorods and their thermal decomposition to Co_3O_4 nanoparticles. **Chem. Phys. Lett.**, v. 476 p. 78–83, 2009.

RESEARCH AND MARKETS. Alkaline Primary Batteries Global Market Report 2021: COVID-19 Impact and Recovery to 2030. Disponível em: <https://www.researchandmarkets.com/reports/5323117/alkaline-primary-batteries-global-market-report>. Acesso em: 21 ago. 2021.

RESEARCH AND MARKETS. Lithium-Ion (Li-Ion) Global Market Report 2021: COVID-19 Impact and Recovery to 2030. Disponível em: <https://www.researchandmarkets.com/reports/5323101/lithium-ion-li-ion-global-market-report-2021>. Acesso em: 21 ago 2021.

RETAMOSO, C.; ESCALONA, N.; GONZÁLEZ, M.; BARRIENTOS, L.; ALLENDE-GONZÁLEZ, P.; STANCOVICH, S.; SERPELL, R.; FIERRO, J. L. G.; LOPEZ, M. Effect of particle size on the photocatalytic activity of modified rutile sand (TiO_2) for the discoloration of methylene blue in water. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 378, p. 136-141, 2019.

RETRIEV TECHNOLOGIES. ALKALINE. Disponível em: <https://www.retrievtech.com/alkaline>. Acesso em: 07 fev. 2022.

RIBEIRO, J. S.; FREITAS, M. B. J. G.; FREITAS, J. C. C. Recycling of graphite and metals from spent Li-ion batteries aiming the production of graphene/CoO-based electrochemical sensors. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 9, 104689, 2021.

ROCHA, A.K.S.; MAGNAGO, L. B.; SANTOS, J. J.; LEAL, V. M.; MARINS, A. A. L.; PEGORETTI, V. C. B.; FERREIRA, S. A. D.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Copper ferrite synthesis from spent Li-ion batteries for multifunctional application as catalyst in photo Fenton process and as electrochemical pseudocapacitor. **Mater. Res. Bull.**, v. 113, p. 231-240, 2019.

SA, Q.; GRATZ, E.; HE, M.; LU, W.; APELIAN, D.; WANG, Y. Synthesis of high performance $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ from lithium ion battery recovery stream. **J. Power Sources**, v. 282, p. 140–145, 2015.

SADEGHI, S. M.; VANPETEGHEM, G.; NETO, I. F. F.; SOARES, H. M. V. M. Selective leaching of Zn from spent alkaline batteries using environmentally friendly approaches. **Waste Manage.**, v. 60, p. 696–705, 2017.

SADEGHI, S. M.; FERREIRA, C. M. H.; SOARES, H. M. V. M. Evaluation of two-step processes for the selective recovery of Mn from a rich Mn residue. **Miner. Eng.**, v. 130, p. 148–155, 2019.

SADEGHI, S.; JESUS, J.; SOARES, H. M. V. M. A critical updated review of the hydrometallurgical routes for recycling zinc and manganese from spent zinc-based batteries. **Waste Manage.**, v. 113, p. 342–350, 2020.

SAJID, M. M.; SHAD, N. A.; JAVED, Y.; KHAN, S. B.; ZHANG, Z.; AMIN, N.; ZHAI, H. Morphological effects on the photocatalytic performance of FeVO_4 nanocomposite. **Nano-Struct. Nano-Objects**, v. 22, 100431, 2020.

SAMANTARA, A. K.; RATHA, S. **Materials Development for Active/Passive Components of a Supercapacitor**. Background, Present Status and Future Perspective. Springer: Cingapura, 2018. 48 p.

SANTANA, I. L.; MOREIRA, T. F. M.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Photocatalytic properties of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent. **Mater. Chem. Phys.**, v. 190, p. 38–44, 2017.

SARAVANAKUMAR, B.; MURALIDHARAN, G.; VADIVEL, S.; MARUTHAMANI, D.; KUMARAVEL, M. Theory, Fundamentals and Application of Supercapacitors. In: INAMUDDIN; AHMER, M. F.; ASIRI, A. M.; ZAIDI, S. (ed.) **Electrochemical Capacitors. Theory, Materials and Applications**. Materials Research Forum LLC: Millersville, 2018.

SCARR, R. F.; HUNTER, J. C.; SLEZAK, P. J. Alkaline-Manganese Dioxide Batteries. In: LINDEN, D.; REDDY, T. B. **Handbook of batteries**. 3. ed. McGraw-Hill, 2002. p. 10.1-10.32.

SCIBIOH, M. A.; VISWANATHAN, B. **Materials for Supercapacitor Applications**. Elsevier: Amsterdã, 2020. 388 p.

SENTHILKUMAR, V.; KIM, Y.S.; CHANDRASEKARAN, S.; RAJAGOPALAN, B.; KIM, E. J.; CHUNG, J. S. Comparative supercapacitance performance of CuO nanostructures for energy storage device applications. **RSC Adv.**, v. 5, p. 20545–20553, 2015.

SERRA-MAIA, R.; CHASTKA, S.; BELLIER, M.; DOUGLAS, T.; RIMSTIDT, J. D.; MICHEL, F. M. Effect of particle size on catalytic decomposition of hydrogen peroxide by platinum nanocatalysts. **J. Catal.**, v. 373, p. 58-66, 2019.

SHANGHAI METALS MARKET. Manganese Price Chart, China Manganese Price Today. Disponível em: <https://price.metal.com/Manganese>. Acesso em: 03 fev. 2022.

SHEEL, A.; PANT, D. Chemical Depolymerization of PET Bottles via Glycolysis. In: **Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles**. Elsevier, 2018. 212 p.

SHIBLI, S. M. A.; ARUN, P. S.; RAJ, A. V. Exploration of octahedrally shaped MnCo_2O_4 catalyst particles for visible light driven photocatalytic water splitting reaction. **RSC Adv.**, v. 5, n. 25, p. 19393–19399, 2015.

SIDDIQUI, M. N.; REDHWI, H. H.; AL-ARFAJ, A. A.; ACHILIAS, D. S. Chemical Recycling of PET in the Presence of the Bio-Based Polymers, PLA, PHB and PEF: A Review. **Sustainability**, v. 13, 10528, 2021.

SIEGEL, A.; SIGEL, H.; SIGEL, R. K. O. (eds). **Interrelations between Essential Metal Ions and Human Diseases**. Metal ions in life sciences 13. Springer, 2013. 573 p.

SILVA, C. V. G.; DA SILVA FILHO, E. A.; ULIANA, F.; DE JESUS, L. F. R.; DE MELO, C. V. P.; BARTHUS, R. C.; RODRIGUES, J. G. A.; VANINI, G. PET glycolysis optimization using ionic liquid $[\text{Bmin}]\text{ZnCl}_3$ as catalyst and kinetic evaluation. **Polímeros**, v. 28, n. 5, 450–459, 2018.

SINHA, V.; PATEL, M. R.; PATEL, J. V. Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. **J. Polym. Environ.**, v. 18, p. 8–25, 2010.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 21, n. 14, p. 8336-8367, 2014.

SIVASHANMUGAM, G.; LAKSHMI, K.; PREETHI, B.; NELSON, S.; SATHIYASEELAN, M. CTAB-templated formation of $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ nanorods and nanosheets for high-performance supercapacitor applications. **J Mater Sci: Mater Electron**, v. 32, p. 27148–27158, 2021.

SOBIANOWSKA-TUREK, A.; SZCZEPANIAK, W.; MACIEJEWSKI, P.; GAWLIK-KOBYLIŃSKA, M. Recovery of zinc and manganese, and other metals (Fe, Cu, Ni, Co, Cd, Cr, Na, K) from Zn-MnO_2 and Zn-C waste batteries: Hydroxyl and carbonate co-precipitation from solution after reducing acidic leaching with use of oxalic acid. **J. Power Sources**, v. 325, p. 220–228, 2016.

SOJKA, R.; PAN, Q.; BILLMANN, L. Comparative study of Li-ion battery recycling processes. ACCUREC Recycling GmbH. 2020. Disponível em: <https://accurec.de/wp-content/uploads/2021/04/Accurec-Comparative-study.pdf>. Acesso em: 05 fev. 2022.

SOLEIMANNEJAD, J.; AGHABOZORG, H.; HOOSHMAND, S.; GHADERMAZI, M.; GHARAMALEKI, J. A. The monoclinic polymorph of catena-poly[[diaqua-manganese(II)]- μ -oxalato- $\kappa^4 O^1, O^2: O^1', O^2'$]. **Acta Cryst. E**, v. 63, p. m2389-m2390, 2007.

SOMMERVILLE, R.; SHAW-STEWART, J.; GOOSHIP, V.; OWSON, N.; KENDRICK, E. A review of physical processes used in the safe recycling of lithium ion batteries. **Sustain. Mater. Technol.**, v. 25, e00197, 2020.

SPEIGHT, J. G. **Lange's Handbook of Chemistry**. 16th ed. McGraw Hill, 2005. 1623 p.

SUN, C.; XU, L.; CHEN, X.; QIU, T.; SHOU, T. Sustainable recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries using DL-malic acid: Leaching and kinetics aspect. **Waste Manag. Res.**, v. 36, n. 2, p. 113–120, 2018.

SUN, X.; RADOVANOVIC, P. V.; CUI, B. Advances in spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ anode materials for lithium-ion batteries. **New J. Chem.**, v. 39, n. 1, p. 38–63, 2014.

TATARCHUK, T.; AL-NAJAR, B.; BOUOUDINA, M.; AHMED, M. A. A. Catalytic and Photocatalytic Properties of Oxide Spinel. In: TORRES MARTÍNEZ, L. M.; KHARISSOVA, O. V.; KHARISOV, B. I. **Handbook of Ecomaterials**. 1st ed. Springer International Publishing, 2019. 3773 p.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J.P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.**, v. 87, p. 1051–1069, 2015.

TOXNET. HSDB. Copper Compounds. Disponível em: <https://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm>. Acesso em: 14 set 2019.

THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES. Press release: The Nobel Prize in Chemistry 2019. NobelPrize.org. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/press-release/>. Acesso em: 03 fev. 2022.

TRIFONOVA, A.; WINTER, M.; BESENHARD, J.O. Structural and electrochemical characterization of tin-containing graphite compounds used as anodes for Li-ion batteries. **J. Power Sources**, v. 174, p. 800-804, 2007.

VARELA, H.; HUGUENIN, F.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. Materiais para Cátodos de Baterias Secundárias de Lítio. **Quím. Nova**, v. 25, n. 2, p. 287-299, 2002.

VENKATACHALAMA, V.; ALSALME, A.; ALGHAMDI, A.; JAYAVEL, R. High performance electrochemical capacitor based on MnCo_2O_4 nanostructured electrode. **J. Electroanal. Chem.**, v. 756, p. 94-100, 2015.

VIANA, M. E.; RIUL, A.; CARVALHO, G. M.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction. **Chem. Eng. J.**, v. 173, p. 210–219, 2011.

WANG, D.; WANG, Q.; WANG, T. Morphology-Controllable Synthesis of Cobalt Oxalates and Their Conversion to Mesoporous Co_3O_4 Nanostructures for Application in Supercapacitors. **Inorg. Chem.** v. 50, p. 6482–6492, 2011.

WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, n. 2, p. 797–828, 2012.

WANG, J., LV, J.; ZHANG, M.; TANG, M.; LU, Q.; QIN, Y.; LU, Y.; YU, B. Recycling lithium cobalt oxide from its spent batteries: An electrochemical approach combining extraction and synthesis. **J. Hazard. Mat.**, v. 405, A. 124211, 2021.

WANG, R-C.; LIN, Y-C; WU, S-H. A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries. **Hydrometallurgy**, v. 99, n. 3–4, p. 194-201, 2009.

WANG, X.; SØ, L.; SU, R.; WENDT, S.; HALD, P.; MAMAKHEL, A.; YANG, C.; HUANG, Y.; IVERSEN, B. B.; BESENBACHER, F. The influence of crystallite size and crystallinity of anatase nanoparticles on the photo-degradation of phenol. **J. Catal.**, v. 310, p. 100-108, 2014.

WINDISCH-KERN, S.; GEROLD, E.; NIGL, T.; JANDRIC, A.; ALTENDORFER, M.; RUTRECHT, B.; SCHERHAUFER, S.; RAUPENSTRAUCH, H.; POMBERGER, R.; ANTREKOWITSCH, H.; PART, F. Recycling chains for lithium-ion batteries: A critical examination of current challenges, opportunities and process dependencies. **Waste Manage.**, v. 138, p. 125–139, 2022.

XIAO, Y.; XIANG, W.; ZHANG, J.; ZHU, Y.; GUO, X. Synthesis of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as advanced cathode via a modified oxalate co-precipitation method. **Ionics**, v. 22, p. 1361–1368, 2016.

XU, W.; WANG, J.; DING, F.; CHE, X.; NASYBUIN, E.; ZHANG, Y.; ZHANG, J.-G. Lithium metal anodes for rechargeable batteries. **Energy Environ. Sci.**, v. 7, n. 2, p. 513–537, 2014.

XU, C.; ANUSUYADEVI, P. R.; AYMONIER, C.; LUQUE, R.; MARRE, S. Nanostructured materials for photocatalysis. **Chem. Soc. Rev.**, v. 48, n. 14, p. 3868–3902, 2019.

YADAV, M.; GUPTA, R.; SHARMA, R. K. Green and Sustainable Pathways for Wastewater Purification. In: AHUJA, S. (ed). **Advances in Water Purification Techniques: Meeting the Needs of Developed and Developing Countries**. 1st ed. Elsevier, 2019. 422 p.

YAMAZAKI, S.; ISHIKAWA, M. Redox Capacitor. In: KREYSA, G.; OTA, K.; SAVINELL, R. F. (eds) **Encyclopedia of Applied Electrochemistry**, New York, NY: Springer, 2014. 2169 p.

YAN, H.; ZHANG, D.; QILU; DUO, X.; SHENG, X. A review of spinel lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) as electrode material for advanced energy storage devices. **Ceram. Int.**, v. 47, n. 5, p. 5870–5895, 2021.

YASEEN, M.; KHATTAK, M. A. K.; HUMAYUN, M.; USMAN, M.; SHAH, S. S.; BIBI, S.; HASNAIN, B. S. U.; AHMAD, S. M.; KHAN, A.; SHAH, N. TAHIR, A. A.; ULLAH, H. A Review of Supercapacitors: Materials Design, Modification, and Applications. **Energies**, v. 14, n. 22, 7779, 2021.

YOSHIO, M.; BROOD, R. J.; KOZAWA, A. **Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies**. Springer, 2009. 452 p.

YULIUSMAN; AMILIANA, R. A.; WULANDARI, P. T.; RAMADHAN, I. T.; KUSUMADEWI, F. A. Selection of organic acid leaching reagent for recovery of zinc and manganese from zinc-carbon and alkaline spent batteries. **IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.**, v. 333, 012041, 2018.

YULIUSMAN; AMILIANA, R. A.; WULANDARI, P. T.; HUDA, M.; KUSUMADEWI, F. A. Process optimization and leaching kinetics of zinc and manganese metals from zinc-carbon and alkaline spent batteries using citric acid reagent. **IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.**, v. 333, 012037, 2018.

ZHAN, Y.; BAI, J.; GUO, F.; ZHOU, H.; SHU, R.; YU, Y.; QIAN, L. Facile synthesis of biomass-derived porous carbons incorporated with CuO nanoparticles as promising electrode materials for high-performance supercapacitor applications. **J. Alloys Compd.**, v. 885, A. 161014, 2021.

ZHANG, P.; YOKOYAMA, T.; ITABASHI, O.; SUZUKI, T. M.; INOUE, K. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. **Hydrometallurgy**, v. 47, p. 259–271, 1998.

ZHANG, G.; YANG, G.; MA, J. S. Versatile Framework Solids Constructed from Divalent Transition Metals and Citric Acid: Syntheses, Crystal Structures, and Thermal Behaviors. **Cryst. Growth Des.**, v. 6, n. 2, p. 375–381, 2006.

ZHANG, Y. X.; HUANG, M.; LI, F.; WEN, Z. Q. Controlled Synthesis of Hierarchical CuO Nanostructures for Electrochemical Capacitor Electrodes. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 8, p. 8645–8661, 2013.

ZHANG, Y.; LI, L.; SU, H.; HUANG, W.; DONG, X. Binary metal oxide: advanced energy storage materials in supercapacitors. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 1, p. 43–59, 2015.

ZHANG, Y.-Z.; ZHAO, J.; XIA, J.; WANG, L.; LAI, W.-Y.; PANG, H.; HUANG, W. Room temperature synthesis of cobalt-manganese-nickel oxalates micropolyhedrons

for high-performance flexible electrochemical energy storage device. **Sci. Rep.**, v. 5, 8536, 2015.

ZHANG, W.; YANG, J.; WU, X.; HU, Y.; WANG, J.; DONG, J.; LI, M.; LIANG, S.; HU, J.; KUMAR, R. V. A critical review on secondary lead recycling technology and its prospect. **Renewable Sustainable Energy Rev.**, v. 61, p. 108–122, 2016.

ZHANG, X.; HOU, F.; LI, H.; YANG, Y.; WANG, Y.; LIU, N.; YANG, Y. A strawsheave-like metal organic framework Ce-BTC derivative containing high specific surface area for improving the catalytic activity of CO oxidation reaction. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 259, p. 211–219, 2018.

ZHANG, L.; LI, R.; LI, W.; LI, R.; LI, C.; ZHOU, Y. CuCo₂O₄ nanoneedle array with high stability for high performance asymmetric supercapacitors. **RSC Adv.**, v. 10, p. 22775–22782, 2020.

ZHANG, H.; YANG, Y.; REN, D.; WANG, L.; HE, X. Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances. **Energy Storage Mater.**, v. 36, p. 147–170, 2021.

ZHANG, Y.-N.; LI, S.-S.; KUAI, H.-X.; LONG, Y.-F.; LV, X.-Y.; SU, J.; WEN, Y.-X. Proton solvent-controllable synthesis of manganese oxalate anode material for lithium-ion batteries. **RSC Adv.**, v. 11, p. 23259–23269, 2021.

ZHAO, Z.; SHEN, B.; HU, Z.; ZHANG, J.; HE, C.; YAO, Y.; GUO, S.-Q.; DONG, F. Recycling of spent alkaline Zn-Mn batteries directly: Combination with TiO₂ to construct a novel Z-scheme photocatalytic system. **J. Hazard. Mater.**, v. 400, A. 123236, 2020.

ZHAO, S.; GUO, Z.; YAN, K.; WAN, S.; HE, F.; SUN, B.; WANG, G. Towards high-energy-density lithium-ion batteries: Strategies for developing high-capacity lithium-rich cathode materials. **Energy Storage Mater.**, v. 34, p. 716–734, 2021.

ZHENG, Y.; LONG, H. L.; WU, Z. S.; ZHOU, X.; YOU, L.; YANG, Y.; LIU, J. W. Leaching Procedure and Kinetic Studies of Cobalt in Cathode Materials from Spent Lithium Ion Batteries using Organic Citric acid as Leachant. **Int. J. Environ. Res.**, v. 10, n. 1, p. 159–168, 2016.

ZHOU, L-F.; YANG, D.; DU, T.; GONG, H.; LUO, W.-B. The Current Process for the Recycling of Spent Lithium Ion Batteries. **Front. Chem.**, v. 8, A. 578044, 2020.