

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**RECICLAGEM DE LAMA ABRASIVA E BATERIAS DE ÍON-LÍTIO
PARA A SÍNTESE DE ÓXIDOS MISTOS APLICADOS EM
FOTOCATÁLISE E ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

**RECYCLING OF ABRASIVE SLUDGE AND LITHIUM-ION BATTERIES
FOR THE SYNTHESIS OF MIXED OXIDES APPLIED IN
PHOTOCATALYSIS AND ENERGY STORAGE**

MAYRA NICOLI MOURA

TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA

VITÓRIA
2025

**RECICLAGEM DE LAMA ABRASIVA E BATERIAS DE ÍON-LÍTIO
PARA A SÍNTESE DE ÓXIDOS MISTOS APLICADOS EM
FOTOCATÁLISE E ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

**RECYCLING OF ABRASIVE SLUDGE AND LITHIUM-ION BATTERIES
FOR THE SYNTHESIS OF MIXED OXIDES APPLIED IN
PHOTOCATALYSIS AND ENERGY STORAGE**

MAYRA NICOLI MOURA

TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA

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: Colocar uma das linhas de pesquisa a seguir: Elementos traço e Química Ambiental.

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

Co-orientador: Prof. Dr. Fabielle Castelan Marques.

VITÓRIA
2025

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

M929r Moura, Mayra Nicoli, 1991-
Reciclagem de lama abrasiva e baterias de íon-lítio para a síntese de óxidos mistos aplicados em fotocatalise e armazenamento de energia / Mayra Nicoli Moura. - 2025.
99 p. : il.

Orientador: Marcos Benedito José Geraldo de Freitas.

Coorientador: Fabielle Castelan Marques.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Química ambiental. 2. Reciclagem de lixo eletrônico. 3. Corantes. 4. Catalise. 5. Eletroquímica. I. Freitas, Marcos Benedito José Geraldo de. II. Marques, Fabielle Castelan. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 54

Reciclagem de lama abrasiva e baterias de íon-lítio para a síntese de óxidos mistos aplicados em fotocatalise e armazenamento de energia

MAYRA NICOLI MOURA

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

Aprovada em 24/11/2025 por:

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

Profa. Dr. Fabielle Castelan Marques
Instituto Federal do Espírito Santo
Co-orientador

Prof^a. Dr^a. Maria de Fátima Fontes Leis
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof^a Dr^a Geisamenda Pedrini Brandão Athayde
Universidade Federal do Espírito Santo

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

Prof^a Dr^a Ana Paula de Carvalho Teixeira
Universidade Federal de Minas Gerais

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Novembro de 2025





Documentos_BancaDeDefesaTese_Mayra Nicoli Moura

Data e Hora de Criação: 28/11/2025 às 08:24:50

Documentos que originaram esse envelope:

- AtaAprovação_Mayra Nicoli Moura.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- Folha de Registro de Julgamento_Mayra Nicoli Moura.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- FolhaAssinaturas_Mayra Nicoli Moura.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: 5a9be4c7e95ef5dbf0b788e8f297a0a9476d991b647c79bfd50471f69e6687db

[SHA512]: 0c3ddb5fe9f122fbb1f187fc5b1e896b8c3f6ba668a743d929567414644b87c38d6b1fee4b54fbb7e023f3fba73e52491519d0203dbe50387f089d6b8a01f595

Lista de assinaturas solicitadas e associadas à esse envelope



ASSINADO - Ana Paula de Carvalho Teixeira (anapaula.cta1@gmail.com)

Data/Hora: 01/12/2025 - 14:42:18, IP: 150.164.20.148, Geolocalização: [-19.871226, -43.964327]

[SHA256]: 17b419089ad2605afac306b3e82cc4023800b22bc849976f27e5b806c858ab0a

Assinatura Eletrônica Avançada (Conforme Lei nº 14.063/20, art. 4º, II)



ASSINADO - Fabielle Castelan Marques (castelan@gmail.com)

Data/Hora: 28/11/2025 - 08:33:29, IP: 179.109.149.160, Geolocalização: [-20.596513, -41.206560]

[SHA256]: 4a09329eaf3fcd2fea8291831e99e01a91bdcfe90ba570c88211cc3f5a5a1e1b

Assinatura Eletrônica Avançada (Conforme Lei nº 14.063/20, art. 4º, II)



ASSINADO - Denise Rocco de Sena (derocco@gmail.com)

Data/Hora: 28/11/2025 - 23:47:25, IP: 38.210.49.195, Geolocalização: [-20.475455, -40.766539]

[SHA256]: 727397c9568e44ade213767aaa30fdd0cbbfa5a244bc7097561110643f5fec04

Assinatura Eletrônica Avançada (Conforme Lei nº 14.063/20, art. 4º, II)



ASSINADO - Geisamenda Pedrini Brandão Athayde (geisamanda@gmail.com)

Data/Hora: 28/11/2025 - 17:25:26, IP: 164.163.204.172, Geolocalização: [-20.341159, -40.284449]

[SHA256]: 9318f47fd08a0f0fd9f59c89f34abd5bccdbae273831eab6d34a2c1f14ee49

Assinatura Eletrônica Avançada (Conforme Lei nº 14.063/20, art. 4º, II)



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

Data/Hora: 28/11/2025 - 09:19:54, IP: 177.97.122.186

[SHA256]: ee431a7cf4f762ce96bc2f223cef7e2b80e2a44931c88b41d089c71e6c33ee6c

Assinatura Eletrônica Avançada (Conforme Lei nº 14.063/20, art. 4º, II)



ASSINADO - Maria de Fátima Fontes Leis (mfflelis@yahoo.com.br)

Data/Hora: 28/11/2025 - 10:34:48, IP: 177.16.62.252, Geolocalização: [-20.272832, -40.295110]

[SHA256]: 6c9eec2c151ec6b756f02eb2487cab570f90a13d2a50ab28c060280520e03583

Assinatura Eletrônica Avançada (Conforme Lei nº 14.063/20, art. 4º, II)

Histórico de eventos registrados neste envelope

01/12/2025 14:42:18 - Envelope finalizado por anapaula.cta1@gmail.com, IP 150.164.20.148

01/12/2025 14:42:18 - Assinatura realizada por anapaula.cta1@gmail.com, IP 150.164.20.148

01/12/2025 14:42:13 - Envelope visualizado por anapaula.cta1@gmail.com, IP 150.164.20.148

28/11/2025 23:47:25 - Assinatura realizada por derocco@gmail.com, IP 38.210.49.195

28/11/2025 23:47:16 - Envelope visualizado por derocco@gmail.com, IP 38.210.49.195

28/11/2025 17:25:26 - Assinatura realizada por geisamanda@gmail.com, IP 164.163.204.172

28/11/2025 10:34:48 - Assinatura realizada por mfflelis@yahoo.com.br, IP 177.16.62.252

28/11/2025 10:34:32 - Envelope visualizado por mfflelis@yahoo.com.br, IP 177.16.62.252

28/11/2025 09:19:54 - Assinatura realizada por marcos.freitas@ufes.br, IP 177.97.122.186

28/11/2025 08:33:29 - Assinatura realizada por castelan@gmail.com, IP 179.109.149.160

28/11/2025 08:33:11 - Envelope visualizado por castelan@gmail.com, IP 179.109.149.160

28/11/2025 08:25:32 - Envelope registrado na Blockchain por michel.chaves@ufes.br, IP 187.36.172.130

A Deus, pela sabedoria, força e serenidade concedidas ao longo desta trajetória.
Aos mestres e professores, pela dedicação, paciência e valiosa contribuição para
minha formação intelectual e pessoal.
À minha família, pelo amor, apoio e compreensão constantes.
E, de modo especial, à minha filha, cuja presença e carinho foram fonte inesgotável
de motivação e inspiração durante toda esta jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, fonte de força, fé e sabedoria, que me sustentou nos momentos de desafio e iluminou o caminho desta jornada.

À minha família, pelo amor incondicional, pela paciência e pelo incentivo constante; e à minha filha, que com sua alegria e curiosidade me inspirou todos os dias a seguir adiante.

Aos amigos, que compartilharam palavras de encorajamento, sorrisos e momentos de leveza, tornando mais suaves os dias de esforço e dedicação. Principalmente a Jenifer, Luma e Ana Kelly que foram essenciais no apoio e toda ajuda com experimentos e escrita.

Aos amigos Tainara e Edson pela ajuda com os experimentos.

Aos meus mestres e professores, por transmitirem conhecimento, orientação e sabedoria, moldando minha trajetória acadêmica e contribuindo para meu crescimento pessoal.

Ao meu orientador Dr. Marcos Benedito por todo conhecimento compartilhado, orientações, correções e conselhos que fizeram com que esse trabalho fosse realizado.

Ao meu coorientador Dr. Fabielle Castelan pela amizade, pelo suporte e ajuda com os experimentos e correções.

Às minhas professoras queridas Dr^a. Maria de Fátima e Dr^a. Sandra, por todo conhecimento compartilhado, amizade, risadas, que tornaram essa jornada muito mais leve.

Aos laboratórios que possibilitaram a realização das análises experimentais, em especial à equipe do labaguas e à equipe da eletroquímica, pela dedicação, generosidade e profissionalismo que tornaram este trabalho possível.

Aos professores da banca de avaliação desse trabalho, Dr^a. Geisamanda, Dr^a. Denise, Dr^a Maria de Fátima, Dr^a Ana Paula, pelo tempo, atenção e contribuições valiosas que enriqueceram esta tese e ajudaram a aprimorar cada resultado apresentado.

À UFES e ao núcleo de competências em química do petróleo (labpetro), pela infraestrutura para o desenvolvimento do trabalho.

Ao laboratório multiusuário de instrumentação, especialmente ao Guto pelas análises de FTIR (termo de cooperação nos. 0050.0022844.06.4) e ao Paulinho pelas análises de DRX (termo de cooperação projeto ct-infra 01/2007-finep referência 0202/08).

Ao laboratório espectroscopia atômica, especialmente às prof^{as}. Dr^a. Maria Tereza e Dr^a. Geisamanda pelas análises de ICP OES.

Ao laboratório de ultra estrutura celular Carlos Alberto Redins, especialmente ao Flávio pelas análises de MET, MEV e EDX.

À EMBRAPA, São Carlos, pelas análises de DRS, especialmente a Tainara.

À UFES - campus Alegre e aos colegas de trabalho, especialmente à Letícia e ao Maurício. Unir trabalho e doutorado não foi fácil, mas vocês tornaram essa jornada bem mais leve.

À CAPES e FAPES, pelo apoio financeiro.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente.

Muito obrigada!

“Entre a fé que inspira e a ciência que transforma, encontrei sabedoria na simplicidade do recomeço — em dar novo sentido ao que parecia perdido.”

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais componentes de uma bateria de íon-Li	25
Figura 2: Esquema do processo eletroquímico de uma célula de bateria de íon-Li ..	26
Figura 3: Estrutura cristalina da ferrita de espinélio com as respectivas posições relativas de cada íon na estrutura espinélio e intervalos tetraédrico e octaédrico.....	30
Figura 4: band-gap e a posição da banda de condução (CB) e da banda de valência (VB) das ferritas de espinélio em comparação com outros fotocatalisadores de grande band-gap.	32
Figura 5: Estrutura molecular do corante azul de metileno.	35
Figura 6: cação dos processos utilizados em tratamento de efluente têxtil.....	36
Figura 7: Diagrama esquemático ilustrando o princípio da fotocatalise com o uso de um fotocatalisador heterogêneo.	44
Figura 8: Esquema da metodologia de preparação das amostras GRA, GRR e GRM.	49
Figura 9: Etapas do pré-tratamento da amostra de bateria de íon-Li polímero para obtenção do pó do material ativo do cátodo.....	51
Figura 10: Esquema da síntese da $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@/\text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	56
Figura 11: Difrátogramas de raios X (radiação $\text{CuK}\alpha$) das amostras GRA (a), GRR (b) e GRM (c). Gr: granalha; Qz: quartzo; Mg: magnetita; Mi: mica; Al: albita; Ca: calcita; Do: dolomita.	58
Figura 12: Micrografias MEV em diferentes ampliações para GRA (a) 2500 vezes e (b) 10.000 vezes, GRM (c) 2500 vezes e (d) 10.000 vezes, GRR (e) 2500 vezes e (f) 10.000 vezes.....	60
Figura 13: MEV com análise de EDS para a GRA: (a) micrografia, (b) mapeamento do Al, (c) Au, (d) Ca, (e) C, (f) Cu, (g) Fe, (h) K, (i) Mg, (j) O, (k) Ti, (l) Si, (m) espectro de mapeamento, (n) gráfico do espectro de EDX.	61
Figura 14: MET para GRA (a), GRM (b), GRR (c).	62
Figura 15: Variação dos espectros de absorção do corante azul de metileno na adsorção (a), descoloração do corante em reações foto Fenton no intervalo de tempo de 60 min (b), processo Fenton nos intervalos de tempo de 5, 15, 30, 45 e 60 min (c) e processo Fenton.....	63
Figura 16: Eficiência de descoloração do corante azul de metileno em reações foto Fenton (a) e Fenton (b) nos intervalos de tempo de 5, 15, 30, 45 e 60 min.....	64
Figura 17: Variação dos espectros de absorção do corante azul de metileno na adsorção (a) descoloração do corante em reações foto Fenton no intervalo de tempo de 150 min (b), processo Fenton no intervalo de tempo de 150 min (c) e a eficiência de descoloração do c.	66
Figura 18: Reutilização do catalisador GRM na descoloração do corante AM em reações foto Fenton heterogêneo (sistema IV: luz UV, 50,0 mL de solução de AM, H_2O_2 0,03 mol.L ⁻¹ e 30,0 mg de catalisador) após cinco ciclos sucessivos de 5 min de reação.	68
Figura 19: DRX do catodo da bateria de íon Li.	69
Figura 20: TGA-DTGA precursor do óxido misto em temperatura entre 40-1000°C e rampa de 10°C.min ⁻¹	71
Figura 21: Difrátograma de raio-X do óxido misto reciclado.....	72
Figura 22: FTIR (a) e espectro RAMAN (b) óxido misto reciclado.....	73
Figura 23: MEV (a), MET (b) e EDX (c) do óxido misto reciclado.	74
Figura 24: Espectro UV-vis do óxido misto (a) e Gráfico de Tauc (b).	75

Figura 25:Descoloração do corante azul de metileno em reações Fenton.....	76
Figura 26:Descoloração do corante azul de metileno em reações foto Fenton.....	77
Figura 27:Gráfico da cinética de descoloração do corante azul de metileno em pseudoprimeira ordem.	80
Figura 28:Raio X (a) e FTIR (b) antes e após catálise.	81
Figura 29:Descoloração do corante AM após sucessivos ciclos o óxido misto.	83
Figura 30:Voltamograma cíclico de varredura da lama abrasiva e velocidades de varredura de 100,0 mV s ⁻¹	84
Figura 31:Voltamograma cíclico de varredura do óxido misto reciclado realizado em 10 ciclos de varredura, e velocidades de varredura de 10,0 mV s ⁻¹ , 25,0 mV s ⁻¹ , 50,0 mV s ⁻¹ e 100 mV s ⁻¹	85
Figura 32:Capacitância específica em cada ciclo de carga/descarga do óxido misto.	87
Figura 33:Dez primeiros ciclos de carga/descarga galvanostática do óxido misto reciclado.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distribuição de cátions estrutural em diferentes tipos de ferritas espinélio.	31
Tabela 2: Diferentes POA's utilizados para a remoção de corantes de soluções aquosas.....	38
Tabela 3: Condições experimentais e a eficiência de degradação de poluentes de águas residuais pelos POAs.	39
Tabela 4: Concentrações dos elementos obtidos da lixiviação em solução ácida de HCl e HNO ₃ na amostra GRA por análise ICP OES.	62
Tabela 5: Composição química do catodo da bateria de íon Li por ICP-OES.	70
Tabela 6: Concentração dos elementos nas amostras do óxido misto por ICP-OES com seus respectivos desvios padrões relativos (n=3).	75
Tabela 7: Concentração dos elementos em mg/L na solução após descoloração do corante azul de metileno.	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIROCHAS — Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais

ABNT — Associação Brasileira de Normas Técnicas

AM — Azul de metileno

CB — Banda de condução (*Conduction Band*)

CONAMA — Conselho Nacional do Meio Ambiente

DQO — Demanda Química de Oxigênio

DRX — Difração de raios X

EDS — Espectroscopia de raios X por dispersão de energia

FTIR — Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

GRA — Lama abrasiva (amostra bruta após peneiramento)

GRM — Fração magnética da lama abrasiva

GRR — Fração não magnética da lama abrasiva

ICP-OES — Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente

IEMA — Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (ES)

LBRO — Lama de Beneficiamento de Rochas Ornamentais

LIBs — Baterias de íon-lítio (*Lithium-ion batteries*)

LME — London Metal Exchange

MEV — Microscopia eletrônica de varredura

MET — Microscopia eletrônica de transmissão

MMA — Ministério do Meio Ambiente

PNRS — Política Nacional de Resíduos Sólidos

POAs — Processos Oxidativos Avançados

RM — Ressonância magnética

RS-POAs — Processos Oxidativos Avançados baseados em radicais sulfato

UV-Vis — Ultravioleta-visível

VB — Banda de valência (*Valence Band*)

XRD — *X-ray diffraction*

LISTA DE SÍMBOLOS

E_g — Energia de *band-gap* (eV)
 λ — Comprimento de onda (nm)
 2θ — Ângulo de difração ($^\circ$)
 R^2 — Coeficiente de determinação (adimensional)
pH — Potencial hidrogeniônico (adimensional)
 $\bullet\text{OH}$ — Radical hidroxila
 $\text{O}_2\bullet^-$ — Radical superóxido
 $\text{HOO}\bullet$ — Radical hidroperoxila
 Fe^{2+} — Íon ferroso
 Fe^{3+} — Íon férrico
 CuK_α — Linha característica de emissão do cobre (α)
 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ — Miligrama por litro
 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ — Ampere por grama
 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ — Miliampere-hora por grama
 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ — Watt-hora por quilograma

RESUMO

O descarte inadequado de resíduos sólidos é um dos grandes desafios ambientais a ser enfrentado. Uma alternativa sustentável e ambientalmente responsável é agregar valor a esses resíduos utilizando-os em aplicações avançadas, como a degradação de poluentes e o armazenamento de energia. O presente estudo investiga o reaproveitamento sustentável de resíduos industriais - lama abrasiva de mármore e granito e cátodos exauridos de baterias de íons-lítio - para a síntese de óxidos mistos. Este estudo teve como objetivo sintetizar e avaliar óxidos mistos $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@/\text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ a partir da lama abrasiva de indústrias de mármore e granito e de cátodos de baterias de íons-lítio exauridas, visando seu uso como fotocatalisadores e pseudocapacitores. A lama abrasiva apresentou fases como quartzo, granalha, magnetita, albita, mica, calcita e dolomita, conforme identificado por difração de raios X. Essa também foi caracterizada por espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de raios X por dispersão de energia. As propriedades catalíticas das amostras foram avaliadas por meio das reações de Fenton e foto Fenton, em pH 3 e em pH natural. O catalisador GRM apresentou descoloração de $\approx 95\%$ em apenas 5 minutos sob reação foto Fenton em pH 3, mantendo desempenho superior a 95% após 5 ciclos consecutivos de 30 minutos. A caracterização do cátodo revelou a presença de LiCoO_2 e C-grafite. O óxido misto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@/\text{SiO}_2$ foi caracterizado por DRX, ICP-OES, Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia Raman, MEV, EDX, MET e Espectroscopia UV-Vis, sendo identificado um *band gap* de 3,2 eV. Quando aplicado como catalisador heterogêneo no processo foto Fenton, obteve 100% de descoloração do azul de metileno ($15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em pH 3, com H_2O_2 ($0,003 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e 30 mg do catalisador em 50 minutos. A cinética da reação segue um modelo de pseudo-primeira ordem. Após a catálise, análises por DRX e ICP-OES indicaram possível lixiviação da albita e presença de Al, Ca, Fe, K, Mg, Si e Na na solução, sem prejuízo à estabilidade do material, que manteve desempenho após seis ciclos. O material também apresentou comportamento pseudocapacitivo altamente reversível, com capacitância de $45,5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, densidade de energia de $36,4 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ e eficiência coulômbica de 88,8%. A abordagem proposta representa uma solução sustentável para o reaproveitamento de resíduos industriais e eletrônicos, contribuindo para tecnologias limpas, economia circular e desenvolvimento sustentável.

Palavras chaves: Bateria íon Li; Lama abrasiva; Pseudocapacitor; Reações de Fenton.

ABSTRACT

The improper disposal of solid waste is one of the major environmental challenges to be addressed. A sustainable and environmentally responsible alternative is to add value to these wastes by using them in advanced applications, such as pollutant degradation and energy storage. The present study investigates the sustainable reuse of industrial wastes—abrasive sludge from marble and granite processing and spent lithium-ion battery cathodes—for the synthesis of mixed oxides. This study aimed to synthesize and evaluate $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ mixed oxides derived from marble and granite industry abrasive sludge and spent lithium-ion battery cathodes, targeting their application as photocatalysts and pseudocapacitors.

The abrasive sludge exhibited phases such as quartz, steel shot, magnetite, albite, mica, calcite, and dolomite, as identified by X-ray diffraction. It was also characterized by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The catalytic properties of the samples were evaluated through Fenton and photo-Fenton reactions at pH 3 and at natural pH. The GRM catalyst achieved approximately 95% discoloration in only 5 minutes under photo-Fenton reaction at pH 3, maintaining performance above 95% after five consecutive 30-minute cycles.

Cathode characterization revealed the presence of LiCoO_2 and graphite carbon. The mixed oxide $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ was characterized by XRD, ICP-OES, Fourier-transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, SEM, EDX, TEM, and UV–Vis spectroscopy, with a band gap of 3.2 eV identified. When applied as a heterogeneous catalyst in the photo-Fenton process, it achieved 100% discoloration of methylene blue ($15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) at pH 3, using H_2O_2 ($0.003 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and 30 mg of catalyst in 50 minutes. The reaction kinetics follow a pseudo-first-order model. After catalysis, XRD and ICP-OES analyses indicated possible albite leaching and the presence of Al, Ca, Fe, K, Mg, Si, and Na in solution, without compromising material stability, which maintained its performance after six cycles.

The material also exhibited highly reversible pseudocapacitive behavior, with a capacitance of $45.5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, an energy density of $36.4 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, and a coulombic efficiency of 88.8%. The proposed approach represents a sustainable solution for the reuse of industrial and electronic waste, contributing to clean technologies, the circular economy, and sustainable development.

Keywords: Lithium-ion battery; Abrasive sludge; Pseudocapacitor; Fenton reactions.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.2 RESÍDUOS SÓLIDOS	20
1.2.1 Problemática	20
1.2.2 Lama abrasiva da indústria de mármore e granito	21
1.2.3 Bateria de íon-Li.....	24
1.3.1 Óxidos de ferro	29
1.4 INDÚSTRIA TÊXTIL	34
1.4.1 Contaminação do ambiente por corantes.....	34
1.4.2 Tratamento dos efluentes têxteis	36
1.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	37
1.5.1 Sistema Fenton	40
1.5.2 Processo Foto Fenton heterogêneo e fotocatalisador.....	41
1.6 PSEUDOCAPACITOR	46
2.OBJETIVOS	48
2.1 OBJETIVOS GERAIS	48
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	48
3.METODOLOGIA	49
3.1 LAMA ABRASIVA	49
3.1.1 Preparo da amostra da lama abrasiva e separação das frações	49
3.1.2 Caracterização das amostras GRA, GRM e GRR.....	49
3.1.3 Descoloração da solução do corante azul de metileno	50
3.2 BATERIA DE ÍON-LI	51
3.2.1 Preparação da amostra do cátodo da bateria de íon-Li	51
3.2.2 Caracterização do cátodo da bateria de íon-Li.....	52
3.3 ÓXIDO MISTO RECICLADO	53
3.3.1 Síntese do óxido misto reciclado.....	53
3.3.2 Caracterização do óxido misto reciclado	53
3.3.3 Aplicação do $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@/\text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ como catalisador no processo foto Fenton	54
3.3.4 Aplicação do $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@/\text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ como pseudocapacitor eletroquímico.....	55
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 AMOSTRAS DA LAMA ABRASIVA DE INDÚSTRIA DE MÁRMORE E GRANITO	57
4.1.1 Caracterização das amostras GRA, GRR e GRM.....	57
4.1. 2 Aplicação de GRA, GRR e GRM como catalisadores na descoloração do corante AM	63
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CÁTODO DA BATERIA DE ÍON-LI	69

4.3. ÓXIDO MISTO RECICLADO	70
4.3.1. Caracterização do material precursor do óxido misto reciclado	70
4.3.2 Caracterização do óxido misto reciclado	71
4.3.3 Aplicação do óxido misto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ como catalisador no processo Fenton e foto Fenton	76
4.3.4 Análises por DRX, FTIR e ICP-OES do óxido misto e da solução após o processo foto Fenton	80
4.3.5 Aplicação do óxido misto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ como pseudocapacitor eletroquímico	83
CONCLUSÃO	89
REFERÊNCIAS	91
ANEXO A: PUBLICAÇÃO DO ARTIGO CIENTÍFICO 1	98

1. INTRODUÇÃO

A destinação final dos resíduos sólidos é uma das principais preocupações ambientais globais. A reciclagem tem sido incentivada para reduzir os impactos ambientais associados ao consumo de matérias-primas e à geração de resíduos (NAYAK, SATAPATHY e MANTRY, 2022; MA *et al.*, 2021).

A extração e utilização de rochas ornamentais naturais, como mármore e granito, estão em pleno crescimento nos países em desenvolvimento, o que tem levado à geração de uma enorme quantidade de resíduos (NAYAK, SATAPATHY e MANTRY, 2022). Uma parcela considerável de resíduos inertes, representando cerca de 58% do volume total produzido tanto nas minas quanto nas fábricas, surge durante a extração dos blocos e nas etapas subsequentes de corte, dimensionamento e polimento (EREN SARICI e OZDEMIR, 2018). Para a produção de rochas ornamentais, os blocos, após extração da jazida, passam por várias etapas de beneficiamento, que geram resíduo. Nesse setor, destaca-se o beneficiamento primário, no qual é feita a serragem dos blocos. A serragem pode ser realizada com fio diamantado ou através de lâminas de teares com o auxílio de uma lama abrasiva composta de água, granalha de ferro e calcário ou carbureto de cálcio. O uso de calcário ou carbureto de cálcio têm o objetivo de lubrificar e evitar a oxidação dos metais presentes na rocha (AGUIAR *et al.*, 2016; NAYAK, SATAPATHY e MANTRY, 2022). A lama abrasiva utilizada na serragem do bloco contém uma grande quantidade de Fe. Neves e colaboradores (2012) verificaram que no processamento de rochas silicáticas o teor médio de sílica em torno dos 60% e 11% de Fe_2O_3 (NEVES *et al.*, 2012).

Outra preocupação com o destino final dos resíduos são os lixos eletrônicos. O uso de dispositivos eletrônicos vem aumentando com o crescimento da população e como resultado ao fenômeno da globalização (ALMEIDA *et al.*, 2019; LEAL *et al.*, 2022). Tais dispositivos utilizam baterias e pilhas para geração de energia. As baterias de íon-Li (LIBs) são utilizadas em câmeras digitais, celulares, *notebooks* e em diversos produtos eletrônicos (ALMEIDA *et al.*, 2019; LEAL *et al.*, 2022). Essas baterias possuem uma grande quantidade de cobalto em seu cátodo. As remessas de *smartphones* em todo o mundo chegou em 1,22 bilhões de unidades em 2024 e em aproximadamente 174 milhões de unidades de *notebooks* em 2024 (STATISTA, 2024). A preocupação, do ponto de vista ambiental, está após o tempo de vida útil dessas

baterias. As baterias exauridas geram uma grande quantidade de resíduo sólido tóxico devido a grande quantidade de metais contidos nelas (ALMEIDA *et al.*, 2019). O descarte inadequado de resíduos industriais e eletrônicos pode resultar na liberação de metais potencialmente tóxicos no ambiente, que entram na cadeia alimentar e se acumulam no organismo humano por bioacumulação e biomagnificação. Esses metais não são facilmente metabolizados, acumulando-se principalmente em fígado, rins, ossos e sistema nervoso. A exposição crônica pode causar efeitos neurotóxicos, danos renais e hepáticos, alterações cardiovasculares e estresse oxidativo. Dessa forma, o gerenciamento inadequado desses resíduos representa um risco significativo à saúde humana e ao meio ambiente. (LEAL *et al.*, 2022; CHAGNES e POSPIECH, 2013).

Nesse contexto, as pesquisas devem buscar alternativas para inserir os resíduos no ciclo produtivo de novos materiais para que a economia do setor se torne sustentável e passe de linear para circular (SILLANPÄÄ *et al.*, 2019; VIDAL *et al.*, 2014). Com esse intuito, a utilização do resíduo de mármore e granito juntamente com a reciclagem de baterias para formação de novos materiais se tornam alternativas de reciclagem que contribuem para tornar o processo de extração e beneficiamento das rochas ornamentais, bem como, a utilização de baterias exauridas, mais sustentável. O óxido misto reciclado através do resíduo de mármore e granito e dos resíduos das baterias de íon-Li pode ser utilizado como fotocatalisador na degradação de poluentes e como pseudocapacitor.

1.2 RESÍDUOS SÓLIDOS

1.2.1 Problemática

A gestão de resíduos sólidos (RS) é um dos maiores desafios ambientais do século XXI. Atualmente, o mundo gera aproximadamente 2,1 bilhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos por ano. Esse volume está projetado para aumentar significativamente, atingindo cerca de 3,8 bilhões de toneladas até 2050, caso não haja mudanças substanciais nas práticas de gestão de resíduos (ALZAMORA *et al.*, 2022; SHARMA *et al.*, 2021). O problema é geralmente mais intensificado nos países em desenvolvimento, devido à cultura ambiental menos avançada, à escassez de recursos econômicos e ao quadro jurídico e institucional mais frágil (ALZAMORA *et al.*, 2022). Para os países desenvolvidos, a gestão de resíduos sólidos também é um

desafio, abordado através da implementação de vários regulamentos, normas e políticas com uma restritividade cada vez maior (ALZAMORA *et al.*, 2022).

Segundo a norma da ABNT NBR 10.004/2004, os resíduos sólidos são definidos como:

“Resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível”. (ABNT, 2004).

Em 02 de agosto de 2010 foi sancionada a Lei nº 12.305/2010 da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), trazendo um avanço significativo na política ambiental brasileira. A PNRS tem como principal meta a prevenção e redução da geração de resíduos, promovendo um consumo mais sustentável e incentivando a reciclagem e reutilização dos materiais. Seu enfoque abrange um conjunto integrado de ações e estratégias destinadas a recolher e encaminhar resíduos como pneus, agrotóxicos, pilhas e baterias de volta às empresas geradoras através do mecanismo de logística reversa. Isso visa garantir uma destinação ambientalmente responsável, e possibilitar a reintegração desses materiais na cadeia produtiva, contribuindo para uma gestão mais eficiente dos recursos naturais (BRASIL, 2010).

Para atingir um desenvolvimento econômico que concilie prosperidade com sustentabilidade, é preciso sair de uma economia baseada na escassez, de curto prazo e com foco no processo, para uma economia baseada no valor, de longo prazo e com visão sistêmica. Um dos caminhos para o enfrentamento desse problema é por meio de um modelo econômico circular, que associa o crescimento econômico a um ciclo de desenvolvimento positivo contínuo, que preserva e aprimora o capital natural, otimiza a produção de recursos e minimiza riscos sistêmicos, com a administração de estoques finitos e fluxos renováveis (MOURA *et al.*, 2025; CNI, 2018).

Nesse contexto, as problemáticas dos resíduos sólidos e dos resíduos gerados da indústria de mármore e granito e das baterias de íon lítio são abordadas nesse trabalho. Os resíduos da indústria de mármore e granito enquadram-se como não perigosos e inertes (classe II B) (FIGUEIREDO *et al.*, 2020). A Associação Brasileira

de Normas Técnicas (ABNT) classifica as pilhas e baterias como resíduos sólidos perigosos (classe I) e não devem ser descartadas de maneira inapropriada no meio ambiente. A diferença na classificação decorre principalmente da composição química, reatividade e potencial de risco ambiental de cada resíduo. Os resíduos da indústria de mármore e granito são constituídos majoritariamente por minerais estáveis, com baixa solubilidade e reduzido potencial de lixiviação. Em contraste, pilhas e baterias contêm metais potencialmente tóxicos e eletrólitos reativos, com elevado risco de lixiviação e contaminação ambiental.

1.2.2 Lama abrasiva da indústria de mármore e granito

No Brasil, a atividade industrial de extração e beneficiamento de rochas ornamentais, tais como: granito, mármore, gnaiss, ardósia, entre outras, tem contribuído para a economia nacional, gerando riquezas e desenvolvimento social. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais (ABIROCHAS), de janeiro à abril de 2025, o Brasil exportou aproximadamente US\$ 459,1 milhões em rochas ornamentais e de revestimento, totalizando cerca de 665 mil toneladas (ABIROCHAS, 2025). O Espírito Santo (US\$ 290,4 milhões), Minas Gerais (US\$ 30,2 milhões), Ceará (US\$ 19,5 milhões), Bahia (US\$ 4,4 milhões) e Rio Grande do Norte (US\$ 3,1 milhões) representam os cinco principais estados exportadores de rochas ornamentais. O Espírito Santo participou, portanto, com 82% dessas exportações (ABIROCHAS, 2025).

Com os elevados índices de produção de rochas ornamentais no Brasil e no mundo, vem aumentando também os resíduos gerados no processo, que podem causar consequências negativas à segurança do meio ambiente e à saúde das pessoas. A produção mundial de granito está estimada entre 309 e 349 milhões de m² por ano, dos quais aproximadamente 20-30% se tornam resíduos (LOPES *et al.*, 2021). No Brasil, em 2020, foram gerados mais de 0,8 milhões de toneladas de resíduos de granito (ABIROCHAS, 2023).

O setor de mineração e beneficiamento de rochas ornamentais no Brasil tem como principais atividades a extração e o processamento dessas rochas (MOURA *et al.*, 2024). O beneficiamento primário é a principal etapa, que inclui, entre outros processos, a serragem de blocos para a obtenção de chapas (placas) semiacabadas. Esse corte é realizado com o uso de teares, que podem ser equipados com lâminas

de aço convencionais ou fios diamantados. Nos teares convencionais, utiliza-se uma polpa composta por granalha de aço, cal e água, também conhecida como “lama abrasiva” (CALMON e SILVA, 2022) ou Lama de Beneficiamento de Rochas Ornamentais – LBRO (IEMA, 2022). Essa polpa é descartada após o desgaste, gerando um resíduo de granulação fina composto por pó de rocha e pelos insumos usados no beneficiamento. A Instrução Normativa nº 11/2016 do Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Espírito Santo – IEMA (IEMA, 2022) determina a forma de armazenamento dos resíduos gerados pelo descarte da LBRO e, atualmente, a grande maioria das empresas vem seguindo suas premissas. Os depósitos gerados são bastante expressivos e estocam materiais com potencial valor econômico, visto que vários estudos voltados para o seu aproveitamento demonstram que é possível sua utilização como matéria-prima em diversos setores industriais (DE AZEVEDO *et al.*, 2019). Uma das dificuldades de aplicação deste resíduo como matéria-prima nobre se deve à sua heterogeneidade composicional, diretamente relacionada às características intrínsecas das rochas processadas e dos insumos utilizados em seu beneficiamento (NEVES *et al.*, 2012). Depois da serragem dos blocos, as placas brutas são levadas para as politrizes. Materiais abrasivos e água são usados no polimento. As rochas ornamentais são tratadas predominantemente com resinas poliéster insaturadas e, em menor escala, resinas epóxi, devido à sua baixa viscosidade, boa penetração nos poros e transparência. Ocasionalmente, soluções ácidas são usadas para limpeza e corantes são aplicados para realçar ou conferir uma cor específica à chapa. Após o polimento, as chapas são recortadas para obter a forma e as dimensões desejadas no emprego final. O resíduo dessas duas etapas formado por água, materiais abrasivos, pó de rocha e, eventualmente, resina, corante e soluções ácidas é levado para tanque de decantação, onde a água recuperada é reintroduzida no processo e a pasta semissólida é misturada aos resíduos da etapa de serragem (MOURA *et al.*, 2024). Considerando-se a densidade média de 2.600 kg.m^{-3} para as rochas de composição silicática, são gerados cerca de 5.300 a 16.200 kg de pó de rocha a cada bloco serrado (NEVES *et al.*, 2012).

Resíduos de granito têm sido utilizados na produção de compósitos cerâmicos (ACCHAR *et al.*, 2016; XAVIER *et al.*, 2019); concretos (GHORBANI *et al.*, 2018; SHARMA *et al.*, 2017), argamassas (DE AZEVEDO *et al.*, 2019; RAMOS *et al.*, 2013), cimento (LI *et al.*, 2013; MEDINA *et al.*, 2017) e como pigmento inerte em tintas de

construção (LOPES *et al.* 2019). Poucos estudos exploram a valorização catalítica/fotocatalítica da fração férrica da LBRO.

Neves e colaboradores caracterizaram a LBRO recuperada a partir do processamento de rochas silicáticas e verificaram que possuem teor médio de sílica em torno dos 60% e 11% de Fe_2O_3 (NEVES *et al.*, 2012).

O resíduo de ferro proveniente da serragem dos blocos de granito apresenta alta atividade e grande potencial para o tratamento de efluentes por meio do sistema redox ($\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$). Os estudos demonstram que a associação entre o ferro metálico e a magnetita confere uma alta atividade ao sistema devido à formação de Fe^{2+} na superfície do compósito, tornando-o um material para potencial aplicação para o tratamento de efluentes aquosos (SOUZA, OLIVEIRA e LAGO, 2010).

1.2.3 Bateria de íon-Li

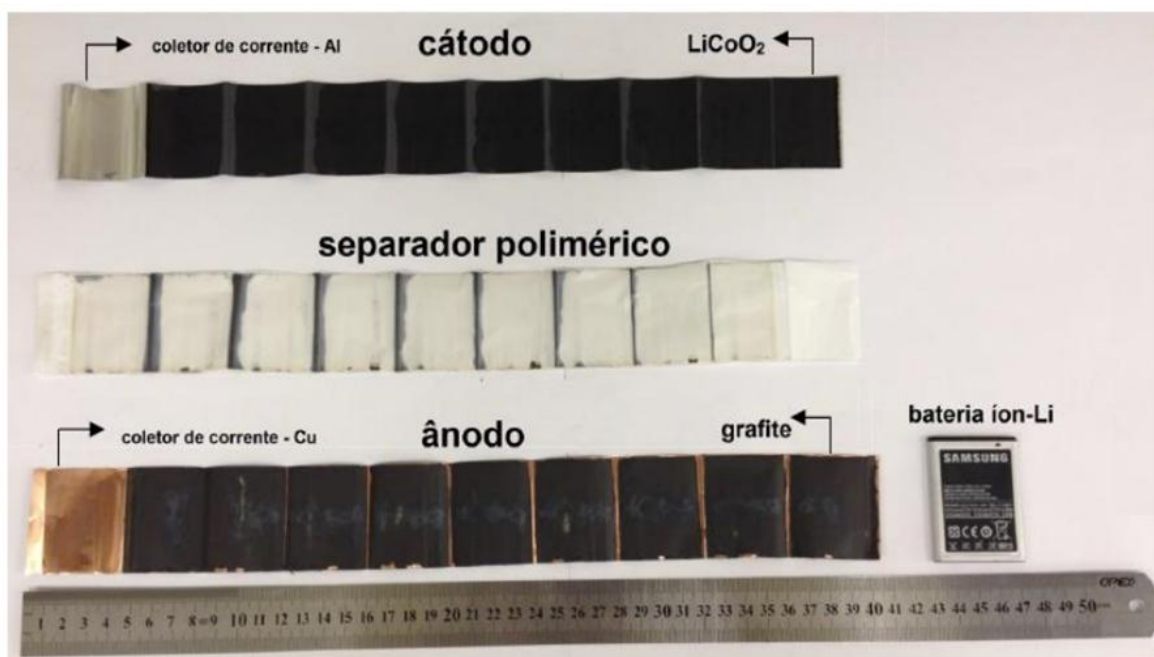
As baterias de íon-lítio são bastante populares, sendo utilizadas em computadores pessoais, telefones celulares, equipamentos eletrônicos portáteis, câmeras de vídeo, entre outros. São recarregáveis e com maior capacidade de armazenamento de energia, atualmente existentes no mercado. Em termos comparativos, uma bateria de íon-lítio pode armazenar 150 watts-hora de eletricidade em 1 kg de bateria. Um pacote de bateria de Ni-MH (níquel-hidreto metálico) consegue armazenar de 50 a 70 watts-hora. Uma bateria de chumbo-ácido tem a capacidade de armazenar apenas 25 watt-hora por quilo (BEARD, 2019). São muito mais leves do que outros tipos de baterias recarregáveis do mesmo tamanho, não é preciso descarregá-las totalmente antes da recarga (efeito memória) e conseguem suportar centenas de ciclos de carga/descarga. Apresentam algumas desvantagens, como: são extremamente sensíveis a temperaturas altas promovendo sua decomposição e pode ocorrer falhas, como incêndios (ALMEIDA *et al.*, 2023; FREITAS *et al.*, 2011).

As baterias de íon-Lítio são formadas por células que empregam compostos de intercalação e desintercalação de lítio nos eletrodos positivo e negativo. O cátodo é composto por um óxido misto (LiCoO_2), podendo conter também LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ e LiFePO_4 . O emprego de diferentes composições do material ativo do cátodo tem sido realizado para atender as exigências da demanda de cada mercado. Na busca por melhorar o desempenho e diminuir o custo de produção das baterias, outros metais, como Al, Cu, Mn, Ni e Fe são empregados na substituição do

cobalto, que possui um alto valor de mercado (AL-THYABAT et al., 2013; COBALT NEWS 16/4, 2016; LINDEN; REDDY, 2002; NATARAJAN; BAJAJ, 2016). Segundo a London Metal Exchange (LME), o cobalto chegou a custar US\$ 33.922 dólares por tonelada em março de 2023, enquanto Ni (US\$ 15.275,00), Cu (US\$ 9.653,00), Mn (US\$ 1659,00) e Al (US\$ 2.470,00) são mais baratos (LME, 2025). O material do cátodo é fixado ao coletor de corrente de alumínio (folha de Al). No anodo, o lítio encontra-se intercalado na estrutura do grafite, formando o composto LiC_y ($0 < y < 6$). O grafite é o material mais usado por causa da estrutura lamelar, é capaz de intercalar reversivelmente os íons lítio entre suas camadas de carbono sem alterar significativamente sua estrutura. Este material é fixado ao coletor de corrente que é uma folha de cobre (BEARD, 2019). A distância entre os dois polos é muito pequena, normalmente cerca de 50 micrômetros (0,05 mm). Para evitar o contato, eles são separados por uma folha de material polimérico, como poliamida ou polipropileno (BEARD, 2019).

Pode-se observar os principais componentes com maior clareza, conforme representado na Figura 1 (BARBIERI, 2014).

Figura 1: Principais componentes de uma bateria de íon-Li



Fonte: BARBIERI, 2014.

Durante o processo de descarga, os íons lítio migram desde o interior do material

que compõe o ânodo até o cátodo e os elétrons movem-se através do circuito externo, durante a descarga da bateria a reação que ocorre no ânodo é a desintercalação de íons lítio para e liberação de elétrons manter a eletroneutralidade do material, como mostrado na Reação 1 abaixo (FREITAS *et al.*, 2011)



No cátodo, ocorre a intercalação de íons lítio em sua estrutura:



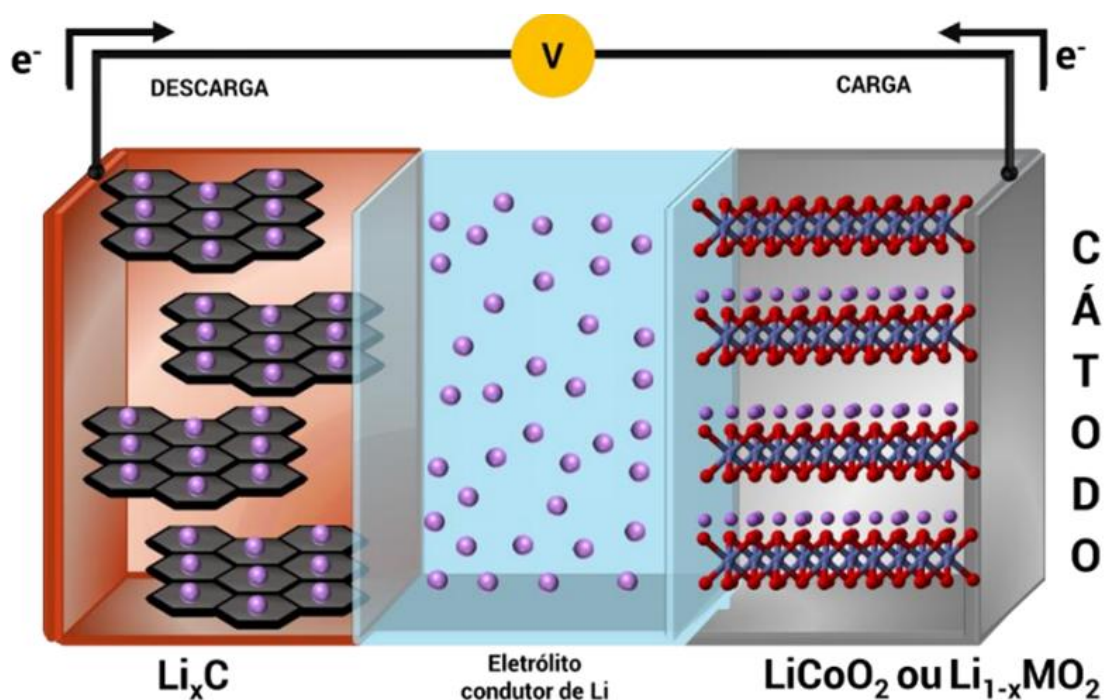
Conseqüentemente, a reação global de descarga é:



Sendo que um par de eletrodos fornece um potencial de circuito aberto no intervalo de 3,0 V a 3,5 V, a temperatura ambiente (FREITAS *et al.*, 2011).

A representação deste processo está apresentada na ilustração da Figura 2.

Figura 2: Esquema do processo eletroquímico de uma célula de bateria de íon-Li



Fonte: ALMEIDA, 2023.

O grande crescimento da produção e do consumo de pilhas e baterias produz impactos ambientais preocupantes. Segundo dados do governo federal, em novembro de 2024, o Brasil registrou mais de 263 milhões de linhas ativas na telefonia móvel (GOV, 2024). Estima-se que a geração de resíduos de baterias usadas chegará de 200 a 500 t/ano, com teores de cobalto entre 5 e 20% m/m, bem como de 2 a 7% m/m de lítio. Segundo Zilda Veloso, gerente de Resíduos Perigosos do Ministério do Meio Ambiente (MMA), no ano de 2010, foram recolhidas cerca de oito milhões de pilhas e baterias no Brasil e recicladas cerca de 8 mil (MMA, 2023).

Com o aumento do consumo de pilhas e baterias e, conseqüentemente, o crescimento de sua produção trazem consigo impactos ambientais e econômicos preocupantes. As baterias íon-Li apresentam uma vida útil de 1 a 3 anos, com isso, para os próximos anos, tem-se o aumento da sua participação no chamado lixo eletrônico ou e-lixo (*e-waste*).

Segundo dados da UNU (UNIVERSIDADE DAS NAÇÕES UNIDAS), um recorde de 53,6 milhões de toneladas de resíduos eletrônicos foi gerado em todo o mundo em 2019, o que representa um aumento de 21% em apenas cinco anos. O estudo prevê que o lixo eletrônico global (produtos descartados com uma bateria ou plugue elétrico) chegará a 74 milhões até 2030. Isso faz com que o e-lixo seja o fluxo de resíduos domésticos que mais cresce no mundo, devido ao grande consumo de equipamentos elétricos e eletrônicos, ciclos de vida curtos e poucas opções de reparo. Apenas 17,4% dos resíduos eletrônicos em 2019 foram coletados e reciclados. Isso significa que o ouro, a prata, o cobre, platina e outros materiais recuperáveis de alto valor avaliados em US\$ 57 bilhões - uma soma maior que o Produto Interno Bruto da maioria dos países - foram largamente despejados ou queimados em vez de serem coletados para tratamento e reutilização (UNU, 2024).

Diante desses contextos, é fundamental para sociedade que pesquisas científicas e tecnológicas sejam desenvolvidas para implementação de um sistema de coleta, descarte e reciclagem de pilhas e baterias.

1.3 ÓXIDOS SEMICONDUTORES

Óxidos metálicos formam uma classe bem conhecida de semicondutores, notáveis por suas várias aplicações na ciência e tecnologia. Esses óxidos são amplamente utilizados como catalisadores, sensores eletroquímicos, dispositivos de

armazenamento de energia, dispositivos ópticos e adsorventes, graças às suas propriedades de superfície, facilidade de produção, excelente estabilidade química, baixo custo e abundância na natureza (LIU *et al.*, 2021; KANAKKILLAM *et al.*, 2020).

Os semicondutores se diferenciam dos isolantes e condutores pelo valor da energia de banda (*band-gap* - E_g). O *band-gap* é a diferença de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Nos isolantes, a grande energia de banda impede o movimento dos elétrons da BV para a BC. Nos condutores, há uma sobreposição entre a BV e a BC, facilitando o movimento dos elétrons. Os semicondutores possuem uma energia de *band-gap* intermediário, permitindo algum grau de excitação (ALULEMA-PULLUPAXI, P. *et al.*, 2021). Os valores típicos da energia do *band-gap* em semicondutores ficam entre 0,1 e 4 eV; quanto maior o *band-gap*, menos provável será a transferência de um elétron da BV para a BC. A banda de absorção está inversamente ligada ao *band-gap*, o que determina a atividade fotocatalítica em comprimentos de onda de luz UV ou visível (ALULEMA-PULLUPAXI, P. *et al.*, 2021).

O *band-gap* é um parâmetro importante, pois ele influencia a faixa espectral absorvida e, em conjunto com as posições de banda e a dinâmica e^-/h^+ , condiciona a eficiência fotocatalítica e_{BC}^-/h_{BV}^+ . Essa atividade fotocatalítica de um semicondutor será melhor explicada na seção 1.6.2.

Os óxidos semicondutores apresentam vantagens práticas significativas em relação aos materiais condutores, especialmente pela possibilidade de controle do fluxo de cargas elétricas. Diferentemente dos condutores metálicos, que possuem bandas de valência e condução sobrepostas ou separadas por um gap energético desprezível, conduzindo eletricidade de forma contínua em condições normais, os semicondutores possuem um *band gap* intermediário, que permite a modulação de sua condutividade. Na prática, isso significa que os semicondutores podem alternar entre comportamentos isolante e condutor mediante estímulos externos, como variação de temperatura, aplicação de potencial elétrico, incidência de radiação ou dopagem com impurezas. Essa característica possibilita o uso desses materiais como interruptores eletrônicos controláveis, fundamento do funcionamento de transistores, dispositivos lógicos e circuitos integrados. Essa capacidade de “ligar” e “desligar” a condução elétrica, inexistente em materiais condutores convencionais, foi determinante para o desenvolvimento da microeletrônica moderna e para a revolução tecnológica associada aos sistemas computacionais (CALLISTER e RETHWISCH,

2018).

1.3.1 Óxidos de ferro

Os óxidos de Fe chamam bastante atenção, pois possuem intervalos de bandas adequados para absorção de luz visível. A hematita (Fe_2O_3) é um dos promissores fotocatalisadores devido ao seu *band-gap* estreito (2,1 eV) (KAY, CESAR, GRÄTZEL, 2006; KIM, *et al.*, 2013).

Zheng *et al.* (2015) sintetizaram nanopartículas de Fe_2O_3 e as utilizaram como fotocatalisadores na degradação de corantes orgânicos tóxicos, como vermelho congo, vermelho eosina e azul de metileno. No estudo, 0,2 g do material foram suspensos em 200 mL de soluções aquosas dos corantes (10 mg L^{-1}). As soluções foram agitadas por 1 h no escuro para garantir o equilíbrio adsorção-dessorção. Posteriormente, as soluções foram expostas à irradiação de luz visível (lâmpada de xenônio de 800 W) em temperatura ambiente. Os resultados da descoloração após 50 min de reação para os corantes vermelho congo, vermelho eosina e azul de metileno foram iguais a 93%, 63% e 57%, respectivamente, sendo considerados excelentes pelos autores (ZHENG *et al.*, 2015).

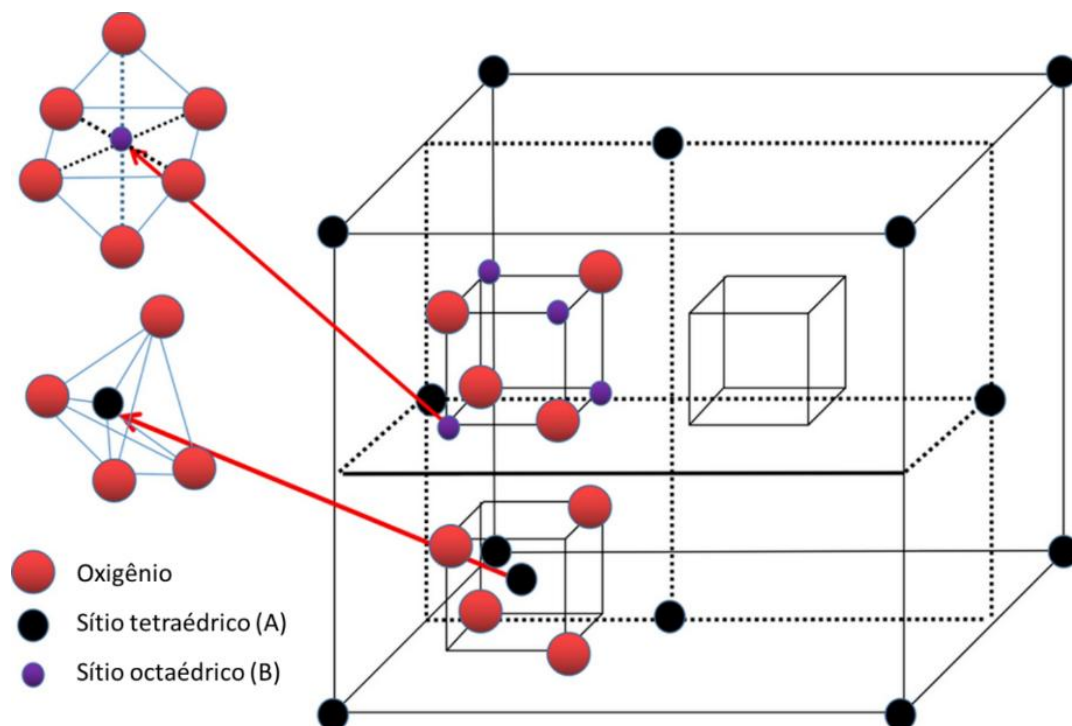
Alburaih *et al.* (2022) também sintetizaram nanopartículas de Fe_2O_3 para aplicação em fotocálise. Nesse trabalho, 10 mg do catalisador foram misturados em 50 mL de solução do corante azul de metileno (5 mg.L^{-1}). A solução foi colocada no escuro sob agitação por 30 min para atingir o equilíbrio adsorção-dessorção. O experimento ocorreu sob exposição à luz solar e, após 1 h, 91,2% do corante foi degradado, provando o potencial desse material na remediação de águas poluídas (ALBURAIH *et al.* 2022).

A rápida recombinação do par fotogerado (e_{BC}^-/h_{BV}^+) e baixa condutividade podem limitar a eficiência da Fe_2O_3 como fotocatalisador (ISMAEL, 2021). Para resolver essas limitações, a atividade fotocatalítica e a estabilidade química dos óxidos à base de Fe podem ser ajustadas por óxido metálico multicomponente (ISMAEL, 2021). As ferritas são uma classe desses materiais e têm sido consideradas candidatas potenciais a fotocatalisadores eficientes devido aos seus estreitos *band-gaps* que absorvem a luz visível (ISMAEL, 2021).

A fórmula estrutural geral de uma ferrita pode ser escrita como MFe_2O_4 , onde M significa o íon metálico divalente como, Fe, Co, Ni, Mn, Mg, e Zn, etc. ou uma combinação desses íons (SOUFI *et al.*, 2021). Dentre as ferritas, destacam-se as com

estrutura cristalina do tipo espinélio, cujo nome é proveniente do mineral espinélio, $MgAl_2O_4$ (SOUFI *et al.*, 2021). A estrutura cristalina do espinélio tem 8 posições com simetria tetraédrica e 16 posições com simetria octaédrica, isto é, os íons de oxigênio circundam os íons metálicos formando tetraédricos e octaédricos (XUE *et al.*, 2016). A distribuição de cada metal depende de sua afinidade para as duas posições. Essa afinidade depende da energia de estabilização, dos raios iônicos da especificação, do tamanho dos interstícios, do método de síntese e das condições empregadas durante o tempo de síntese (KEFENI, TITUS, MAMBA, 2017). O tipo e a distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos têm uma implicação significativa nas propriedades físicas e químicas das nanopartículas de ferrita (KEFENI, TITUS, MAMBA, 2017). Se o íon divalente estiver no sítio tetraédrico e o trivalente no sítio octaédrico a ferrita é dita espinélio normal. Mas, se os íons divalentes estiverem no sítio octaédrico e os trivalentes no sítio tetraédrico e octaédrico, a ferrita é dita como espinélio inversa. Podemos representar as ferritas de espinélio normal e inversa como $(M^{2+})[Fe^{3+}]O_4$ e $(Fe^{3+})[M^{2+}Fe^{3+}]O_4$, respectivamente, onde os íons entre parênteses estão no sítio tetraédrico e os íons entre os colchetes estão no sítio octaédrico (SOUFI *et al.*, 2021). A Figura 3 apresenta a estrutura do espinélio de ferrita.

Figura 3: Estrutura cristalina da ferrita de espinélio com as respectivas posições relativas de cada íon na estrutura espinélio e intervalos tetraédrico e octaédrico



Fonte: Adaptado de YU *et al.*, 2020

A distribuição dos cátions bivalentes e trivalentes em algumas ferritas do tipo espinélio é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1: Distribuição de cátions estrutural em diferentes tipos de ferritas espinélio.

Ferrita do tipo espinélio	Distribuição de cátions		Estrutura espinélio
	Sítios tetraédricos	Sítios octaédricos	
CdFe_2O_4	Cd^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$	Normal
ZnFe_2O_4	Zn^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$	Normal
MgFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Mg}^{2+}$	Inverso
NiFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Ni}^{2+}$	Inverso
CoFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{2+}$	Inverso
CuFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$	Inverso
Fe_3O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	Inverso

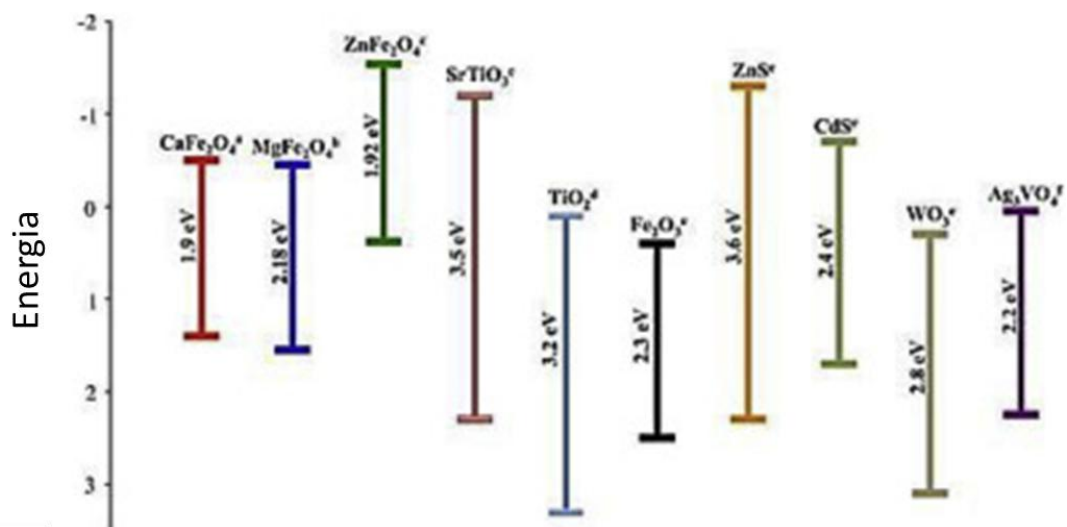
Fonte: Elaboração própria, (2025).

As ferritas e suas potenciais propriedades estruturais, elétricas e magnéticas são materiais promissores para aplicações em amplas vertentes e apresentam multifuncionalidade quanto à sua utilização. Estudos da literatura apresentam aplicações como materiais magnéticos (LI *et al.*, 2010a), como adsorventes para a remoção de metais pesados, corantes e águas residuais, como catalisador e fotocatalisador para remover diferentes poluentes (MOURA *et al.*, 2017; SOUFI *et al.*, 2021) ou como pseudocapacitores (MORAIS *et al.*, 2020). Elas podem ser usadas como agentes de contraste, hipertermia, liberação de medicamentos, sensores/biossensores em aplicações biotecnológicas e médicas, em dispositivos eletrônicos, dispositivos de micro-ondas, proteção de interferência eletromagnética e mídia de gravação (SOUFI *et al.*, 2021; ZAAG, 2021). A superfície da ferrita do tipo espinélio contém principalmente locais octaédricos e a sua atividade catalítica está relacionada com os cátions desse sítio (ZAAG, 2021).

Devido à sua baixa energia de *band-gap*, as ferritas podem absorver luz visível, inclusive a luz sola para gerar pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ e espécies de radicais superóxido (O_2^-), que são responsáveis pela degradação de contaminantes orgânicos como corantes e

antibióticos (ISMAEL, 2021). A Figura 4 mostra as lacunas de bandas de fotocatalisadores ativos de luz UV e visível. Pode-se observar que TiO_2 , ZnS e SrTiO_3 , só são ativos sob irradiação UV devido aos seus amplos *band-gaps*, enquanto ferritas como CaFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , CdS e WO_3 podem utilizar efetivamente a luz visível devido a intervalos de bandas menores. É importante usar semicondutores com *band-gap* estreito para utilizar a energia da luz visível, em vez daqueles com *band-gap* amplo, que são responsáveis pela degradação de contaminantes orgânicos como corantes e antibióticos (ISMAEL, 2021). A Figura 4 mostra as lacunas de bandas de fotocatalisadores ativos de luz UV e visível. Pode-se observar que TiO_2 , ZnS e SrTiO_3 , só são ativos sob irradiação UV devido aos seus amplos *band-gaps*, enquanto ferritas como CaFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , CdS e WO_3 podem utilizar efetivamente a luz visível devido a intervalos de bandas menores. É importante usar semicondutores com *band-gap* estreito para utilizar a energia da luz visível, em vez daqueles com *band-gap* amplo (ISMAEL, 2021).

Figura 4: *band-gap* e a posição da banda de condução (CB) e da banda de valência (VB) das ferritas de espinélio em comparação com outros fotocatalisadores de grande *band-gap*.



Fonte: Adaptado de ISMAEL M, 2021.

A estrutura da ferrita de cobalto pode ser representada pela notação $\text{Fe}^{3+}[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, devido ao fato do íon divalente Co ter preferência pelos sítios octaédricos (JIANG *et al.*, 2016). É um material magnético que possui alta estabilidade química, grande magnetização, dureza mecânica, resistência ao desgaste e isolamento elétrico (ANDERSEN, CHRISTENSEN, 2015; KHAN *et al.*, 2015). Essas propriedades o tornam um material promissor para dispositivos de armazenamento de

alta densidade, sensores, fotocatalisadores semicondutores, ferrofluido, hipertermia, ressonância magnética (RM), separação magnética, fotodetectores, comportamento óptico magnético, elétrico e antibacteriano (SOUFI *et al.*, 2021).

A grande magnetização desses materiais permite uma rápida e eficaz separação de soluções aquosas a partir de um ímã, desta maneira, evita-se a presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} no efluente, sem a necessidade de qualquer tratamento adicional. São também estruturas porosas que possuem sítios eficazes para a remoção de poluentes, em solução aquosa (KHAN *et al.*, 2015; REN *et al.*, 2015). Apresentam um valor de *band-gap* de 1,76 eV (ISMAEL M, 2021).

Vinoshia e Das (2018) fabricaram nanopartículas de ferrita de cobalto por rota de co-precipitação, foram empregadas na degradação foto Fenton do corante azul de metileno. A taxa de degradação foi de quase 99,3% em 75 min (ANNIE VINOSHA; JEROME DAS, 2018; QIU *et al.*, 2016). Kalam *et al.* (2018) prepararam nanopartículas de ferrita de cobalto usando método solvotérmico modificado para a degradação do azul de metileno na presença de H_2O_2 e luz visível. Os resultados mostraram 80% de degradação do azul de metileno em 140 min (KALAM *et al.*, 2018). Moura *et al.* (2017) utilizaram reação foto Fenton heterogêneo para degradação do azul de metileno, usando 30 mg de CoFe_2O_4 como catalisador, em pH 3,0, e 8 mL de H_2O_2 , obtendo a porcentagem de eficiência de degradação igual a 61,5%, 87,3% e 87,7% para Fe_3O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ (reagente comercial) e $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LiBs}$ (reciclada de bateria), respectivamente, após 420 minutos, demonstrando que a dopagem melhorou a eficiência das reações (MOURA *et al.*, 2017).

Souza *et al.* (2021) sintetizaram ferrita de cobalto por um novo e não convencional procedimento de coprecipitação seguido por um tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas, empregando-a na degradação foto Fenton da lignina, obtendo a degradação de 25% do composto após 4 horas de reação. Gerbaldo *et al.* (2022) utilizaram ferrita de cobalto para degradar 86 a 83% de 40 ppm de diclofenaco de sódio em 4 h. Os autores concluíram que o processo fotocatalítico ocorre via mecanismo radical e que houve formação de ácidos de cadeia curta, como ácido oxálico e ácido acético, como subprodutos da fotodegradação do diclofenaco de sódio. A cinética da reação obtida pode ser descrita pelo modelo de primeira ordem com um coeficiente de correlação linear $R^2 > 0,95$ (DE SOUZA *et al.*, 2021; GERBALDO *et al.*, 2022).

1.4 INDÚSTRIA TÊXTIL

1.4.1 Contaminação do ambiente por corantes.

O problema crescente da poluição ambiental está diretamente relacionado ao desenvolvimento socioeconômico, sobretudo a poluição orgânica das águas, que é causada por diversas fontes, como por exemplo, pela indústria têxtil (MA *et al.*, 2021). Apesar de a indústria têxtil ser essencial para a economia do país, com um faturamento de 190 bilhões de reais em 2021 (ABIT, 2021), ela utiliza de uma grande quantidade de água potável em diversas operações de sua cadeia produtiva sendo a principal fonte de descarga de efluentes (KUMAR *et al.*, 2022; SINGH *et al.*, 2021).

O tingimento e acabamento continuam sendo as etapas com maior geração de efluentes na indústria têxtil, responsáveis por cerca de 80% ou mais do volume total de água residual. Em sistemas convencionais, o consumo de água nos processos de tinturaria e acabamento normalmente varia entre 100 e 200 L por kg de tecido, dependendo do tipo de fibra e dos produtos químicos utilizados, e boa parte desse volume se transforma em efluente se não ocorrer reuso interno ou tratamento eficiente (OKAFOR *et al.*, 2021). Em 2021, foram produzidos 2,16 milhões de toneladas de tecido (ABIT, 2021). Estima-se que o volume de efluente gerado em 2021 tenha sido de aproximadamente 108 a 216 milhões de litros. Os efluentes gerados apresentam elevada complexidade química e, dependendo da sua origem, podem apresentar altas vazões, elevadas cargas orgânicas, elevada condutividade elétrica — decorrente da presença de sais e auxiliares de tingimento adicionados ao processo — além de coloração intensa e pH geralmente alcalino. A contaminação associada a esses efluentes ocorre predominantemente na forma solúvel, o que dificulta seu tratamento e potencializa os impactos ambientais (NAGEL *et al.*, 2012). A composição de um efluente em uma indústria de processamento têxtil caracteriza normalmente por apresentar:

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

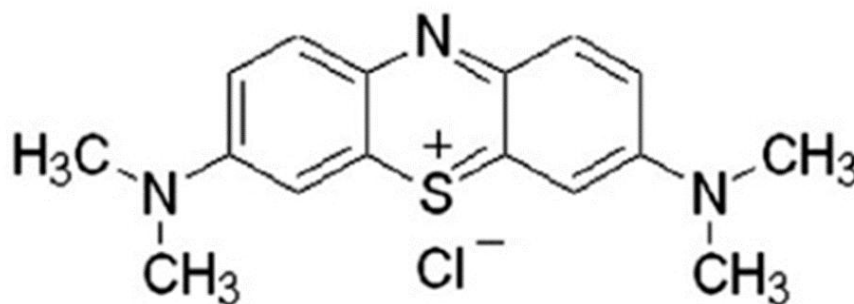
- Altas concentrações de sais e metais.

Os corantes sempre despertaram fascínio na humanidade devido à coloração que conferem aos tecidos. A indústria têxtil utiliza uma variedade de classes de corantes dispersos, reativos, ácidos, básicos, diretos, azóicos e sulfurosos. Os corantes sulfurosos e dispersos são insolúveis em água e, portanto, são mais fáceis de separá-los do efluente. Os corantes reativos, diretos, básicos e ácidos são altamente solúveis em água e sua separação por processos convencionais é dificultada (HASSAN e CARR, 2018).

Durante o processo de tingimento, na indústria têxtil, os corantes se fixam à fibra por meio de ligações químicas (AL-TOHAMY *et al.*, 2022). No entanto, os corantes que não são fixados à fibra acabam sendo descartados na água de lavagem, representando um grande problema ambiental, pois são tóxicos e de difícil remoção pelos tratamentos convencionais de efluentes (AL-TOHAMY *et al.*, 2022). Portanto, é essencial que as atividades industriais estejam em conformidade com as leis e normas ambientais, como a Lei dos Crimes Ambientais (Lei nº 9.605/98) e a resolução CONAMA (nº 430/11), para minimizar os impactos ambientais causados pela utilização de corantes (CONAMA, 2011).

Dentre os corantes altamente utilizados na indústria têxtil, temos o corante azul de metileno (AM), um corante sintético orgânico, básico e catiônico e, de acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), pode ser denominado como 3,7-bis(dimetilamino)-fenotianiza-5-cloro. Ele é aplicado em grande quantidade para tingimento de lã, seda e algodão (OLADOYE *et al.*, 2022). Sua estrutura, disposta na Figura 5, é composta por três anéis aromáticos que constituem um sistema altamente conjugado.

Figura 5: Estrutura molecular do corante azul de metileno.



Fonte: DOMINGUINI *et al.* (2014).

A inalação do AM causa dificuldade respiratória e sua ingestão pode causar vômitos, náuseas, gastrite e diarreia (SINHA *et al.*, 2023). Segundo Harijan *et al.* (2022), uma exposição direta e de longo prazo ao corante AM pode causar alterações dérmicas, queimaduras oculares, cianose, doenças cardiovasculares, entre outras (Harijan *et al.*, 2022).

A toxicidade associada aos efluentes industriais pode estar relacionada com a presença de compostos recalcitrantes (ou refratários), que são compostos que não são biodegradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento. Devido ao efeito de acumulação, podem atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte. Além disso, os efeitos cancerígenos e mutagênicos eventualmente podem ser observados em seres humanos como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar. Esses efluentes também podem modificar o ecossistema dificultando a penetração da radiação solar, diminuindo a transparência da água, a realização do processo de fotossíntese e também a solubilidade dos gases (MANENTI *et al.*, 2014). Sendo assim, para a preservação do ambiente e a conformidade com as Leis ambientais, esses efluentes devem ser tratados antes de serem descartados no meio ambiente.

1.4.2 Tratamento dos efluentes têxteis

A poluição do ciclo global da água com contaminantes orgânicos persistentes continua a ser um dos principais desafios do século XXI (KEFENI, MAMBA, MSAGATI, 2017). A contaminação hídrica compromete a saúde pública, os ecossistemas aquáticos e a economia regional (KEFENI, MAMBA, MSAGATI, 2017). Portanto, existe a necessidade de remover esses poluentes persistentes dos efluentes antes de descarregá-los nos sistemas aquáticos receptores (SOUFI *et al.*, 2021).

Os processos para descoloração das águas de efluentes podem ser classificados genericamente como biológico, físico e químico, representados pela Figura 6.

Figura 6: Classificação dos processos utilizados em tratamento de efluente têxtil.



Fonte: Adaptado de DONADIA, 2011.

Técnicas físicas incluem principalmente sedimentação (LIN *et al.*, 2017), adsorção (MUSTAFA E ASMATULU, 2020), e separação de membrana (YANG *et al.*, 2018). Os métodos de tratamento biológico comumente usados são os sistemas de lodo ativado e biofilme (SGROI *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020c). No entanto, a maioria desses métodos não é capaz de degradar completamente os poluentes nas águas residuais ou geram compostos secundários que não podem ser separados após o tratamento, além de possuir altos custos de investimento e operação, suscetibilidade a formação de lodo e longos ciclos de pré-preparo (MA *et al.*, 2021). Sendo assim, uma tecnologia eficiente de tratamento de água, que envolve a oxidação e a degradação da matéria orgânica são os processos de oxidação avançados (POAs) (MA *et al.*, 2021).

1.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Processos oxidativos avançados (POAs) são tecnologias alternativas emergentes para a remoção eficiente de poluentes orgânicos. Os principais POAs, inclui reações Fenton, oxidação fotocatalítica, reações de oxidação eletroquímica, oxidação sonoquímica, POAs baseados em radicais sulfato (RS-POAs), etc., eles degradam totalmente poluentes orgânicos através da geração de espécies reativas

de oxigênio (EROs), incluindo radicais hidroxilas ($\text{HO}\cdot$), radicais de superóxido ($\text{O}_2\cdot$), e sulfatos (MA *et al.*, 2021). Além disso, os POAs podem ser classificados quanto ao tipo de sistema (homogêneo ou heterogêneo), como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Diferentes POA's utilizados para a remoção de corantes de soluções aquosas.

Homogêneos	Heterogêneos
Ozonização (O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	Oxidação fotocatalítica (UV/TiO_2 , UV/ZnO , UV/CdS)
Oxidação fotocatalítica ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/Cl_2 , UV/Fe^{2+})	Processo Fenton/fotoFenton ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
Processo Fenton/foto Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	Ozonização fotocatalítica ($\text{MnO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$, $\text{C}/\text{O}_3/\text{UV}$)
Irradiação com ultrassom	Oxidação catalítica (MnO_2 , Al_2O_3 , SiO_2)

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

Como um radical livre comum, $\text{OH}\cdot$ tem forte capacidade oxidante, com potencial de oxidação de 2,8 V vs SHE, perdendo apenas para o flúor 2,87 V (MA *et al.*, 2021).

O radical hidroxila no meio reacional é capaz de degradar não seletivamente a maioria dos contaminantes orgânicos e organometálicos até à sua completa mineralização em CO_2 , água, e íons inorgânicos (MA *et al.*, 2021).

A degradação de poluentes orgânicos (RH) via radical $\text{HO}\cdot$ podem ocorrer por mecanismos diferentes como abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica e transferência eletrônica (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

(a) *Abstração de hidrogênio:*

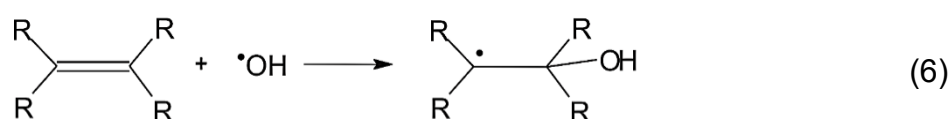
Os radicais $\text{HO}\cdot$ são capazes de abstrair átomos de hidrogênio de poluentes orgânicos formando radicais orgânicos ($\text{R}\cdot$) (Equação 4), onde R geralmente é uma cadeia alifática. Em seguida, ocorre a adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido ($\text{RO}_2\cdot$) (Equação 5). Esses radicais $\text{RO}_2\cdot$ são intermediários que dão origem a uma série de reações em cadeia que podem levar a degradação do poluente até CO_2 , H_2O e sais inorgânicos.





(b) *Adição eletrofílica:*

O resultado da adição eletrofílica de radicais HO• a hidrocarbonetos que possuem ligações π (insaturados ou aromáticos) também resulta na formação de radicais orgânicos (Equação 6), assim como para as reações de abstração de hidrogênio.



(c) *Transferência eletrônica:*

As reações de transferência eletrônica ocorrem quando as reações de abstração de hidrogênio e adição eletrofílica são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (RX, onde X = Cloro) (Equação 7).



A aplicação de diferentes POAs para degradação de poluentes de águas residuais estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3: Condições experimentais e a eficiência de degradação de poluentes de águas residuais pelos POAs.

Método	Contaminante	Catalisador/ Eletrodo	Condições experimentais ideais	Eficiência	Ref.
Oxidação fotocatalítica	Rh B	10% em peso de GO/TiO ₂	Concentração: 20 mg/L, catalisador 1,0 g/L, pH: 4, Tempo: 75 min, Luz (l max): 554 nm	Degradação: 100%	ADLY et al., 2019
Oxidação fotocatalítica	AG-25	10% em peso de GO/TiO ₂	Concentração: 40 mg/L, catalisador 1,0 g/L, pH: 6, Tempo: 3 h, Luz (l max): 642 nm	Degradação: 97%	ADLY et al., 2019
Oxidação Fenton	de Laranja G	Fe ²⁺ , H ₂ O ₂	Concentração: 2,21x10 ⁻⁵ para 1,11x10 ⁻⁴ mol/L, pH: 4, H ₂ O ₂ dosagem: 1x10 ⁻² mol/L, [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺] 286:1, Tempo: 1 h	Descoloração: 94,6%	SUN et al., 2009

Oxidação Sono-Fenton	Vermelho 81	direto	Fe ²⁺ , H ₂ O ₂	Concentração: 50 mg/L, pH: 3, H ₂ O ₂ dosagem: 5,1x10 ⁻³ mol/L, Fe ²⁺ dosagem: 0,2mg/L, Tempo: 75 min, frequência ultrassônica: 120 kHz, 60 W	Descoloração: 99% Mineralização: 66,7%	HARICHANDRAN e PRASAD, 2016
Ozonização	Metileno B (MB)		O ₃	Concentração corante: 400 mg/L, Taxa de fluxo de ozônio-ar: 120 L/h, pH: 12, Tempo: 2 h	Redução COD: 64.96%	TURHAN et al., 2012
Oxidação eletroquímica	Azul reativo 19		Ânodo: 3D-BDD, catodo: Aço inoxidável	Corrente: 0,3 A, Eletrólito: 0,1 mol/L Na ₂ SO ₄ , Tempo: 90 min	Descoloração: 100%	MEI et al., 2019
RS-POAs	Rh B		MnO ₂ , PMS	Concentração de Rh B: 20 mg/L, PMS dosagem: 2 g/L, Tempo: 5 min	Degradação: 100%	LIU et al., 2020d

O uso de peróxido de hidrogênio como oxidante para formação de radicais hidroxilas pode ser **estimulado** através da radiação ultravioleta e/ou da adição de catalisadores, como ferro, conforme mostrado nas Tabelas 2 e 3. Essa reação é conhecida como sistema foto Fenton heterogêneo. A utilização de ferro como catalisador é economicamente viável devido à ampla abundância desse elemento na natureza

1.5.1 Sistema Fenton

Henry John Horstman Fenton relatou pela primeira vez em 1894 um processo de oxidação avançada, em que os radicais hidroxila (HO[•]) são obtidos por reações dos íons ferrosos (Fe²⁺) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Essa reação ficou conhecida como reação de Fenton e é um dos sistemas mais ativos para a oxidação de compostos orgânicos em água; esta reatividade é devida a geração in situ de espécies altamente oxidante (BOKARE, CHOI, 2014). A reação gera radicais hidroxilas através da redução do peróxido de hidrogênio e a oxidação de íons Fe²⁺ a íons Fe³⁺, como mostrado na Equação 8 (RAMOS *et al.*, 2021b)



O HO• reage com o peróxido de hidrogênio para produzir radical hidroperoxila (Equação 9), HOO• que reage com íons Fe³⁺ para produzir O₂ (Equação 10) (RAMOS *et al.*, 2021b):



No entanto, o radical HOO• tem um poder de oxidação menor em comparação com HO•, e, conseqüentemente, é menos reativo em direção a poluentes orgânicos. Além disso, como estas reações são muito mais lentas do que a reação de Fenton há acumulação de Fe³⁺ no meio, fazendo com que haja formação de lama, na forma de Fe(OH)₃ (BOKARE, CHOI, 2014).

O pH para essas reações devem estar numa faixa entre 2,5 e 3,0, em vista que o mesmo exerce uma grande influência na eficiência das reações Fenton, pois pH superior a 3 há formação e precipitação de oxi-hidróxidos férricos Fe(OH)₃ e pH abaixo de 2,5 há excesso de íons H⁺ que podem sequestrar radicais hidroxila (Equação 11), havendo assim uma diminuição na eficiência de gradação (PLIEGO *et al.*, 2015).



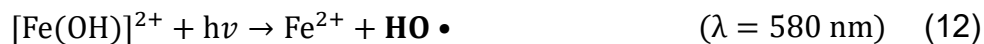
Após o processo, o efluente deve ser neutralizado com uma base para ser despejado ao meio ambiente, gerando quantidades significativas de lama, sendo uma limitação importante do processo devido ao gasto para eliminá-la em aterros sanitários, e também os gastos com reagentes como ácidos e bases (PLIEGO *et al.*, 2015).

Além do valor de pH, as concentrações de H₂O₂ e Fe²⁺ e a razão ([H₂O₂]/[Fe²⁺]) tem um papel significativo com relação a eficiência do processo de Fenton e deve ser otimizado para cada caso específico, uma vez que H₂O₂ e Fe²⁺ em concentrações elevadas podem reagir com •OH prejudicando significativamente a eficiência da reação (PLIEGO *et al.*, 2015).

Outro fator importante é a eliminação do ferro no meio ambiente, cujo padrão de emissão estabelecido pela resolução CONAMA 430/2011 é de 15 mg.L⁻¹ (CONAMA, 2011).

O emprego da radiação UV potencializa o sistema Fenton devido a

fotorredução de complexos de Fe^{3+} , regenerando íons Fe^{2+} e formando radicais $\text{HO}\cdot$ (Equação 12). Também ocorre a fotorredução do H_2O_2 , aumentando a formação de radicais $\text{HO}\cdot$ (Equação 13) (RAMOS *et al.*, 2021b).



O sistema foto Fenton oferece a vantagem de ser utilizado sob radiação solar, o que reduz o custo do processo, sendo que promove também uma completa oxidação da matéria orgânica e garantindo assim um processo mais econômico e ambientalmente vantajoso (PLIEGO *et al.*, 2015).

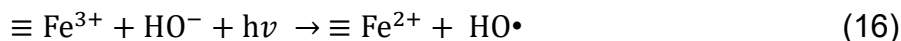
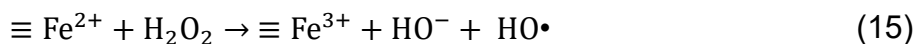
Uma alternativa para substituir a utilização de sais de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ como catalisador homogêneo e evitar a formação de lodo, já que a remoção deste é custoso e requer grandes quantidades de produtos químicos e mão-de-obra, é a utilização de um catalisador sólido a base de ferro, chamado de processo foto Fenton heterogêneo.

1.5.2 Processo Foto Fenton heterogêneo e fotocatalisador

Os processos foto Fenton heterogêneo consistem na utilização de peróxido de hidrogênio em conjunto com um catalisador sólido contendo ferro. A fonte de ferro usado como catalisador para o processo Fenton pode ser uma superfície sólida incluindo óxidos minerais ou partículas de sílica contendo ferro, além do ferro adsorvido em outros compostos como carvão e zeólitas (GENG *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2021a). Como o catalisador utilizado é um sólido, então ele constitui uma fase separada dos reagentes e produtos, sendo assim a reação química ocorre na interface entre as duas fases.

No sistema foto Fenton heterogêneo, os sítios ativos de Fe^{3+} na superfície do catalisador ($\equiv\text{Fe}^{3+}$) podem ser reduzidos para formar sítios ativos de Fe^{2+} ($\equiv\text{Fe}^{2+}$) (Equação 14). Com isso, o $\equiv\text{Fe}^{2+}$ fica disponível para reagir com H_2O_2 e formar mais radicais $\text{HO}\cdot$ (Equação 15). O $\equiv\text{Fe}^{2+}$ também pode ser regenerado facilmente com a presença de luz UV (Equação 16) para dar origem a um novo ciclo de formações de radicais (DIAO *et al.*, 2018).





Além da reação de Fenton também pode ocorrer a fotocatalise heterogênea, que é baseado no uso de semicondutores que apresentam *band-gap*. Quando estes materiais são irradiados com fótons de energia $h\nu$ superiores (ou igual) ao *band-gap* E_g ($h\nu \geq E_g$), pares elétrons e buracos são fotogerados (e_{BC}^-/h_{BV}^+), desencadeando uma série de reações, como mostrado nas Equações de 17 a 28. A formação de radicais hidroxila é intensificada devido à novas reações que ocorrem degradando assim o composto orgânico (PERAMUNE *et al.*, 2022).

Fotoexcitação:



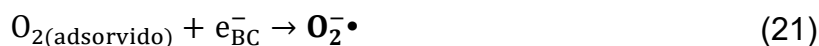
Recombinação do par e^-/h^+ :



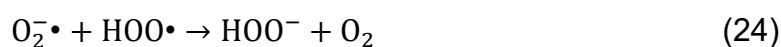
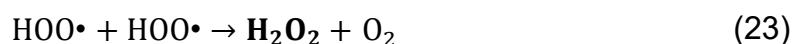
Formação de radicais $\text{HO}\cdot$ via lacunas:



Formação do íon radical superóxido ($\text{O}_2^- \cdot$):

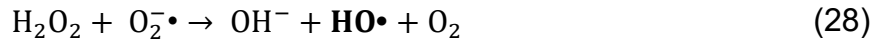


Formação do H_2O_2 :



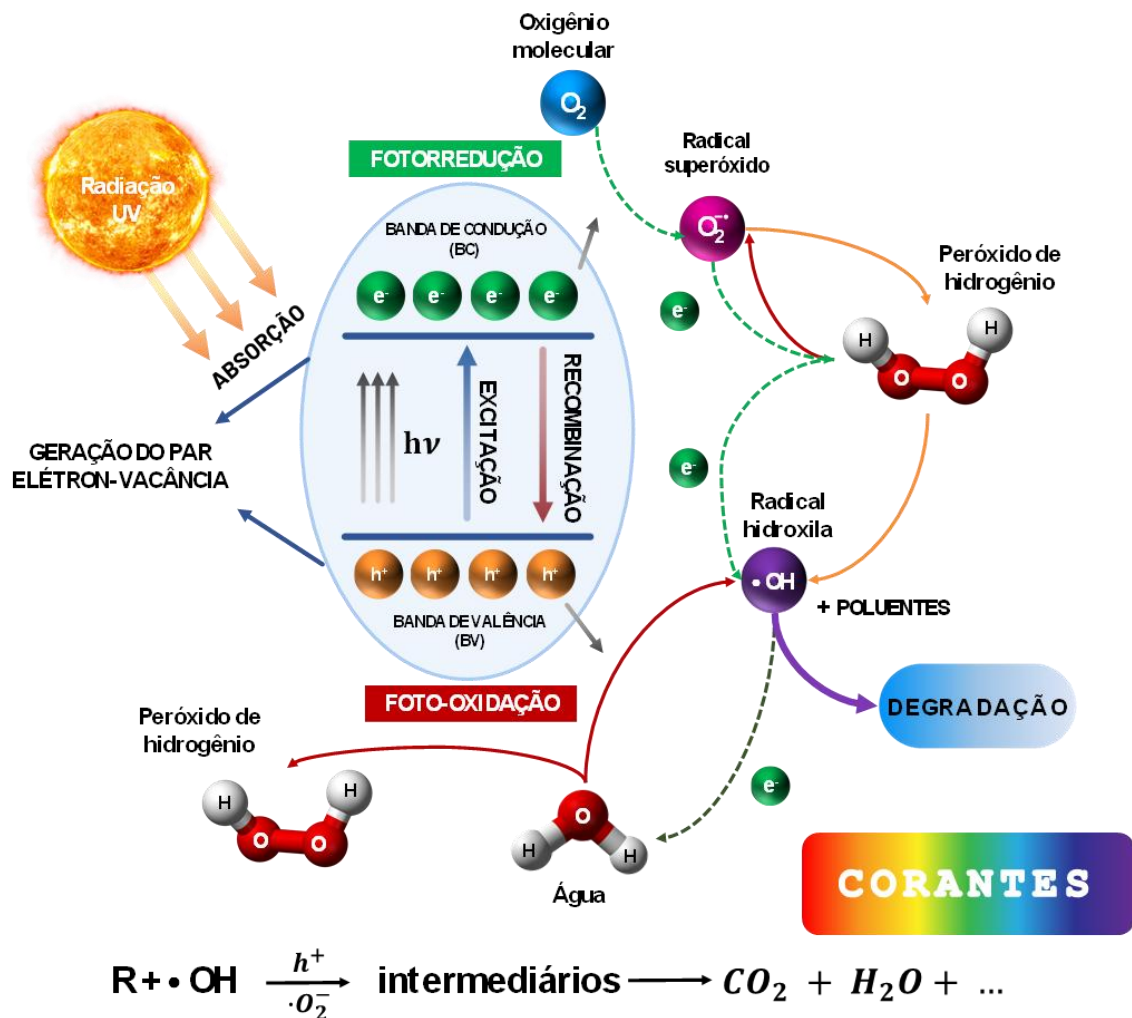


Geração de radicais $\text{HO}\cdot$ via H_2O_2 :



O processo da fotocatalise pode ser visualizado na Figura 7.

Figura 7: Diagrama esquemático ilustrando o princípio da fotocatalise com o uso de um fotocatalisador heterogêneo.



Fonte: Almeida, 2023.

O desenvolvimento desses sistemas heterogêneos pode funcionar a um pH próximo do neutro o que oferece algumas vantagens, como a não necessidade de adição de ácido e base, sem geração de lamas e a possibilidade de reciclagem do

catalisador (PLIEGO *et al.*, 2015).

Desse modo, a utilização de óxidos semicondutores como catalisadores — especialmente ferritas mistas obtidas de resíduos — constitui alternativa promissora para a degradação de corantes. A combinação com diferentes metais na estrutura pode gerar efeitos sinérgicos, o que melhora as propriedades catalíticas. Além disso, devido à interação com campo magnético externo, podem ser recuperadas ao final do processo. Desta maneira, evita-se a presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} no efluente, sem a necessidade de qualquer tratamento adicional.

Nascimento e colaboradores (2021) estudaram a degradação de mistura de compostos utilizados na indústria têxtil, o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), os corantes amarelo ouro RNL-150% e azul reativo BF-5G, utilizando processos oxidativos avançados, como Fenton e foto Fenton, associados a radiações LED e UV-C. O estudo foi conduzido em pH 3,5, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $[\text{Fe}^{2+}]$ de $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Concluiu-se que o processo foto Fenton utilizando radiação LED nas condições apresentadas foi capaz de degradar 99% dos grupos cromóforos em 180 min.

Benassi e colaboradores (2021), avaliaram a degradação do corante azul índigo empregado em indústria têxtil, utilizando os processos Fenton e foto Fenton. A análise foi realizada em meio ácido, com pH 2,8 e a concentração de corante de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. As concentrações de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e de $[\text{Fe}^{2+}]$ empregadas foram de $1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente, a eficiência de remoção da cor foi de 79,76%.

Magnago e colaboradores (2024) sintetizaram o óxido misto ($\text{SiO}_2/\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$) reciclado a partir do anodo de pilhas alcalinas e da fração de silte de rejeitos de mineração e aplicaram na descoloração do corante azul de metileno em reações de fotocatalise obtendo-se eficiência máxima de 96%, após 30 min de reação sob irradiação solar. Essa eficiência se manteve mesmo após quatro ciclos sucessivos de descoloração (MAGNAGO *et al.*, 2024).

Almeida e colaboradores (2025) sintetizaram CoFe_2O_4 reciclado a partir do cátodo da LIB e do rejeito de minério de ferro, exibindo uma eficiência de descoloração do corante azul de metileno de 98,1% em 60 min sob irradiação solar, permanecendo com uma eficiência acima de 92,3% 7 ciclos de reutilização (ALMEIDA *et al.*, 2025).

1.6 PSEUDOCAPACITOR

A crescente demanda energética e a necessidade de fontes limpas têm impulsionado o desenvolvimento de tecnologias avançadas de conversão e armazenamento de energia. Atualmente, os dispositivos utilizados para armazenamento e conversão de energia incluem baterias (CHEN *et al.*, 2020), células de combustível (YUAN *et al.*, 2020), supercapacitores (WANG *et al.*, 2020), entre outros. Dentre esses, os supercapacitores têm atraído considerável atenção devido às suas características excepcionais, que incluem alta densidade de potência, alta densidade de energia, rápida taxa de carga e descarga, além de um ciclo de vida longo (SUN, XU, CHEN, 2021).

Nos supercapacitores, a energia é armazenada por meio da formação de uma camada dupla elétrica, gerada por interações eletrostáticas, sem que haja mudanças químicas nos materiais ativos do sistema. Esses dispositivos são denominados capacitores de camada dupla elétrica (EDLC, do inglês *electric double-layer capacitor*). Durante a descarga, a energia é liberada quando a camada dupla se desfaz. Em alguns casos, além dos efeitos eletrostáticos, ocorrem reações Faradáticas, similares às que acontecem em baterias e células a combustível, gerando pseudocapacitância. Nesse cenário, o dispositivo é classificado como pseudocapacitor (RAZA *et al.*, 2018; SALANNE, 2017). Pseudocapacitores são uma categoria de supercapacitores nos quais o armazenamento de carga é principalmente regulado por reações redox reversíveis (processos Faradáticos), que ocorrem juntamente com a contribuição eletrostática (processo físico).

Atualmente, óxidos de metais de transição, como as ferritas (MFe_2O_4 , onde $M = Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$), têm ganhado cada vez mais atenção como pseudocapacitores (GAO *et al.*, 2020). Entre eles, $CoFe_2O_4$ tem sido extensivamente investigado para aplicações em pseudocapacitores devido à sua economia, armazenamentos abundantes, alta capacidade e estabilidade de ciclo.

Kennaz e colaboradores (2018) relataram que $CoFe_2O_4$ foi sintetizado por métodos hidrotérmicos e de coprecipitação usando diferentes precursores, e revelou uma capacitância específica de 429 F/g a 0,5 A/g (KENNAZ *et al.*, 2018).

Liu e colaboradores (2017) sintetizaram material de eletrodo $CoFe_2O_4$ /grafeno usando lodo de laminação de aço como fonte de ferro, que mostrou excelente desempenho eletroquímico com alta capacidade específica de 166,5 C.g⁻¹ a

$0,5\text{Ag}^{-1}$ (LIU *et al.*, 2017).

Wang e colaboradores (2011) sintetizaram estruturas mesoporosas de Fe_2O_3 com alta área superficial específica. As propriedades eletroquímicas dos eletrodos de Fe_2O_3 foram investigados com um sistema de três eletrodos e por medidas de voltametrias cíclicas e ciclos de carga/descarga galvonostáticas. O material apresentou propriedades pseudocapacitivas promissoras, como alta capacitância ($116,25\text{ F g}^{-1}$) e boa retenção (74,19 % após 1000 ciclos). Os autores citam que o material é adequado para supercapacitores e é promissor para outras aplicações como catálise (WANG *et al.*, 2011). Esses valores são inferiores aos obtidos para CoFe_2O_4 , evidenciando a vantagem da ferrita mista.

Kahimbi e colaboradores (2018) sintetizaram nanopartículas de Fe_2O_3 com alta área superficial e estrutura porosa. Essas características fizeram com que o eletrodo modificado com esse material apresentasse alta capacitância específica de 230 F g^{-1} a uma densidade de corrente de 1 A g^{-1} resultados compatíveis com literatura recente para óxidos de ferro dopados, reforçando a influência da área superficial e porosidade na capacitância e excelente estabilidade de ciclo a longo prazo (aproximadamente 100% de retenção após 10.000 ciclos). Assim como Wang *et al.* (2011), os autores citam outras possíveis aplicações desse material, como catalisador e sensor eletroquímico (KAHIMBI *et al.*, 2018).

2.OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar óxido misto a partir da lama abrasiva (indústria de mármore e granito) e reciclar resíduos eletrônicos (catodo das baterias de íon-Li exauridas) para aplicações como fotocatalisador e pseudocapacitor.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Reciclar o ferro presente na lama abrasiva proveniente da indústria de mármore e granito;
- Caracterizar as amostras da lama abrasiva por raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES);
- Separar a parte magnética da lama abrasiva e avaliar sua aplicação como fotocatalisadores para descoloração do corante azul de metileno;
- Reciclar o cobalto das baterias de íon-Li exauridas;
- Caracterizar as baterias de íon-Li por DRX e ICP OES;
- Sintetizar e caracterizar os óxidos mistos por DRX, MEV, EDX, MET, Raman, Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia UV-Vis e ICP OES;
- Avaliar a aplicação dos óxidos mistos como fotocatalisadores para a remoção do corante azul de metileno sob irradiação UV;
- Avaliar a aplicação dos óxidos mistos como pseudocapacitores.

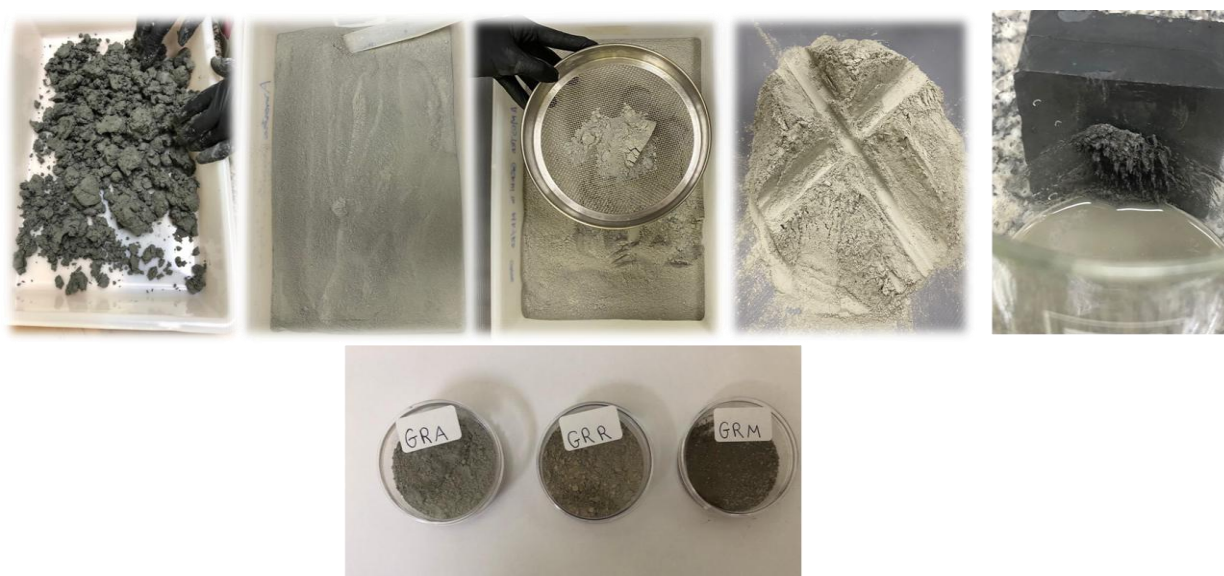
3.METODOLOGIA

3.1 LAMA ABRASIVA

3.1.1 Preparo da amostra da lama abrasiva e separação das frações

A amostra de lama abrasiva de mármore e granito foi fornecida por uma indústria de rochas ornamentais de Castelo, no estado do Espírito Santo, Brasil, coletada segundo a norma ABNT NBR 10004:2004 (ABNT, 2004) para amostragem de resíduos sólidos. A remoção dos fragmentos maiores foi feita utilizando peneira de 2 mm de abertura - ASTM 10 Mesh/Tyler para obtenção de frações mais finas e uniformes (Figura 8). Em seguida, foi realizado o quarteamento e a amostra denominada GRA foi armazenada adequadamente. A partir da amostra GRA foi realizada a separação magnética com o auxílio de um ímã sob agitação, separando a fração magnética, denominada GRM e a fração não magnética denominada GRR. A separação magnética visa concentrar a fração rica em ferro para uso catalítico.

Figura 8: Esquema da metodologia de preparação das amostras GRA, GRR e GRM.



Fonte: Elaboração própria (2025).

3.1.2 Caracterização das amostras GRA, GRM e GRR

As amostras GRA, GRM e GRR foram caracterizadas por difratometria de raios-X usando um difratômetro D8 Discover (Bruker, EUA) com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) e velocidade de varredura de 1° min^{-1} numa faixa de 2θ $10\text{-}90^\circ$ e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio eletrônico de varredura Superscan

SSX-550 (Shimadzu, Japão) com AccV 25,0 kV e sonda 4,0. As análises de espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS) foram conduzidas usando um detector de energia (Bruker, XFlash® Detector 6|10, Billerica, EUA) acoplado ao MEV. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada em equipamento JEOL JEM 1400 (JEOL, Tóquio, Japão) com resolução de 120 kV e um filamento LaB6.

Para a determinação da composição elementar, aproximadamente 0,1 g de amostra foi submetida a um processo de lixiviação ácida utilizando 50,0 mL de uma solução composta por ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO₃) na proporção volumétrica de 1:3 (v/v), respectivamente. O sistema foi mantido sob agitação constante e aquecimento a 80 °C por um período de 2 h, de modo a promover a solubilização dos elementos metálicos presentes na matriz sólida. Análises de brancos foram realizadas.

Após o término da digestão, as suspensões obtidas foram filtradas para remoção de material particulado remanescente, e as soluções resultantes foram devidamente diluídas com água deionizada, conforme necessário, para adequação à faixa linear de resposta do equipamento. A quantificação dos elementos foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), utilizando um espectrômetro modelo Optima 7000 Dual View (PerkinElmer Instruments, EUA).

As análises foram conduzidas no modo de observação axial e radial, conforme apropriado para cada elemento, garantindo maior sensibilidade e confiabilidade analítica. O plasma de argônio foi utilizado como fonte de excitação, promovendo a emissão característica dos elementos presentes na amostra, cujas intensidades foram correlacionadas às respectivas concentrações por meio de curvas de calibração obtidas com padrões multielementares.

Os reagentes químicos empregados neste estudo foram de grau analítico e as soluções foram preparadas com água deionizada.

3.1.3 Descoloração da solução do corante azul de metileno

A solução do corante azul de metileno (AM) foi utilizada para avaliar a eficiência do tratamento proposto. O AM é um corante catiônico, composto por anéis aromáticos e de difícil degradação biológica. A lama abrasiva de mármore e granito foi avaliada como catalisador em três condições distintas: sem nenhum tratamento especial

(GRA); após processo de separação magnética (GRM); e com a fração não magnética (GRR).

Além do uso das amostras como adsorvente, vários experimentos foram realizados para determinar o desempenho dos catalisadores GRA, GRR e GRM na descoloração do corante AM em pH 3,0 e em pH natural, pelos processos Fenton e foto Fenton heterogêneo. Foi utilizada uma solução de AM na concentração $15,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (Neon, Brazil). As soluções foram colocadas em contato com os catalisadores GRA, GRM e GRR e deixadas no escuro por 1 h para avaliar a capacidade de adsorção. O experimento foi realizado em um béquer de 100 mL, nas seguintes condições: (i) sistema I: apenas 50,0 mL de solução de AM; (ii) sistema II: 50,0 mL de solução de AM e 30,0 mg de catalisador; (iii) sistema III: 50,0 mL de solução de AM e H_2O_2 $0,003 \text{ mol L}^{-1}$ e (iv) sistema IV: 50,0 mL de solução de AM, H_2O_2 $0,003 \text{ mol L}^{-1}$ e 30,0 mg de catalisador. Foram preparadas duas seções de experimentos, uma em cabine escura e outra na presença da luz UV, em triplicata. Os processos Fenton (em uma cabine escura) e foto Fenton sob radiação UV em cabine de luz (T&M Instruments; Toronto, ON, CAN) com radiação UV de 20 W (Philips), tiveram início com a adição de peróxido de hidrogênio, após o período de adsorção.

O monitoramento da descoloração do AM foi feito no comprimento de onda característico de 665 nm em um espectrofotômetro UV/Visível modelo DR 5000 (HACH, USA), varredura variando de 200 a 900 nm, nos intervalos de tempo predeterminados (5, 15, 30, 60 min em pH 3,0 e 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 150 min em pH natural).

3.2 BATERIA DE ÍON-LI

3.2.1 Preparação da amostra do cátodo da bateria de íon-Li

A bateria de íons de Li da marca Samsung® (7,4 V, 45 Wh, 5950 mAh) fabricado na China em 2012 com eletrólito de polímero sólido, foi descarregada para eliminar qualquer carga residual. Em seguida, as baterias foram desmontadas manualmente em seus principais componentes: invólucro (plástico metálico), separador polimérico, cátodo e ânodo (Figura 9). O eletrodo contendo o material ativo catódico foi seco em estufa (404/D, Nova Ética, São Paulo, Brasil) a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h para eliminar solventes orgânicos. Posteriormente, o material foi facilmente raspado do coletor de corrente polimérica e moído com almofariz de ágata e pestilo

(Metaquímica, Jaraguá do Sul, Brasil) para homogeneização e redução do tamanho das partículas. Esse pó foi devidamente guardado.

Figura 9: Etapas do pré-tratamento da amostra de bateria de íon-Li polímero para obtenção do pó do material ativo do cátodo.



Fonte: Elaboração própria (2025).

3.2.2 Caracterização do cátodo da bateria de íon-Li

O material ativo do cátodo foi caracterizado por difratometria de raio-X usando um difratômetro D8 Discover (Bruker, EUA) com radiação $K\alpha$ Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) e velocidade de varredura de 1° min^{-1} numa faixa de 2θ entre $10-90^\circ$. Os dados foram coletados usando o software X-ray Data Collector e os componentes presentes nas amostras foram identificados com base no banco de dados PDF do software HighScore Plus.

A análise química por ICP-OES do material ativo do cátodo foi realizada em um espectrômetro Optima 7000 Dual View (Perkin Elmer, EUA) para a determinação de metais. Para essa análise 0,1 g da amostra foi lixiviada em solução ácida de HCl e HNO_3 na proporção de 1:3 respectivamente, sob agitação constante a 80°C por 2 h. As amostras do branco também foram preparadas e em seguida, as soluções foram filtradas e obteve-se a concentração dos metais nas soluções lixiviadas.

3.3 ÓXIDO MISTO RECICLADO

3.3.1 Síntese do óxido misto reciclado

Para a síntese do óxido misto reciclado ($\text{FeCo}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) foram adicionados 20 g da lama abrasiva e 2,5 g do material ativo do cátodo da LIBs em 200 mL de solução de ácido clorídrico 6 mol.L^{-1} (Vetec, Brasil). A mistura foi aquecida a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min sob agitação magnética (Nova Ética, São Paulo, Brasil). Em seguida, 9,5 g de papel (celulose) foram adicionados para criar um meio redutor. A mistura foi colocada sob aquecimento e agitação por mais 30 min. Solução de NaOH (1 mol.L^{-1}) (Neon, Suzano, Brasil) foi adicionada para ajustar o pH para 3. A mistura foi seca em estufa (404/D, Nova Ética, São Paulo, Brasil) a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, obtendo-se o material precursor. O material precursor foi calcinado em mufla (LF 00212, JUNG, Blumenau, Brasil) a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas, de acordo com a análise termogravimétrica, posteriormente, lavado com solução de KCl (1 mol.L^{-1}) (Synth, Diadema, Brasil) e álcool etílico 96% v/v (Quimesp, Guarulhos, Brasil), para remoção de ferro amorfo, e seca em estufa (404/D, Nova Ética, São Paulo, Brasil). Essa amostra foi devidamente armazenada e denominada de óxido misto reciclado ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).

3.3.2 Caracterização do óxido misto reciclado

O material precursor do óxido misto foi caracterizado por análise termogravimétrica (TGA-DTG), utilizando o equipamento SDT Q600 da TA instruments em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL.min^{-1} e rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

O óxido misto reciclado preparado foi caracterizado por difratometria de raios-X usando um difratômetro D8 Discover (Bruker, EUA) com radiação $\text{K}\alpha \text{ Cu}$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) e velocidade de varredura de 1° min^{-1} numa faixa de 2θ entre $10\text{-}90^\circ$. Os dados foram coletados usando o software X-ray Data Collector e os componentes presentes nas amostras foram identificados com base no banco de dados PDF do software HighScore Plus. Realizou-se a caracterização também por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por energia dispersiva de raios X (EDX). As medidas foram feitas usando um microscópio eletrônico de varredura Superscan SSX-

550 (Shimadzu, Japão) com AccV 25,0 kV e sonda 4,0. Para a caracterização utilizando a microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi usado equipamento JEOL JEM 1400. Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas usando um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 400, com acessório de ATR (reflectância total atenuada), resolução de 2 cm^{-1} e número de *scans* igual a 32. Os espectros Raman foram obtidos no equipamento AFM Alpha 300 Witec confocal, com uma fonte laser de Nd:YAG, $\lambda = 532\text{ nm}$ com lente óptica de 50x. A determinação da Energia do *band-gap* para o óxido misto foi avaliada por um espectrofotômetro UV-VIS, marca Shimadzu, modelo UV- 20600, acompanhado por computador com o software UVProbe 2.7 e esfera de integração ISR-20600 Plus.

A análise química por ICP-OES foi realizada em um espectrômetro Optima 7000 Dual View (Perkin Elmer, EUA) para a determinação de metais. Para essa análise 0,1 g de cada amostra foi lixiviada em solução ácida de HCl e HNO₃ na proporção de 1:3 (v/v) respectivamente, sob agitação constante a 80 °C por 2 h. Em seguida, as soluções foram filtradas, analisadas as concentrações dos metais nas soluções lixiviadas e convertido para concentração no óxido. As amostras do branco também foram preparadas.

3.3.3 Aplicação do $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ como catalisador no processo Fenton e foto Fenton

A descoloração do corante azul de metileno (AM) pelos processos Fenton e foto Fenton heterogêneo foram realizados utilizando 50,0 mL de solução de $15,0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($2,3\times 10^{-3}\text{ mol}$) de azul de metileno P.A. (Neon, Brasil) preparada em pH 3,0, peróxido de hidrogênio P.A. $0,0030\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Neon, Brasil) e 30,0 mg do catalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Antes de iniciar os testes as soluções foram deixadas no escuro por 1 hora para o equilíbrio da adsorção. O processo da descoloração do AM foi feito pelo monitoramento da sequência de espectros de absorção do grupo cromóforo da molécula do corante no comprimento de onda característico de 665 nm. As medidas de absorbância foram realizadas em um espectrofotômetro UV/Visível modelo DR 5000 (HACH, USA) após os tempos pré determinados para os sistemas I, II, III e IV em processos Fenton heterogêneo em uma cabine escura e em processos

foto Fenton heterogêneo sob radiação UV em cabine de luz (T&M Instruments; Toronto, ON, CAN) com radiação UV de 20 W (Philips).

- 1) sistema I: Apenas 50,0 mL de solução de AM;
- 2) sistema II: 50,0 mL de solução de AM e 30,0 mg de catalisador;
- 3) sistema III: 50,0 mL de solução de AM e $0,0030 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 ;
- 4) sistema IV: 50,0 mL de solução de AM, $0,0030 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 e 30,0 mg de catalisador.

O óxido misto foi reutilizado em 6 ciclos nas mesmas condições descritas para foto catálise, sistema IV, realizando a leitura após 50 minutos de reação.

Após a reação, a solução foi filtrada, o catalisador (óxido misto) foi seco em estufa à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas e analisado por raios-X e FTIR. A solução do corante azul de metileno após a fotocatálise foi analisada por ICP OES para determinação dos metais Al, Ca, Fe, K, Mg, Si, Co, Cu e Na lixiviados.

3.3.4 Aplicação do $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ como pseudocapacitor eletroquímico

Para avaliação do desempenho eletroquímico do óxido misto foram confeccionados eletrodos compósitos. O compósito foi preparado utilizando 8,622 mg de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ e 1,119 mg de *carbon black* (Boston, USA). Em seguida, a massa foi dispersada com auxílio de radiação ultrassônica por 1 h em uma solução de náfion/etanol (1:5). Foi feita a deposição de 20 μL da dispersão na superfície do eletrodo de carbono vítreo (área geométrica de $0,073 \text{ cm}^2$) por meio de sucessivas etapas. Em seguida, o eletrodo foi seco a 60°C em estufa.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um sistema convencional de três eletrodos; eletrodo compósito como eletrodo de trabalho, platina como contra eletrodo, eletrodo de Hg/HgO/KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrodo de referência e KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito suporte. As análises de voltametria cíclica de varredura potencioestática foram iniciadas no potencial de circuito aberto, OCP vs Hg/HgO, com varredura no sentido anódico até 1,5 V, seguindo para a varredura catódica até -1,5

V. Os testes foram realizados nas velocidades de varredura de 10 mVs^{-1} , 25 mVs^{-1} , 50 mVs^{-1} e 100 mVs^{-1} respectivamente, durante dez voltametrias cíclicas.

O procedimento de carga e descarga galvanostática foi realizado numa corrente constante de $1,7244 \cdot 10^{-4} \text{ A}$, que corresponde a uma densidade de corrente de $0,5 \text{ A.g}^{-1}$. As medidas foram realizadas em um intervalo de potencial de $-1,5 \text{ V}$ a $1,5 \text{ V}$.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab® PGSTAT 302 N, com o *software* NOVA® 1.10.

O procedimento para síntese, caracterização e aplicação do $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ está resumido na Figura 10.

Figura 10: Esquema da síntese da $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.



Fonte: Elaboração própria (2025).

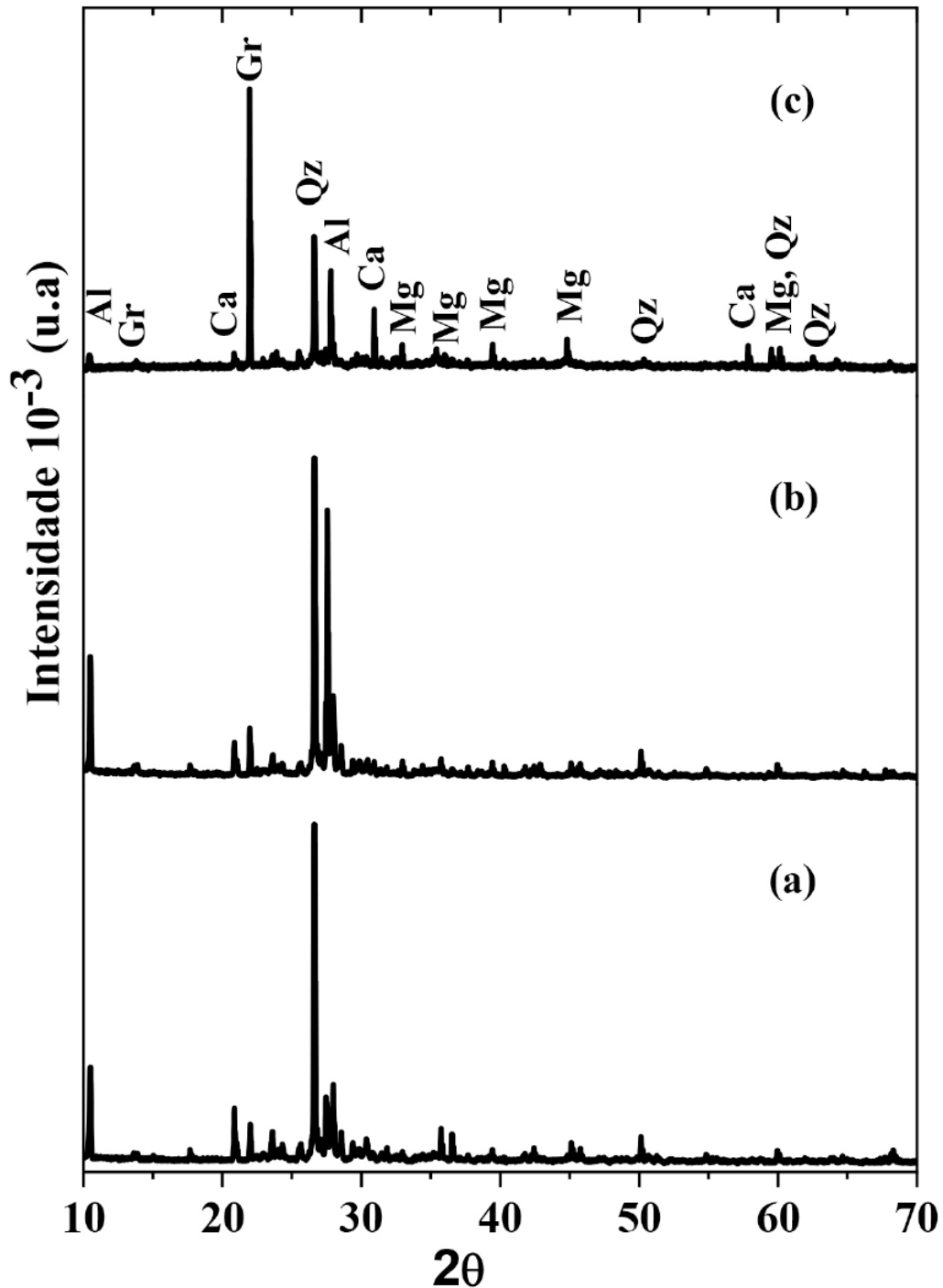
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AMOSTRAS DA LAMA ABRASIVA DE INDÚSTRIA DE MÁRMORE E GRANITO

4.1.1 Caracterização das amostras GRA, GRR e GRM

Os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras de lama abrasiva são apresentados nas Figuras 11a (GRA), 11b (GRM) e 11c (GRR). Os difratogramas foram interpretados com os *softwares* APD (*Automated Powder Diffraction*) da Philips e com as fichas PDF (Powder Diffraction File) do ICDD (*International Center for Diffraction Data*). De acordo com os padrões de DRX, na amostra GRA verificam-se picos de difração característicos da fase cristalina referentes ao quartzo (SiO_2). Também picos característicos da granalha de aço ($\alpha\text{-Fe}$), magnetita (Fe_3O_4), albita ($\text{Na(AlSi}_3\text{O}_8)$), mica (muscovita [$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH},\text{F}_2)$]), calcita (CaCO_3) e, em pequenas quantidades, a presença de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Estes resultados confirmam a presença dos constituintes principais das rochas ornamentais, que são ricas em feldspatos e quartzo.

Figura 11: Difratogramas de raios X (radiação CuK α) das amostras GRA (a), GRR (b) e GRM (c). Gr: granalha; Qz: quartzo; Mg: magnetita; Mi: mica; Al: albita; Ca: calcita; Do: dolomita.



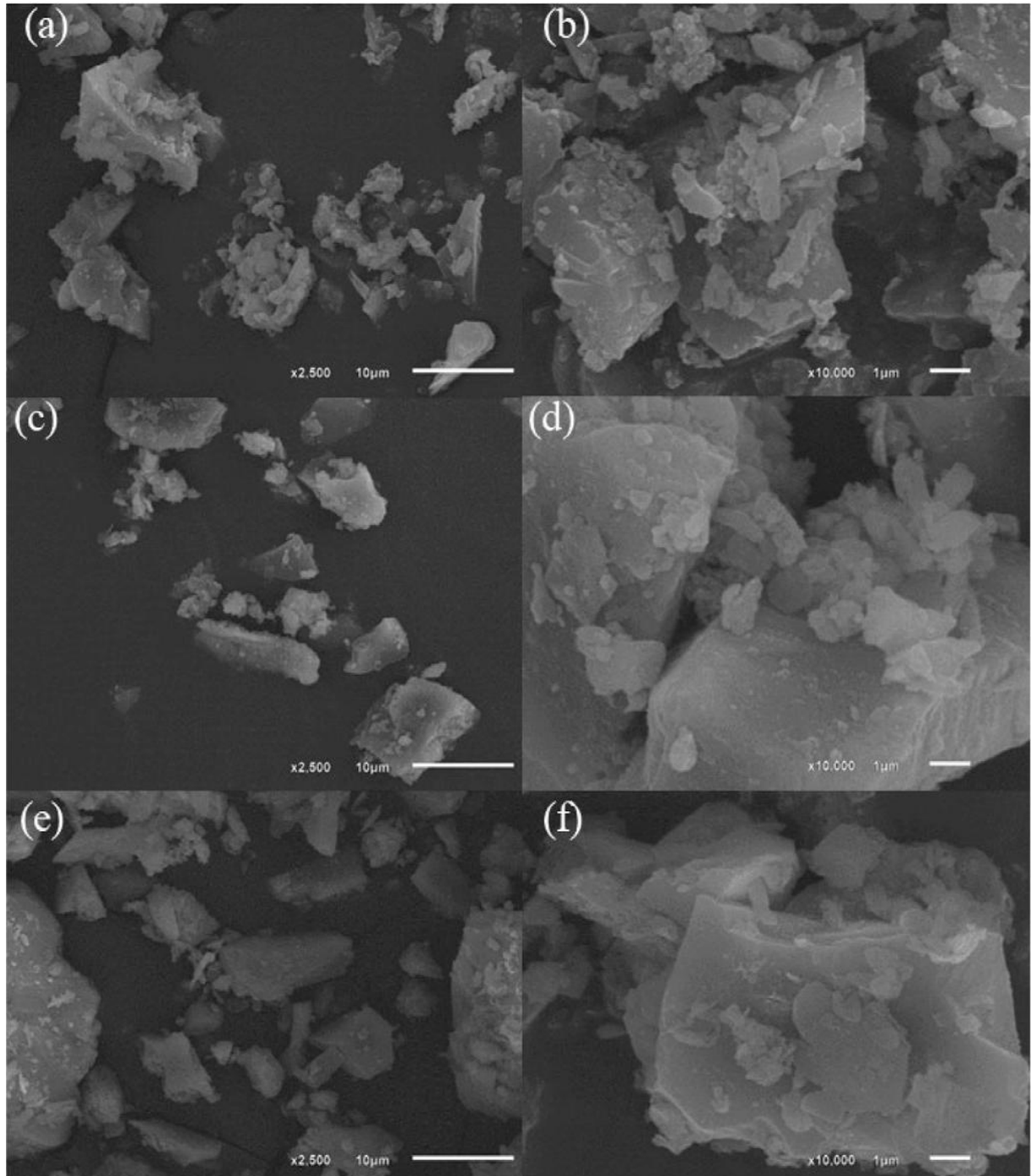
Fonte: Elaboração própria (2025).

Os picos do difratograma de raios-X da amostra GRM comprovam a presença predominante de α -Fe no concentrado magnético, procedente da granalha de aço utilizada no processo de corte/serragem dos blocos de granito e mármore. Observa-

se também a existência de picos de baixa intensidade referente a magnetita, que junto ao α -Fe são responsáveis pelo caráter magnético da amostra. A amostra GRR apresenta picos característicos de quartzo, albita e mica. Mesmo sendo uma análise qualitativa, as intensidades dos picos nos difratogramas refletem a eficiência da separação magnética. A falta de picos característicos de óxidos de ferro na amostra GRR, pode estar relacionada ao baixo teor de ferro (2,81%), uma vez que a identificação mineral em padrões de DRX só é possível para teores superiores a 3-5% em massa (FERREIRA *et al.*, 2019). O teor de ferro, lixiviado em solução ácida de HCl e HNO₃, nas amostras GRA e GRM foi de 7,68 e 58,64% m/m, respectivamente.

As imagens de MEV (Figura 12) mostram as micrografias das amostras de GRA (Figura 12a e 12b), GRM (Figura 12c e 12d) e GRR (Figura 12e e 12f), respectivamente, em ampliações de 2.500 e 10.000 vezes. Observou-se que os grãos minerais da lama abrasiva e suas respectivas frações não possuem uma forma definida, apresentando partículas com geometria irregular com presença de poros.

Figura 12: Micrografias MEV em diferentes ampliações para GRA (a) 2500 vezes e (b) 10.000 vezes, GRM (c) 2500 vezes e (d) 10.000 vezes, GRR (e) 2500 vezes e (f) 10.000 vezes.

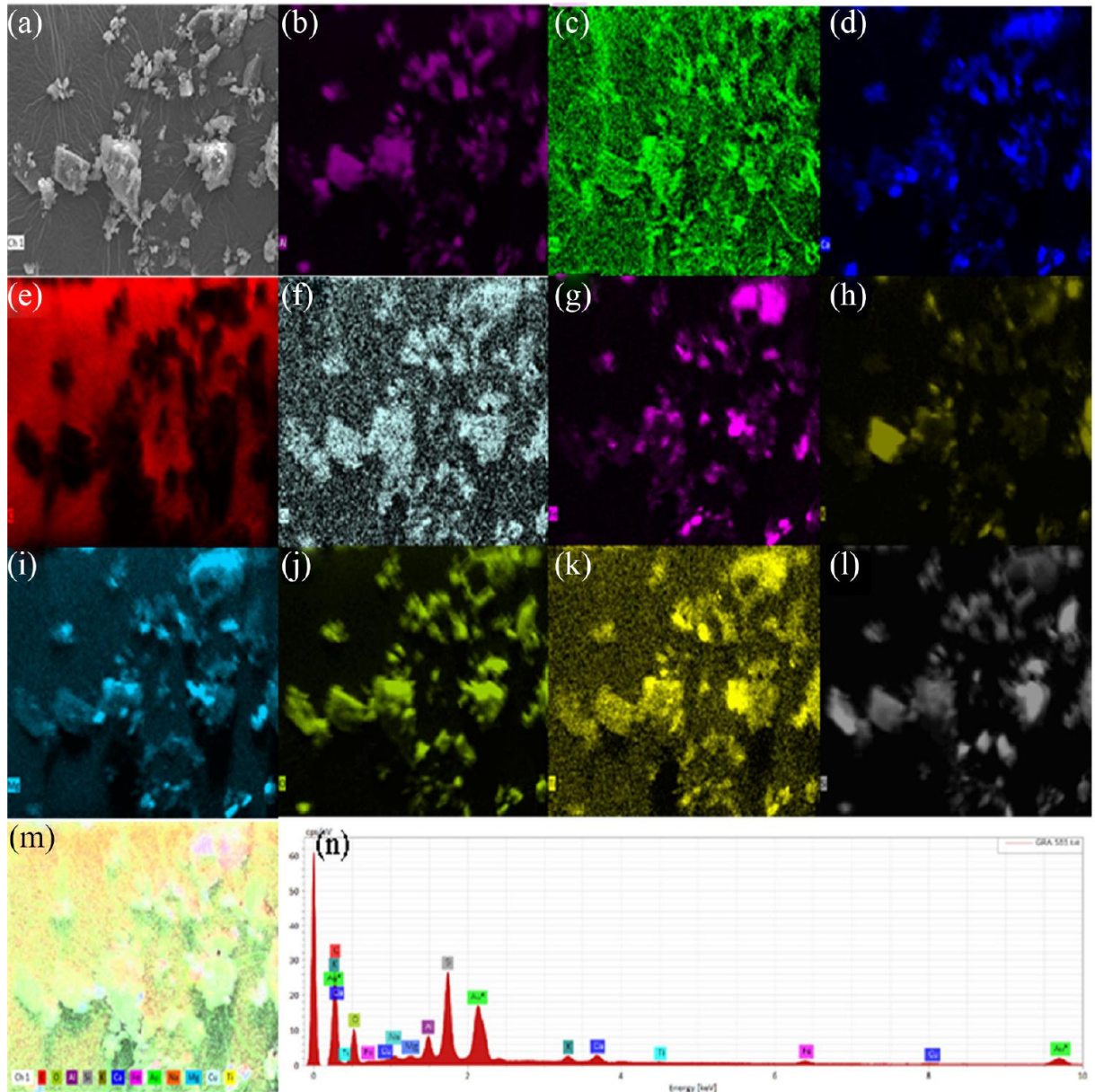


Fonte: Elaboração própria (2025).

As análises de EDS acoplado ao MEV, foram realizadas apenas na amostra GRA e são apresentadas na Figura 13. Utilizando o mapeamento por EDS observou-se que o material é constituído basicamente de Al, Ca, C, Cu, Fe, K, Mg, O, Ti e Si

(Figura 13n). Esta análise confirmou a presença dos principais constituintes das rochas ornamentais (ricas em feldspatos e quartzo) e granalha de ferro utilizada no processo de serragem dos blocos de rocha, coerente com as análises de DRX (Figura 11).

Figura 13: Micrografias MEV com análise de EDS para a GRA: (a) micrografia, (b) mapeamento do Al, (c) Au, (d) Ca, (e) C, (f) Cu, (g) Fe, (h) K, (i) Mg, (j) O, (k) Ti, (l) Si, (m) espectro de mapeamento, (n) gráfico do espectro de EDX.

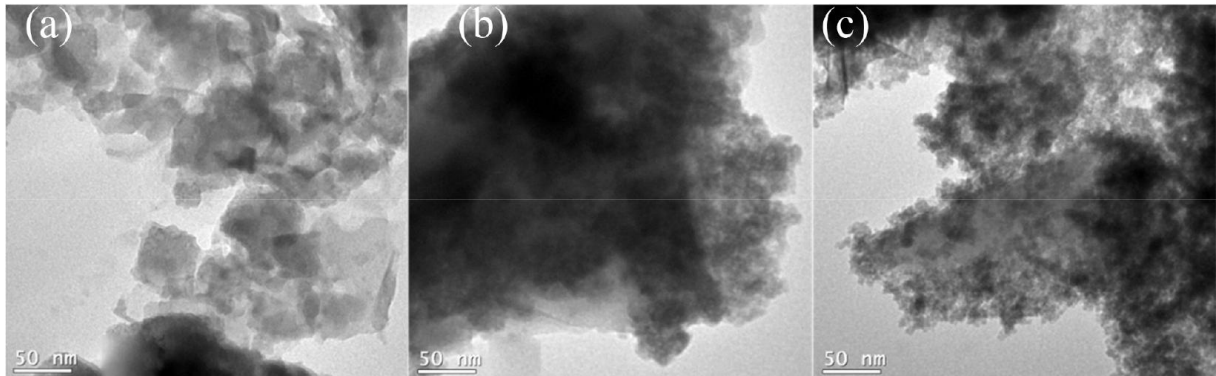


Fonte: Elaboração própria (2025).

A Figura 14 apresenta as micrografias realizadas por MET das amostras GRA (a), GRM (b) e GRR (c), demonstrando que as partículas se encontram em escala nanométrica (menores que 50 nm), com a presença de aglomerados formados por

microporos. Esses resultados estão de acordo com as análises de MEV (Figura 12).

Figura 14: Micrografias MET para GRA (a), GRM (b), GRR (c).



Fonte: Elaboração própria (2025).

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados da análise química por ICP OES, realizada apenas na amostra GRA, após a lixiviação em solução ácida. As maiores concentrações encontradas foram de Si, Al, Ca, K, Mg e Fe, corroborando com os resultados de EDS e DRX. Os altos teores de Si, Al, K e Mg estão relacionados a rocha graníticas constituídas principalmente de quartzo, mica e feldspatos potássico (KAlSi_3O_4) e feldspatos sódico ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_4$). As altas concentrações de Ca e Fe estão relacionadas, principalmente, aos constituintes do próprio resíduo, como a adição de granalha de aço e CaO no processo de corte/serragem do granito. Os elementos Cr, Cu, Mn, Ni, Ti e Zn foram encontrados em menores concentrações, provenientes de alguns minerais da rocha (como mica e biotita).

Tabela 4: Concentrações dos elementos obtidos da lixiviação em solução ácida de HCl e HNO_3 na amostra GRA por análise ICP OES.

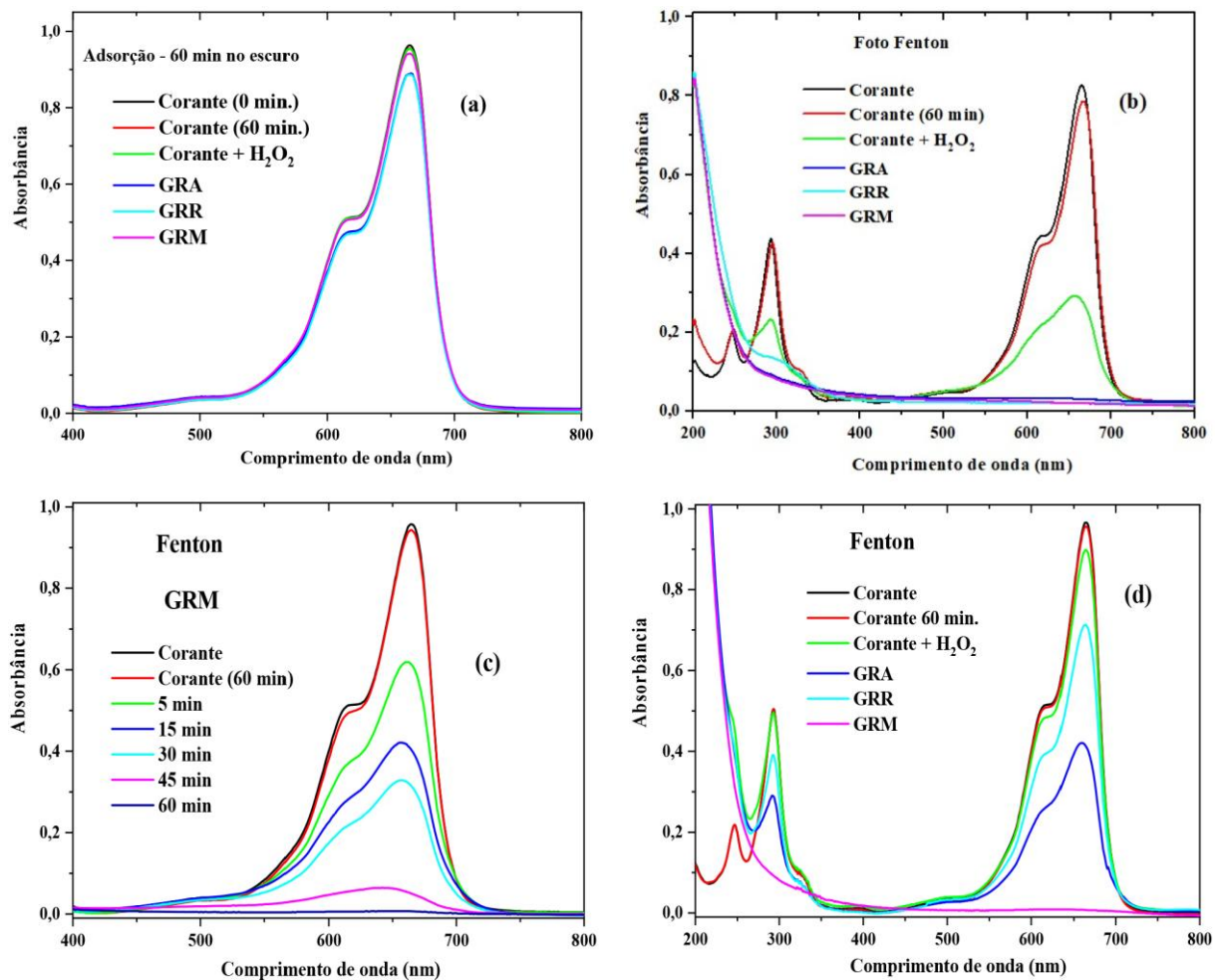
Elemento	Concentração / (mg.g^{-1})	Elemento	Concentração / ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
	GRA		GRA
Si	$8,8 \pm 0,2$	Cr	$10,8 \pm 1,1$
Al	$10,9 \pm 0,5$	Cu	$< 3,8^*$
Ca	$26,7 \pm 0,3$	Mn	$107,9 \pm 4,3$
K	$6,4 \pm 0,6$	Ni	$2,9 \pm 1,4$
Mg	$10,7 \pm 0,3$	Ti	$72,4 \pm 2,8$
Fe	$76,8 \pm 0,6$	Zn	$8,5 \pm 2,0$
* medidas dos limites de quantificação			

Fonte: Elaboração própria (2025)

4.1. 2 Aplicação de GRA, GRM e GRR como catalisadores na descoloração do corante AM

As soluções de AM foram deixadas em contato com o catalisador por 60 min, no escuro, para avaliar o processo de adsorção. Após este período, ocorreu a adição do peróxido de hidrogênio e iniciou-se o processo Fenton e foto Fenton heterogêneo. A eficiência de descoloração da solução de AM, utilizando os catalisadores GRA, GRR e o GRM foram monitoradas nos intervalos de tempo de 5, 15, 45 e 60 min. A Figura 15 mostra a variação dos espectros de absorção do corante AM em várias condições de descoloração usando os catalisadores, indicando que o pico dos espectros de absorção diminui à medida que o tempo de descoloração aumenta.

Figura 15: Variação dos espectros de absorção do corante azul de metileno na adsorção (a), descoloração do corante em reações foto Fenton no intervalo de tempo de 60 min (b), processo Fenton nos intervalos de tempo de 5, 15, 30, 45 e 60 min (c) e processo Fenton (d) em pH 3,0.



Fonte: Elaboração própria (2025).

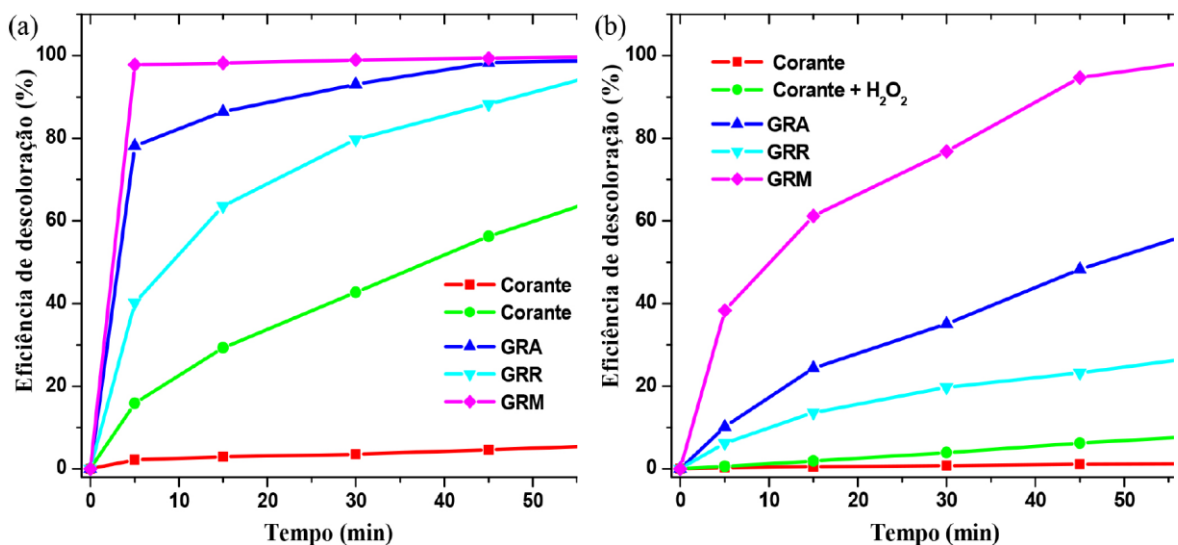
Nos experimentos de adsorção (Figura 15a) uma redução no pico

correspondente ao comprimento de onda de 665 nm, indica uma pequena remoção do corante. O uso das amostras GRA, GRR e GRM como adsorvente na solução do corante AM (pH = 3,0) não apresentou eficiência significativa no pH estudado. Os valores de adsorção foram de 8,5% (GRA), 8,9% (GRR) e 2,4% (GRM) no intervalo de 60 min (Figura 15a). Para o uso do material como possível adsorvente eficaz para aplicação na área ambiental, será necessário avaliar o aumento da capacidade de adsorção, com a variação do pH e/ou modificações da superfície do adsorvente.

Na Figura 15b (foto Fenton), observa-se o desaparecimento do pico característico no comprimento de onda de 665 nm com os catalisadores GRA, GRR e GRM, após 60 min de reação. Na Figura 15d (Fenton) verifica-se que GRM se destaca muito quando comparada a GRA e GRR, conforme intensidade do pico em 665 nm. O desaparecimento do pico no comprimento de onda entre 280 e 350 nm indica a degradação dos cromóforos aromáticos do AM.

A eficiência de adsorção e descoloração (E_{desc}) foi calculada pela redução da concentração do corante, evidenciada por uma redução na absorção a 665 nm (Figura 16) referente ao comprimento de onda de máxima absorção do corante AM, conforme a Equação 29.

Figura 16: Eficiência de descoloração do corante azul de metileno em reações foto Fenton (a) e Fenton (b) nos intervalos de tempo de 5, 15, 30, 45 e 60 min.



Fonte: Elaboração própria (2025).

$$E_{desc} = \frac{(C_0 - C_t) \times 100}{C_0} \quad (29)$$

onde C_0 (mg.L^{-1}) é a concentração inicial e C_t (mg.L^{-1}) a concentração no tempo t da solução de AM.

Os processos oxidativos avançados podem ser uma metodologia prospectiva para a eliminação de compostos orgânicos em meio aquoso. Comparando os processos foto Fenton (Figura 16a) e o Fenton (Figura 16b), observa-se que no sistema IV com a utilização do catalisador GRM, a eficiência de descoloração do corante atingiu 98% (Figura 16a) após 5 min de reação. Os catalisadores GRA e GRR (Figura 16a), apresentaram o mesmo nível de eficiência somente depois de 60 min de reação, provavelmente devido a uma menor concentração de ferro e granalha ($\alpha\text{-Fe}$) presente na amostra.

No processo Fenton, a eficiência de descoloração do corante foi de 38,2% (Figura 16b) para a amostra GRM, após 5 min de reação. Utilizando os catalisadores GRA, GRM e GRR a eficiência de descoloração foi de 58,6, 99,2% e 27,2, respectivamente, após 60 min de reação.

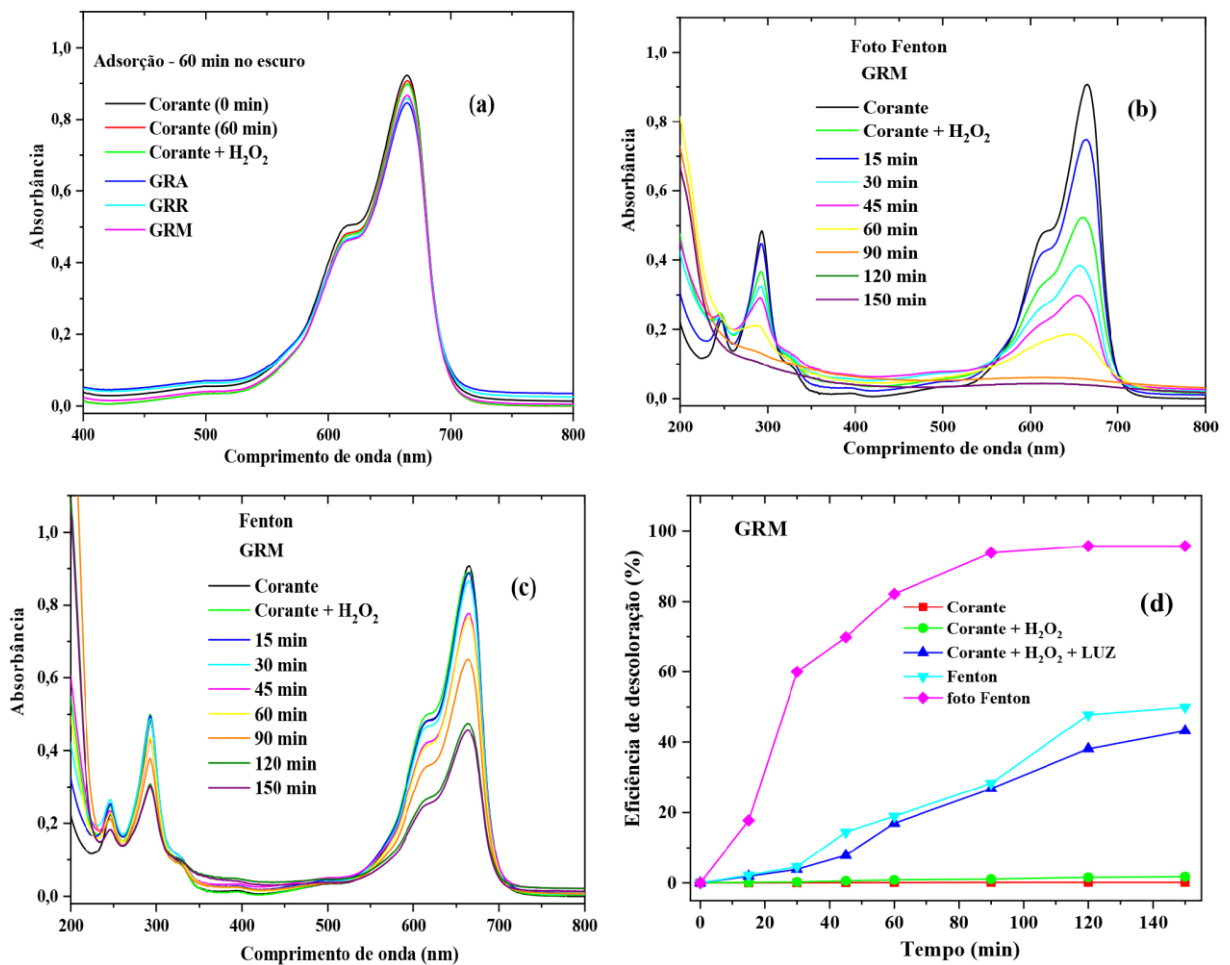
Para avaliar a presença de ferro residual ao término da reação, foi realizada a quantificação por ICP-OES (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado). A concentração de ferro total dissolvido determinada na solução final da GRA foi de $0,35 \pm 0,03 \text{ mg.L}^{-1}$. Esse valor está amplamente abaixo do limite máximo de 15 mg.L^{-1} estabelecido pela Resolução CONAMA nº 430/2011 para efluentes, indicando que o processo investigado não representa risco significativo de contaminação ambiental por ferro. Assim, além de eficiente na descoloração do corante, o material catalítico demonstrou segurança quanto à liberação desse metal para o meio aquático.

A Figura 17 apresenta os espectros de absorção UV-Vis do corante azul de metileno (AM) nos ensaios de adsorção, processos Fenton e foto-Fenton em pH natural, bem como a eficiência de descoloração ao longo do tempo.

O uso das amostras GRA, GRM e GRR como adsorvente em pH natural não apresentou eficiência significativa (Figura 17a), por conseguinte, não houve a descoloração da solução de AM na solução testada. No processo foto Fenton e Fenton em pH natural observa-se a redução no pico correspondente ao comprimento de onda de 665 nm (Figura 17b e 17c), indicando uma eficiência de descoloração acima de 95% pelo processo foto Fenton e 50% no processo Fenton, após 120 min de reação, utilizando o catalisador GRM (Figura 17d). Na utilização dos catalisadores GRA e GRR no processo Fenton e foto Fenton em pH natural, apesar de ocorrer redução dos picos

no espectro de adsorção, não foi suficiente para observar visualmente. No entanto, observa-se a dispersão de pequenas partículas, provocando a turvação, possivelmente advindas do resíduo de lama abrasiva. As partículas em suspensão oriunda do resíduo, provoca um aumento de intensidade no comprimento de onda variando de 200 a 800 nm.

Figura 17: Variação dos espectros de absorção do corante azul de metileno na adsorção (a) descoloração do corante em reações foto Fenton no intervalo de tempo de 150 min (b), processo Fenton no intervalo de tempo de 150 min (c) e a eficiência de descoloração do corante (d) em pH natural.



Fonte: Elaboração própria (2025).

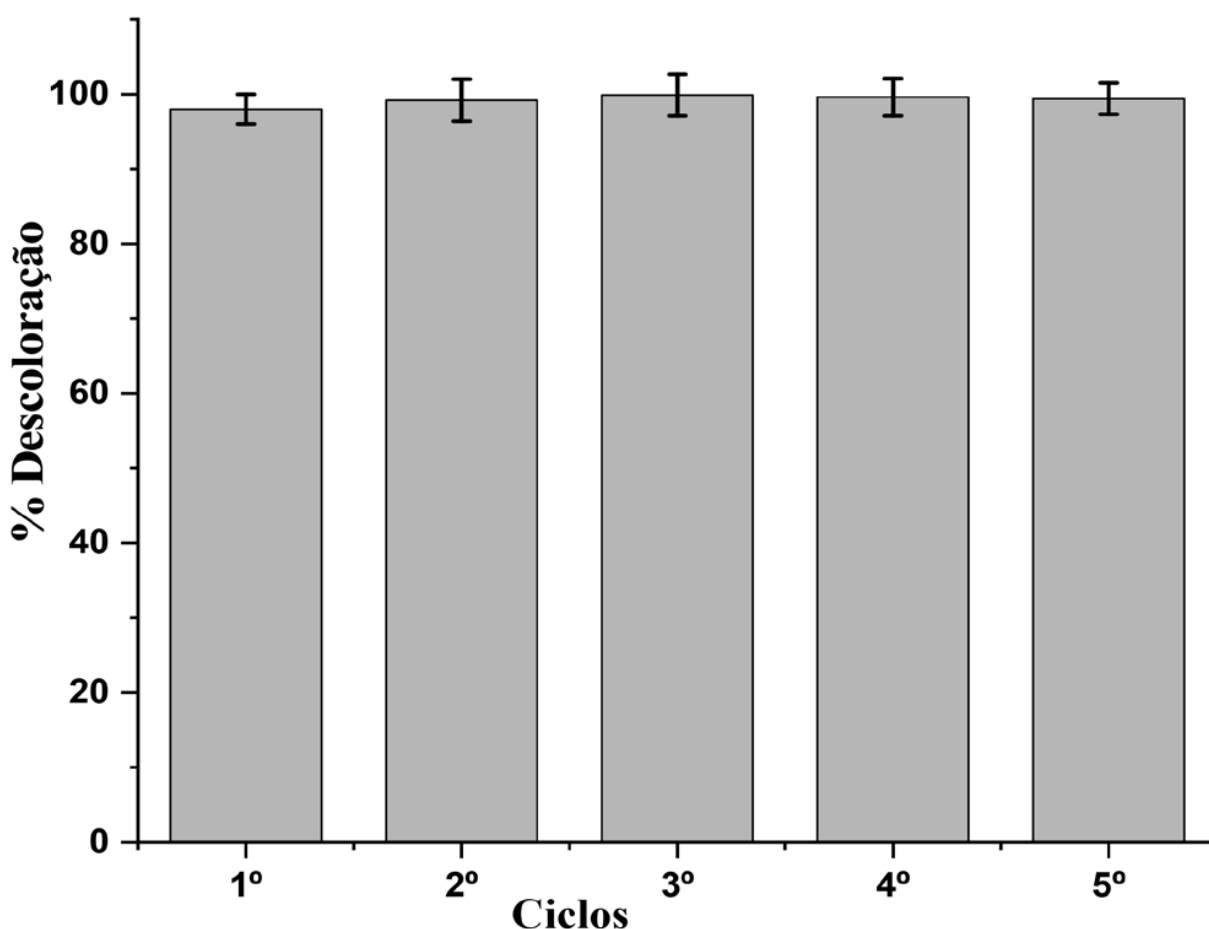
Segundo Janssens e colaboradores (2019) o método foto Fenton quando comparado ao Fenton, possui as vantagens da taxa de redução de Fe²⁺ ser melhorada devido a presença da luz, bem como a melhoria da utilização de H₂O₂. (JANSSENS *et al.*, 2019). A introdução de luz ultravioleta no processo Fenton pode acelerar a taxa de regeneração de Fe²⁺, apresentando um efeito sinérgico da luz ultravioleta e Fe²⁺ sobre a decomposição de H₂O₂ (MA *et al.*, 2021). As espécies oxidantes ativas

como HO• são produzidas em um intervalo de tempo muito curto em comparação com as reações de Fenton, resultando em rápida oxidação de contaminantes. Observa-se o principal efeito do ferro sobre a cinética do processo, em que a presença do α -Fe na amostra do catalisador potencializa a reação Fenton, gerando mais radicais HO• (FERREIRA *et al.*, 2019). O sistema I (somente corante) na presença de luz ultravioleta, apresentou uma descoloração de apenas 5,8%. O sistema III (corante + H₂O₂) apresentou uma eficiência de descoloração de 67,0%, na presença da luz UV e na ausência de íons de ferro. Na presença de luz ultravioleta, sem a presença do ferro, pode ocorrer uma taxa de conversão de H₂O₂ para HO•, promovendo a oxidação do composto orgânico (RAMOS *et al.*, 2020 e BIAZATI *et al.*, 2022).

Os resultados obtidos no presente trabalho com a metodologia proposta foram bastantes promissores. A eficiência de descoloração de corantes em reações Fenton heterogêneo e foto Fenton heterogêneo foi estudada por Biazati e colaboradores (2022) que investigaram a degradação do corante índigo carmim, utilizando a ferrita de zinco (Zn_xFe_(3-x)O₄) como catalisador e obtiveram uma eficiência de descoloração do corante de 40% na reação sem a presença de luz e de 98% na reação com presença de luz após 100 min (BIAZATI *et al.*, 2022). Ramos e colaboradores (2020) também estudaram a degradação do corante índigo carmim e concluíram que o processo foto Fenton heterogêneo foi mais eficiente do que o processo Fenton heterogêneo (RAMOS *et al.*, 2020).

A vantagem do uso da lama abrasiva como catalisador em relação as ferritas sintetizadas, dispensa muitos processos químicos necessários na preparação da ferrita. Ao final da reação de descoloração do corante, o catalisador GRM foi facilmente retirado da solução por um ímã e a estabilidade foi avaliada por meio de reciclagem e uso em ciclos de reações foto Fenton. É importante ressaltar que a reutilização do catalisador em vários ciclos de reação indica eficiência e menor custo do processo. Nas condições estudadas, não foi observada perda significativa de atividade catalítica após cinco ciclos consecutivos de 30 min de reação (Figura 18), alcançando eficiência de descoloração do corante de 98,0; 99,2; 99,9; 99,6 e 99,4% após o 1º, 2º, 3º, 4º e 5º ciclos, respectivamente. Os resultados obtidos indicam que GRM apresentou boa estabilidade no meio reacional, sem perda significativa de eficiência catalítica, indicando uma alta capacidade de reaproveitamento em mais ciclos de reação de descoloração do corante.

Figura 18: Reutilização do catalisador GRM na descoloração do corante AM em reações foto Fenton heterogêneo (sistema IV: luz UV, 50,0 mL de solução de AM, H₂O₂ 0,003 mol.L⁻¹ e 30,0 mg de catalisador) após cinco ciclos sucessivos de 5 min de reação.



Fonte: Elaboração própria (2025).

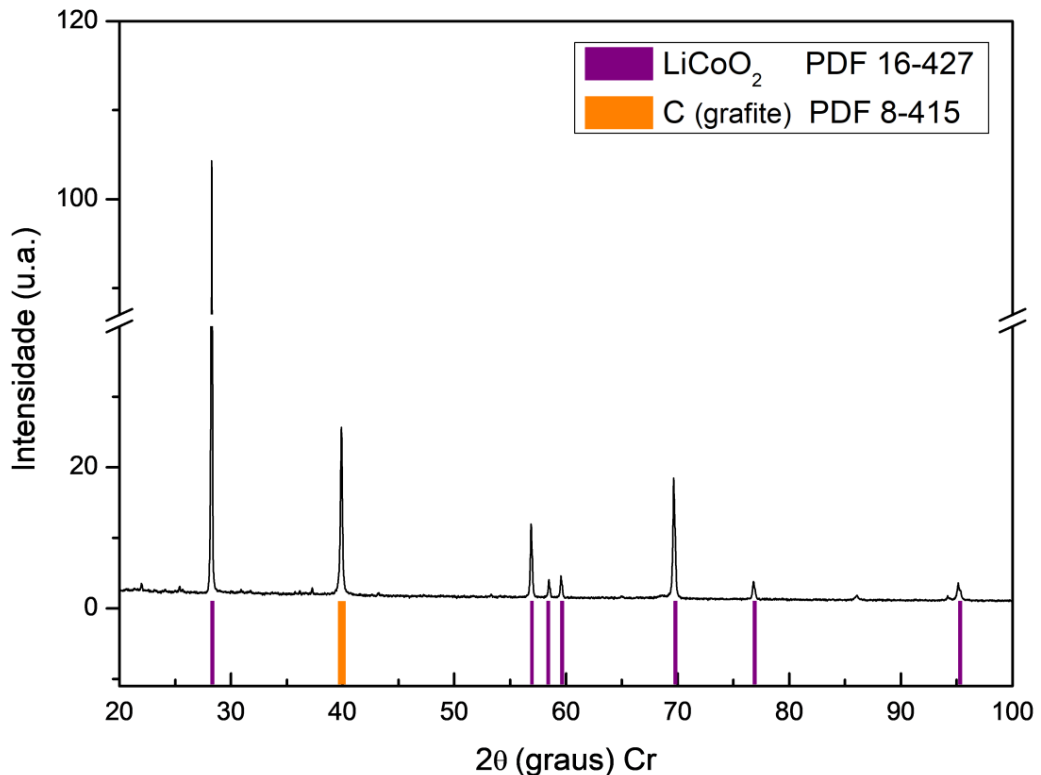
Gebreslassie e colaboradores (2023) investigaram a estabilidade do fotocatalisador produzido (*CoFe₂O₄-loaded g-C₃N₄*) para degradação do corante azul de metileno, demonstrando que a fotoatividade não mudou significativamente após cinco ciclos consecutivos (GEBRESLASSIE *et al.*, 2023). Singh e colaboradores (2019) sintetizaram monólitos de *Fe₂O₃/TiO₂* e avaliou a degradação do corante vermelho brilhante (RbX) e do inseticida fipronil (SINGH *et al.*, 2019). Observaram que o catalisador foi reciclado com sucesso por quatro ciclos apresentando excelente eficiência e estabilidade na reutilização.

O mecanismo para degradação da molécula do azul de metileno foi estudado por Wen e colaboradores (2009) obtendo ao final do processo íons inorgânicos (NO_3^- , SO_4^{2-} e NH_4^+) e ácido metanóico (WEN *et al.*, 2009). Moura e colaboradores (2017) ainda encontraram outros ácidos orgânicos menos poluentes (ácido acético e ácido propiônico) (MOURA *et al.*, 2017).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CÁTODO DA BATERIA DE ÍON-LI

Pelos difratogramas de raios-X (Figura 19) pode-se indentificar picos característicos de LiCoO_2 (PDF 16-427), constituição do catodo da bateria de íon Li, e de C-grafite em $2\theta = 40^\circ$ (PDF 8-415).

Figura 19: Difratograma de Raio-X do catodo da bateria de íon Li.



Fonte: Elaboração própria (2025).

A análise por ICP-OES (Tabela 5) foi realizada para determinar quantitativamente a composição elementar do material catódico, fornecendo informações cruciais sobre sua composição e potencial para reciclagem. Os resultados confirmaram altos teores de Co (45,22% m/m), seguido por Li (4,91% m/m), valores consistentes com as análises de XRD, que identificaram picos característicos de LiCoO_2 , o principal material ativo no cátodo. O alto teor de cobalto é particularmente interessante, pois este metal é conhecido pelo seu alto valor de mercado (USD 34.930,00) (ALMEIDA *et al.*, 2025) reforçando a viabilidade econômica da reciclagem do cátodo das LIBs. A integração das análises ICP-OES e XRD destaca a importância estratégica das tecnologias sustentáveis para a reciclagem de materiais.

Tabela 5: Composição química do cátodo da bateria de íon Li determinado por ICP-OES.

Elemento	Concentração do material ativo do cátodo das LIBs (% m/m)
Al	0,028 ± 0,001
Co	45,22 ± 0,22
Cu	1,08 ± 0,01
Fe	0,009 ± 0,005
Li	4,91 ± 0,07
Mn	< 0,004*
Ni	< 0,06*
Zn	< 0,21*

* limites de quantificação

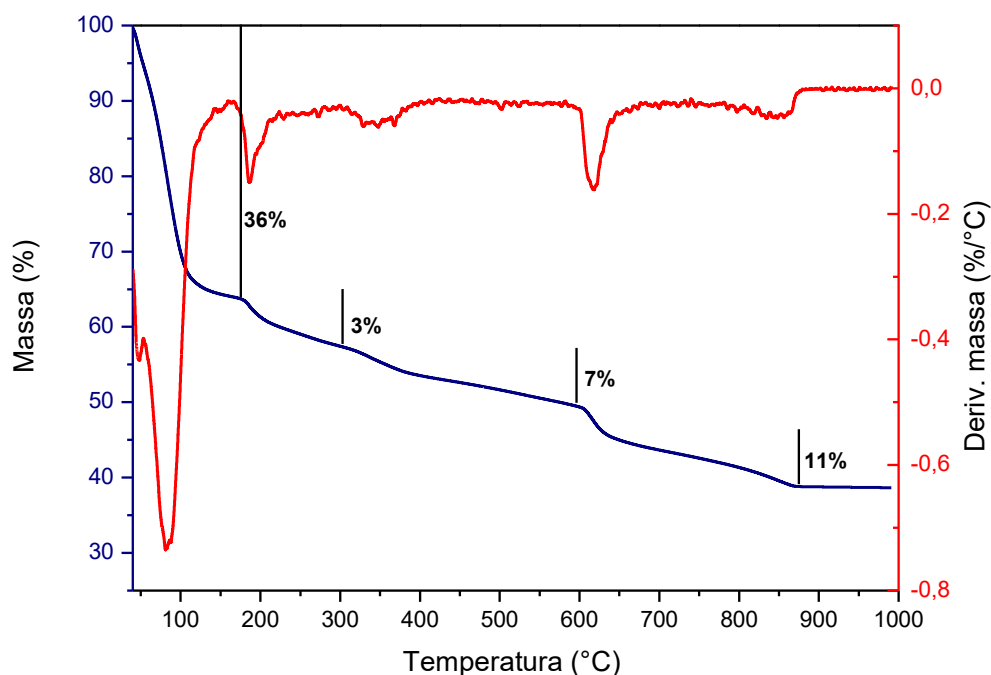
Fonte: Elaboração própria (2025).

4.3. ÓXIDO MISTO SINTETIZADO

4.3.1. Caracterização do material precursor do óxido misto reciclado

A Figura 20 apresenta o gráfico de TG-DTG. O material precursor do óxido misto obteve uma perda em massa de 36% até 150 °C devido à dessorção das moléculas de água. A segunda perda de massa é observada na faixa de temperatura de 150 a 285 °C (3%) como efeito, da perda da água de hidratação. Entre 285 °C e 600 °C ocorreu uma perda de 7% em massa, devido a desidroxilação do hidróxido para a formação do óxido. A última perda em massa ocorre entre 600 a 850 °C (11%) devido à transição de fase e a cristalização do óxido ferro para a formação do produto final (SALIH *et al.*, 2023, MITRAN *et al.*, 2012). A temperatura de calcinação para formação do óxido misto foi de 800 °C.

Figura 20: Análise termogravimétrica por TGA-DTGA precursor do óxido misto em temperatura entre 40-1000°C e rampa de 10°C.min⁻¹.

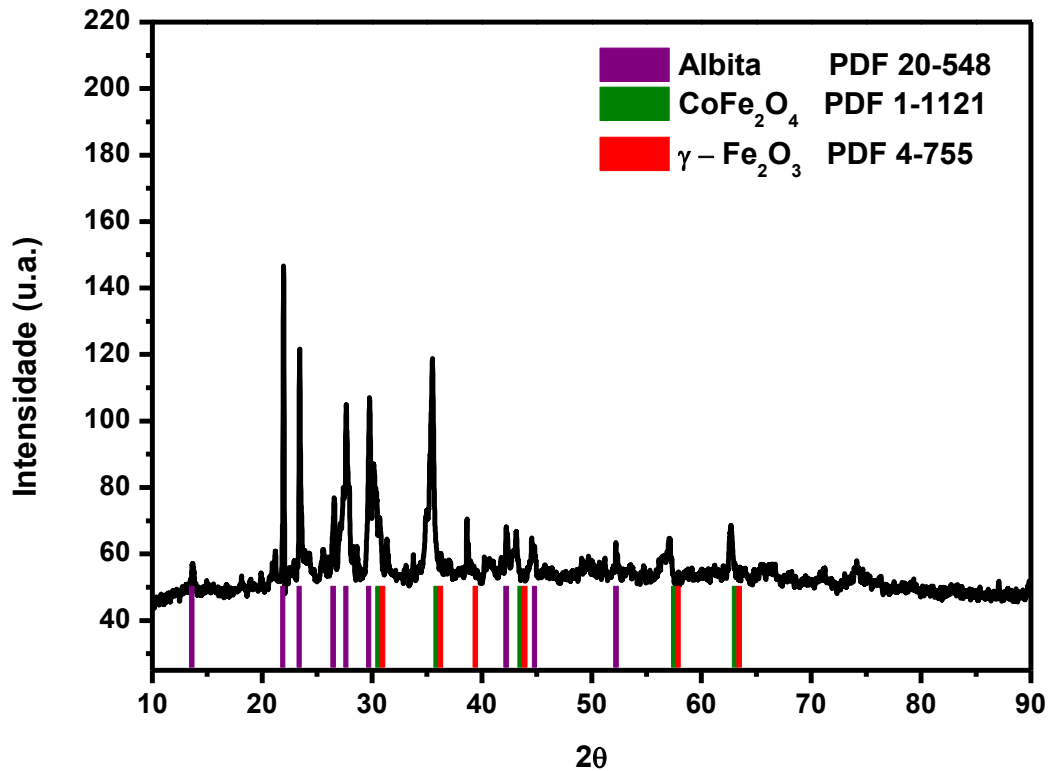


Fonte: Elaboração própria (2025).

4.3.2 Caracterização do óxido misto reciclado

O difratograma de raio X do óxido misto reciclado (Figura 21) apresenta picos característicos de albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) em 2θ iguais a 13,565; 25,856; 23,344; 26,564; 27,672; 29,783; 42,159; 44,651; 52,319 de acordo com a ficha PDF, nº 20-548. Também são identificados picos característicos de CoFe_2O_4 com estrutura do tipo espinélio em 2θ iguais a 30,358; 35,758; 57,482 e 63,140; de acordo com a ficha PDF, nº 1-1121. O difratograma apresenta picos relacionadas à maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), em 2θ iguais a 30,627; 35,818; 39,054; 43,623; 57,501 e 63,073 graus, segundo a ficha PDF nº 4-755. Isso indica que uma pequena quantidade de ferro foi oxidada levando à formação de maghemita como subproduto.

Figura 21: Difratoograma de raio-X do óxido misto reciclado.



Fonte: Elaboração própria (2025).

O tamanho médio do cristalito (t_c) foi calculado utilizando o pico de maior intensidade (100 %) de CoFe_2O_4 , que foi $2\theta = 35,486$, utilizando a Equação de Scherrer descrita na Equação 30 (SCHERRER, 1918):

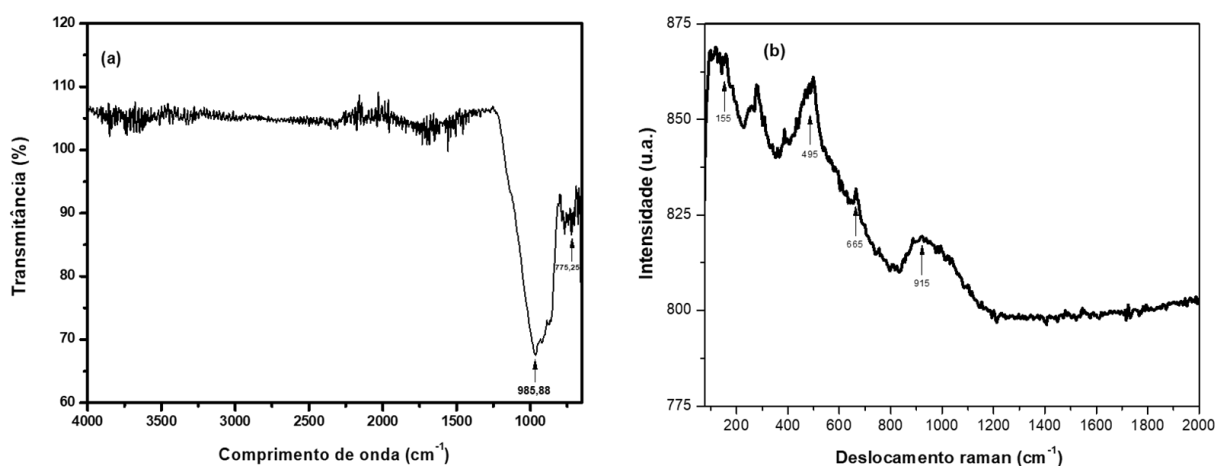
$$t_c = \frac{(K \lambda)}{(\beta \cos \theta)} \quad \text{Equação 30}$$

Onde $K = 0,9$ (cristais aproximadamente esféricos) é a constante de Scherrer; λ é o comprimento de onda da radiação utilizada em nanômetros (0,154056 nm); β é a largura a meia altura do pico de difração e θ é o ângulo de Bragg. O tamanho médio do cristalito obtido foi de aproximadamente 45,7 nm, e está próximo de outros trabalhos que obtiveram partículas nanométricas na faixa de entre 30 e 50 nm (BEHURA; SAKTHIVEL; DAS, 2021; MOURA *et al.*, 2017; THU *et al.*, 2019).

O espectro de infravermelho (FTIR) representado na Figura 22a apresenta bandas características de absorção a $775,28 \text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento Fe-O da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), corroborando com o resultado do raio X na região de 800-1000 cm^{-1} podem ser observadas estiramento vibracional das ligações Si-O-Si referente ao

SiO₂. Esses resultados estão em conformidade com difratogramas do raio X (Figura 7^a). A presença de SiO₂ e NaAlSi₃O₈ no óxido misto reciclado é atribuída a componentes residuais da composição original do material de partida, a lama abrasiva, conforme apresentado na Figura 10a. Esses compostos desempenham um papel crucial, atuando como suporte para os sítios de nucleação, facilitando a formação das fases CoFe₂O₄ e γ-Fe₂O₃. No espectro Raman (Figura 22b), a presença de Co²⁺ é confirmada pelas bandas em 185, 465 e 670 cm⁻¹, consistentes com os resultados de Martens *et al.* (2015). Além disso, a banda observada em aproximadamente 800 cm⁻¹ está associada a grupos SiO₂ (MIR *et al.*, 2016), corroborando os resultados de XRD.

Figura 22: Espectros FTIR (a) e espectro RAMAN (b) óxido misto reciclado.



Fonte: Elaboração própria (2025).

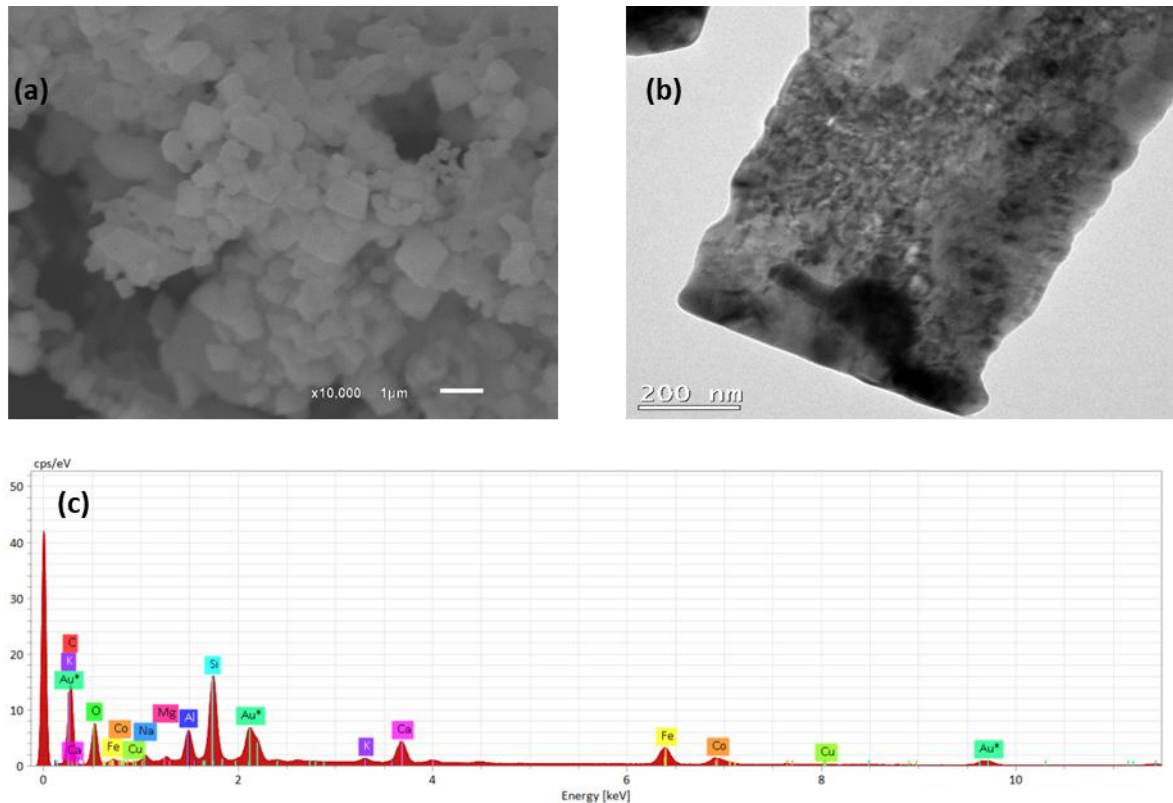
As micrografias obtidas com o auxílio da MEV com ampliação de 10.000 vezes podem ser visualizadas na Figura 23a. Observa-se aglomerados de partículas separados por macroporos. Kavitha e Kurian (2019) atribuem a aglomeração de partículas às propriedades magnéticas da fase CoFe₂O₄. A presença de áreas mais escuras nas micrografias indicam a existência de poros decorrente do método de síntese adotado (BESSY *et al.*, 2022).

Na imagem de MET (Figura 23b) é possível observar a formação de aglomerados, como evidenciado nas imagens de MEV (Figura 23a). Esses aglomerados consistem em partículas com formatos cúbicos de tamanho na escala nanométrica. Apresenta partículas com diâmetro abaixo de 200 nm. A formação de estruturas em escala nanométrica é vantajosa, uma vez que proporciona um aumento na área superficial para possíveis aplicações catalíticas e eletroquímicas (YANG *et al.*,

2016).

O Espectro de EDX é mostrado na Figura 23c e evidencia a presença de metais como Si, Fe, Ca, Co, Al, Na, K e Mg.

Figura 23: Micrografias por MEV (a), MET (b) e espectros por EDX (c) do óxido misto reciclado.

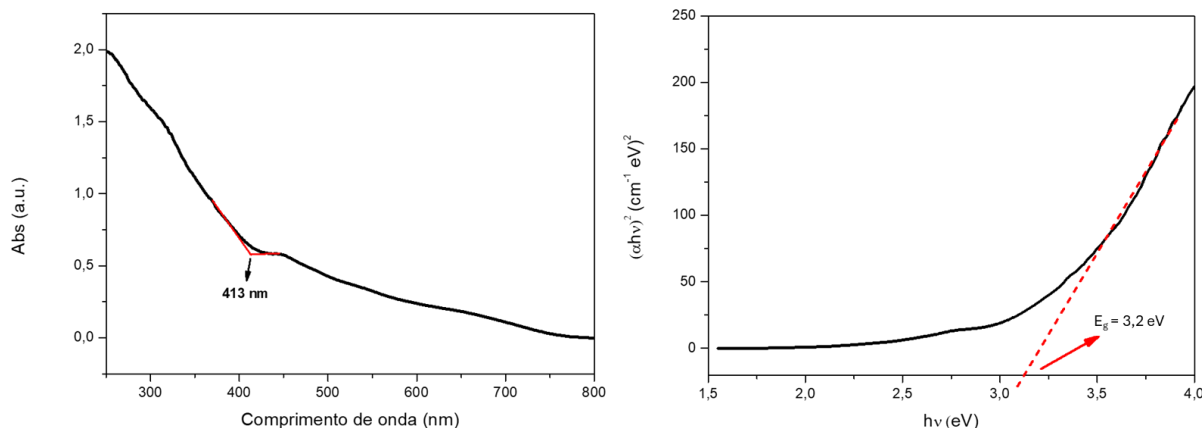


Fonte: Elaboração própria (2025).

Para determinar a energia de *band-gap* para o óxido misto, o espectro de absorção no UV-Vis é mostrado na Figura 24a. O gráfico de Tauc (Figura 24b $(Ah\nu)^2$ vs $(h\nu)$) foi traçado, onde A é a absorbância, h é a constante de Planck e $\nu = c/\lambda$ (c = velocidade da luz e λ é o comprimento de onda). A presença da região linear no gráfico de Tauc indica que o óxido misto é um material semiconductor de *band-gap* direto (Wang *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2011 b), com valor de R^2 igual a 0,99875. A extrapolação da região linear do gráfico de Tauc que cruza o eixo x dá o valor do intervalo de banda óptica, E_g . O valor calculado da energia aparente do *band-gap* é de 3,2 eV. Os valores do E_g para Fe_2O_3 , $CoFe_2O_4$ e SiO_2 são, respectivamente, 2,1 eV, 1,76 eV e 3,6 eV (ISMAEL M, 2021; ALULEMA-PULLUPAXI, P. *et al.*, 2021). O valor maior encontrado (3,2 eV) se deve à presença de fases adicionais (SiO_2 , albita) que aumentam a largura da banda. Os valores de *band-gap* para semicondutores devem estar compreendidos até 4 eV (ALULEMA-PULLUPAXI, P. *et al.*, 2021). A

energia do *gap* e o tamanho das partículas são promissoras para aplicação em atividade fotocatalítica na descoloração de compostos orgânicos poluentes.

Figura 24: Espectro UV-vis do óxido misto (a) e Gráfico de Tauc (b).



Fonte: Elaboração própria (2025).

As concentrações em % m/m dos metais presentes no óxido misto de acordo com as concentrações por ICP-OES estão descritas na Tabela 6. A presença dos metais: Al, Fe, K, Mg, Si, Co e Na, estão de acordo com os resultados de EDS e de difração de Raio X, que identificaram a presença de ferrita de cobalto, hematita e albita.

Tabela 6: Concentração dos elementos nas amostras do óxido misto por ICP-OES com seus respectivos desvios padrões relativos (n=3), determinados por ICP-OES.

Elemento	Concentração em %(m/m)
Al	1,20 ± 0,03
Ca	2,1 ± 0,2
Fe	5,1 ± 0,3
K	0,20 ± 0,03
Mg	0,20 ± 0,02
Si	0,9 ± 0,2
Co	1,8 ± 0,1
Cu	< 0,03*
Na	0,50 ± 0,05

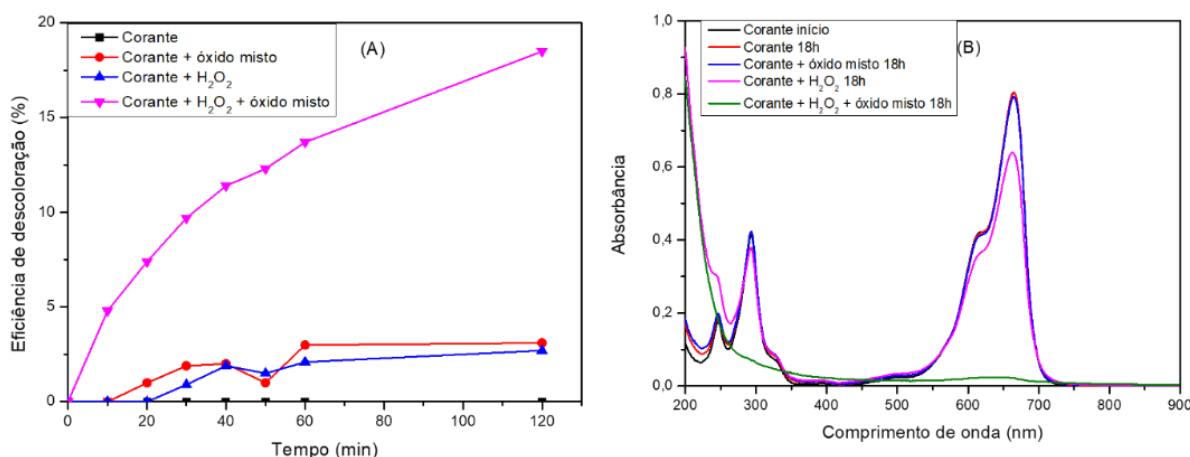
*medidas do limite de quantificação

Fonte: Elaboração própria (2025).

4.3.3 Aplicação do óxido misto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ como catalisador no processo Fenton e foto Fenton

Na Figura 25 representa-se o percentual de descoloração do corante azul de metileno na ausência de luz, reações Fenton. A descoloração do corante após 120 minutos nos sistemas I, II, III e IV, foram de 0%, 3,1%, 2,7% e 18,5%, respectivamente, como visto na Figura 25a. A descoloração no sistema Fenton para $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ só obteve uma porcentagem de 97,5% após 18h de reação. A Figura 25b destaca a diminuição da banda em 665 nm de cada sistema após 18h de reação.

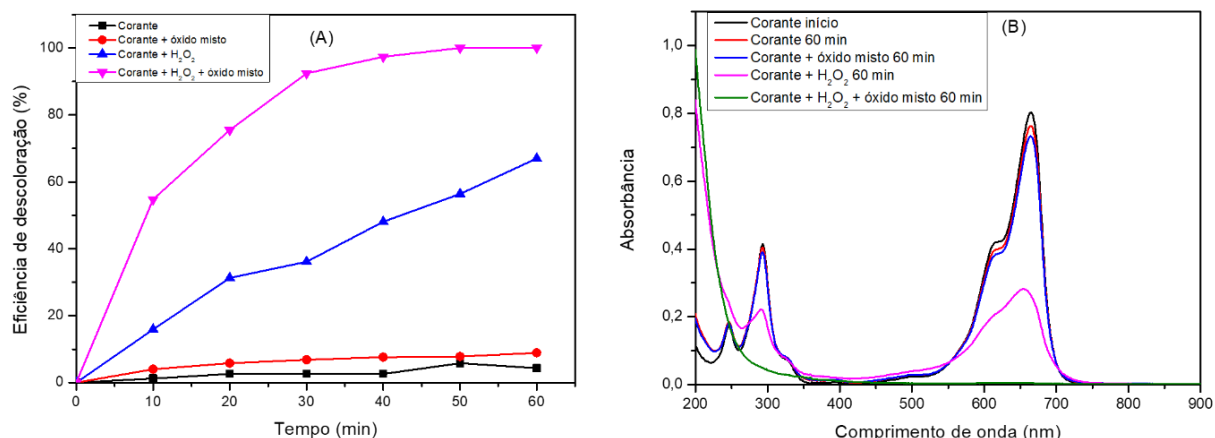
Figura 25: Descoloração do corante azul de metileno em reações Fenton.



Fonte: Elaboração própria (2025).

Com a irradiação UV-Vis, o processo Fenton se torna mais eficiente, como apresentado na Figura 26. Após 50 minutos de reação, a descoloração do corante foi de 5,8%, 7,8%, 56,4% e 100% para os sistemas I, II, III e IV, respectivamente.

Figura 26: Descoloração do corante azul de metileno em reações foto Fenton.



Fonte: Elaboração própria (2025).

Nota-se que tanto na ausência como na presença de radiação UV-Vis, a descoloração do corante nos sistemas I e II não foram significativas, quando comparada com os sistemas III e IV.

Observa-se que na presença da radiação UV-Vis as porcentagens de descoloração do corante aumentaram nos sistemas III e IV. Chegando a 100% de em apenas 50 minutos na reação foto Fenton heterogênea.

A presença de radiação UV-Vis com H₂O₂ (sistema III) reflete o efeito da fotólise do H₂O₂ na presença de radiação, gerando radicais hidroxilas, como descrito na Equação 31, os quais são responsáveis pela degradação do corante (Moura et al., 2017).



Observa-se que o Sistema IV (corante, H₂O₂ e catalisador), em uma reação foto Fenton heterogênea, demonstrou a maior eficiência na descoloração do corante ao longo dos 50 minutos monitorados. Esse resultado destaca a relevância crucial do catalisador, que potencializa a reação, acelerando significativamente o processo de degradação do corante.

Nas reações de Fenton, o íon Fe²⁺ reage com o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) de acordo com a Equação 32. O Fe³⁺ formado pode reagir com o H₂O₂ do meio reacional e regenerar o Fe²⁺, formando também os radicais hidroperoxilas, Equação 33 (PERAMUNE et al., 2022; SOUFI et al., 2021).





O radical hidroxila (OH•) gerado é altamente reativo e pode oxidar e degradar compostos orgânicos, de acordo com a Equação 34. O radical hidroperoxila também ataca os compostos orgânicos, porém seu poder oxidante é menor que o radical hidroxila, mostrado nas Equações 35 e 36 (PERAMUNE *et al.*, 2022; SOUFI *et al.*, 2021).



A quebra da molécula do corante azul de metileno em fragmentos menores ocorre inicialmente com o radical hidroxila atacando o grupo funcional C–S⁺ e rompendo o anel aromático para obter CO₂ e água como produtos finais. (Wen *et al.*, 2009; Moura *et al.*, 2017).

A presença de luz potencializa essas reações. O sistema de acoplamento UV/Fe²⁺/H₂O₂ pode ser uma metodologia eficaz para a eliminação de compostos orgânicos. Uma introdução de luz ultravioleta no processo Fenton pode acelerar a taxa de regeneração de Fe²⁺, e há um efeito sinérgico da luz ultravioleta e Fe²⁺ sobre a decomposição de H₂O₂, Equação 37 (Ma *et al.*, 2021).



Além das reações de Fenton, por CoFe₂O₄/γ-Fe₂O₃@SiO₂/NaAlSi₃O₈ ser um semicondutor (SOUFI *et al.*, 2021), existe uma diferença de energia entre a banda de valência (BV – região de energia mais baixa) e a banda de condução (BC – região de energia mais alta), para esse óxido essa diferença foi de 3,1 eV. Ao receber radiação igual ou maior ao *band-gap* do semicondutor, os elétrons da BV absorvem essa radiação e são promovidos para a BC, gerando uma vacância na BV, que podem oxidar a água para formar o radical •OH. Quando na presença de H₂O₂ no sistema, este pode capturar elétrons que foram promovidos pra BC, diminuindo a recombinação de elétrons/vacância, levando a formação de mais radicais hidroxilas, o que pode aumentar o desempenho fotocatalítico do CoFe₂O₄/γ-Fe₂O₃@SiO₂/NaAlSi₃O₈ na presença de H₂O₂ e luz visível. (LONG *et al.*, 2020; ZARE

et al., 2021; Su *et al.*, 2012). A combinação CoFe_2O_4 e outros óxidos metálicos, melhoram a eficiência fotocatalítica (SONU *et al.*, 2019).

Morais e colaboradores (2020) estudaram a eficiência de descoloração do corante azul de metileno utilizando ferrita não dopada (Fe_3O_4) e ferritas dopadas com manganês por meio de reagentes comerciais (MnFe_2O_4 R) e reagente reciclado de bateria (MnFe_2O_4 B) em reações foto Fenton heterogêneas, obtendo-se 92% de descoloração após 120 min de utilização do catalisador MnFe_2O_4 (B) (MORAIS *et al.*, 2020). Magnago e colaboradores (2024) obtiveram uma eficiência de descoloração do corante azul de metileno em reação foto Fenton heterogêneo de 96% após 30 minutos sob radiação solar usando como catalisador um óxido misto ($\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/(\text{SiO}_2)$) (MAGNAGO *et al.*, 2024).

Para o estudo da cinética da reação de descoloração do azul de metileno, a equação de pseudoprimeira ordem (Equação 38) apresentou o melhor ajuste aos dados obtidos, demonstrando sua adequação para descrever o comportamento da reação.

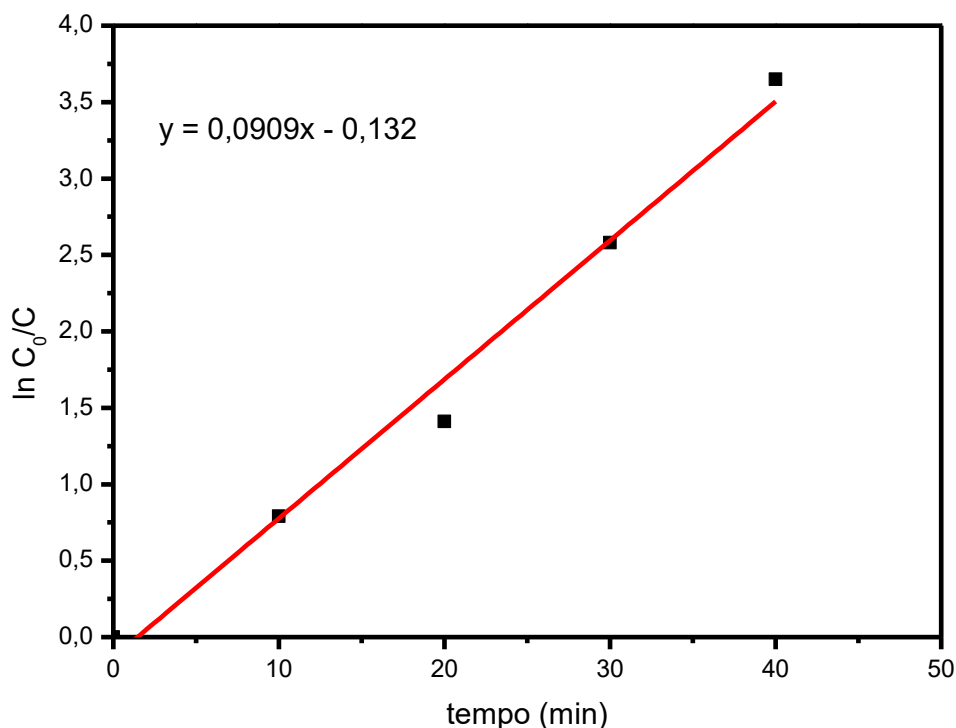
$$\ln \frac{C_0}{C} = kt$$

Equação 38

onde C_0 é a concentração inicial de AM, C é a concentração do corante no tempo t e k é a constante de velocidade de pseudo primeira ordem.

A Figura 27 mostra o gráfico cinético em termos de $\ln C_0/C$ versus tempo de irradiação (em minutos).

Figura 27: Gráfico da cinética de descoloração do corante azul de metileno em pseudoprimeira ordem.



Fonte: Elaboração própria (2025).

A constante aparentemente de primeira ordem e o coeficiente de correlação foram $0,0909 \text{ min}^{-1}$ e $0,9816$, respectivamente. A etapa determinante da taxa de reação depende da formação de $(\text{OH}\cdot)$.

Almeida e colaboradores (2025) obtiveram a constante de primeira ordem e o coeficiente de correlação de $0,06457 \text{ min}^{-1}$ e $0,95438$, respectivamente, para a descoloração do azul de metileno usando a ferrita de cobalto como catalisador (Almeida *et al.*, 2025).

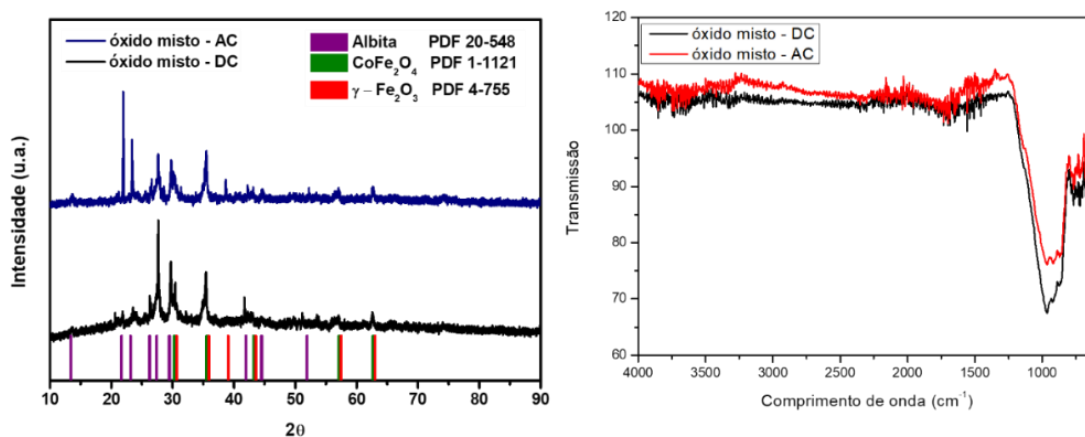
4.3.4 Análises por DRX, FTIR e ICP-OES do óxido misto e da solução após o processo foto Fenton

O óxido misto após catálise foi retirado da solução com ajuda de um ímã e analisado por Raio X e FTIR, como mostrado na figura 28(a) e 28(b), respectivamente, antes da catálise (AC) e depois da catálise (DC). Pelo difratograma de raio X observa-se que depois da catálise a intensidade do pico da albita em $23,344$ e $25,856$ diminuiu, isso representa uma provável lixiviação dos metais da superfície do óxido, esse resultado está de acordo com os resultados de ICP-OES da solução após catálise

(Tabela 7) que apresentou concentrações dos metais, Al, Na e Si na solução após a descoloração do corante.

Observando o espectro do FTIR (Figura 28 (b)) nota-se que não há diferença das bandas antes e após a catálise, sendo assim por essa técnica não se observa a adsorção do corante na superfície do catalisador.

Figura 28: Raio X (a) e FTIR (b) antes e após catálise.



Fonte: Elaboração própria (2025).

Após a reação do Sistema IV, a solução resultante foi analisada por ICP-OES determinando as concentrações em mg/L dos metais Al, Ca, Fe, K, Mg, Si, Co, Cu e Na e os resultados são apresentados na Tabela 7. De acordo com a Resolução CONAMA nº 430/2011, que estabelece os padrões para a disposição de efluentes no Brasil, o limite máximo de ferro dissolvido é de 15 mg/L. Nesse contexto, o teor de ferro permaneceu abaixo desse limite, assegurando a conformidade com a norma. Os demais elementos apresentam risco mínimo e não possuem limites específicos de descarte sob essa resolução. Consequentemente, a solução não apresenta risco ambiental no momento do descarte, alinhando-se aos princípios da Química Verde.

Tabela 7: Concentração dos elementos em mg/L na solução após descoloração do corante azul de metileno com o óxido.

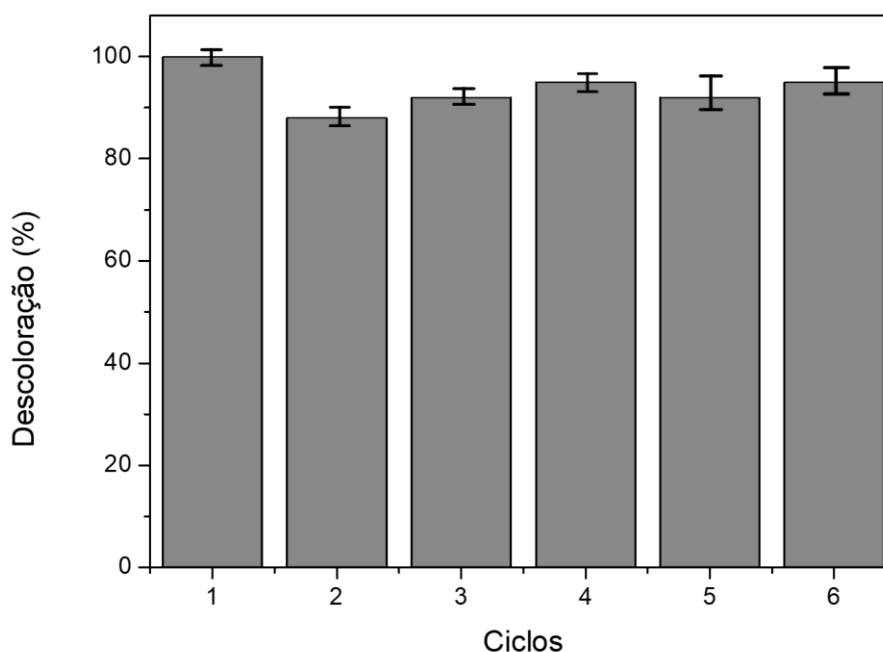
Elementos	Concentração (mg/L)
Al	0,20 ± 0,01
Ca	4,8 ± 0,4
Fe	2,3 ± 0,2
K	0,10 ± 0,03
Mg	0,20 ± 0,03
Si	1,15
Co	< 0,005
Cu	< 0,003
Na	6,6 ± 0,6

*medidas do limite de quantificação

Fonte: Elaboração própria (2025).

A Figura 29 apresenta o desempenho de reutilização do óxido misto ao longo de seis ciclos de descoloração do AM em presença de radiação UV-VIS. A descoloração foi de 100, 87,6, 92, 94, 92, 95% nos ciclos 1, 2, 3, 4, 5 e 6, respectivamente, após 50 minutos de reação. Essa diminuição na eficiência entre o primeiro e segundo ciclos e o aumento entre o segundo e terceiro ciclos pode ser atribuída à limpeza na superfície do catalisador, como mostrado no raio X após a catálise, Figura 28a. O terceiro, quarto, quinto e sexto ciclos permaneceram com valores próximos, demonstrando que o óxido misto tem alta estabilidade e pode ser reutilizado e aplicado de forma prática para o tratamento de águas residuais têxteis.

Figura 29: Descoloração do corante AM após sucessivos ciclos de uso do óxido misto.



Fonte: Elaboração própria (2025).

Magnago e colaboradores (2024) obtiveram a descoloração do corante azul de metileno de 95,18, 97,63, 95,71, 96,72 e 83,35% nos ciclos 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente, após 30 minutos de reação, utilizando como catalisador um óxido misto ($\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/(\text{SiO}_2)$) (MAGNAGO *et al.*, 2024).

4.3.5 Aplicação do óxido misto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@/\text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ como pseudocapacitor eletroquímico

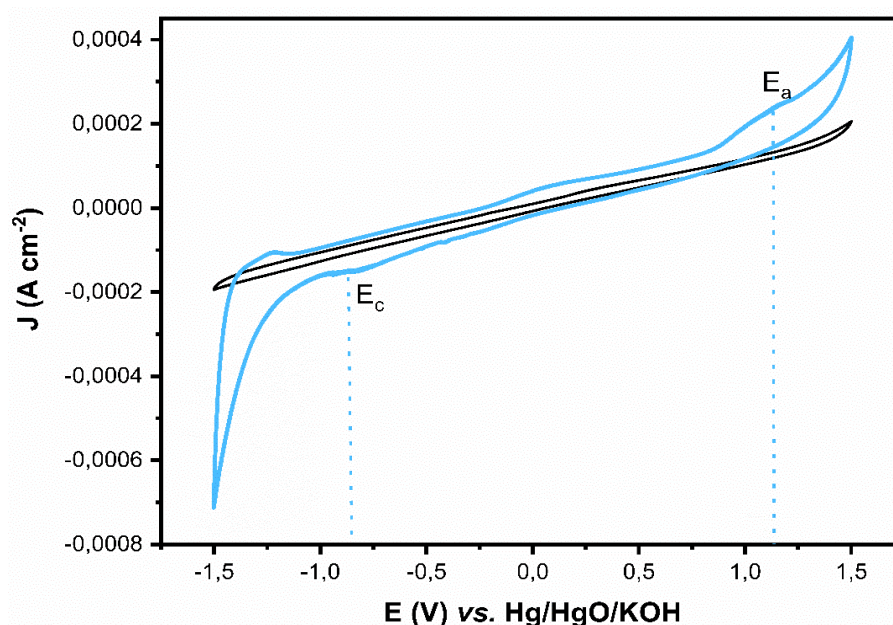
Para a investigação dos processos de armazenamento de carga foram realizadas as medidas de voltametria cíclica com as amostras de lama abrasiva. De acordo com as medidas de DRX (Figura 11a), o resíduo contém sílica, mica, quartzo, magnetita e a fase polimorfa $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (FeOFeO_2) que é eletroquimicamente ativa. Esta fase também está presente no material reciclado. A Figura 30 apresenta o perfil voltamétrico do substrato de carbono vítreo e da GRA (precursor da síntese do

CoFe₂O₄/γ-Fe₂O₃@SiO₂/NaAlSi₃O₈). As voltametrias cíclicas de varredura potenciostática foram realizadas na velocidade de varredura de 100,0 mV s⁻¹ no sentido anódico e apresentou um perfil típico de processos de oxirredução, com um pico em 1,3 V vs. Hg/HgOO associado a oxidação do ferro presente no resíduos de Fe²⁺ para Fe³⁺, e um pico de redução em -0.955 V vs. Hg/HgO relacionado a redução do Fe³⁺ para Fe²⁺. Este processo pode ser explicado pela reação apresentada na Equação 39 reação:



Durante a varredura podem ocorrer processos difusionais catódicos, onde há o processo de intercalação do K⁺ e na varredura anódica, há a desintercalação destes íons dos sítios vazios, sendo um processo termodinamicamente favorecido.

Figura 30: Voltamograma cíclico de varredura da lama abrasiva e velocidades de varredura de 100,0 mV s⁻¹.



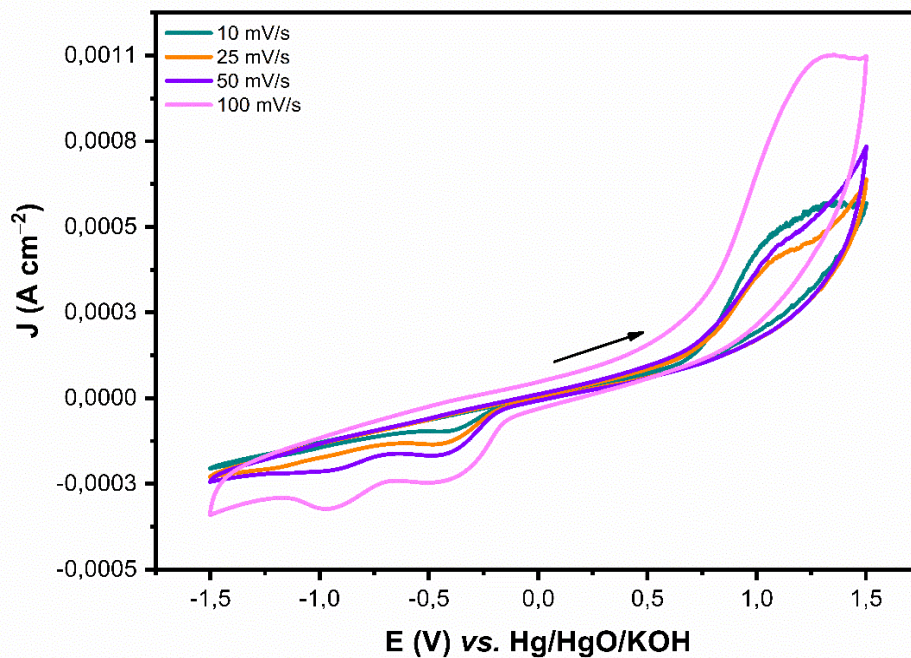
Fonte: Elaboração própria (2025).

A Figura 31, apresenta ciclos voltamétricos com perfil característico de processos Faradaicos, com um patamar anódico centrado em 1,2 V vs. Hg/HgO relacionado a oxidação do Co²⁺ para o estado intermediário Co³⁺ e depois para Co⁴⁺. No processo reverso, é observado um patamar de potencial catódico centrado em -0,352 V vs. Hg/HgO associado a redução do Co⁴⁺ para Co³⁺ e depois para Co²⁺, e um segundo pico de redução é observado em -0.955 V vs. Hg/HgO relacionado a redução

do Fe^{3+} da estrutura da FeOOHFeO_2 a Fe^{2+} . As equações 40, 41 e 42 representam os processos de carga do material, seguido do processo de descarga do material representados na equação 43, 44 e 45.

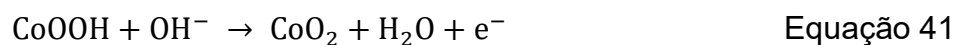
O armazenamento de carga em materiais à base de ferrita de cobalto é causado principalmente por meio da dupla camada elétrica e reações de oxirredução na interface eletrodo-eletrólito e também ocorre a intercalação-desintercalação de íons K^+ do eletrólito KOH na estrutura cristalina da CoFe_2O_4 , à medida que a taxa de varredura aumenta e é observado o aumento da corrente de pico.

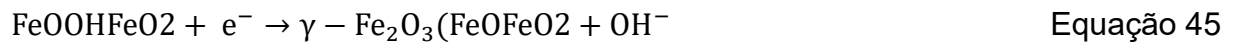
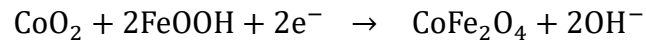
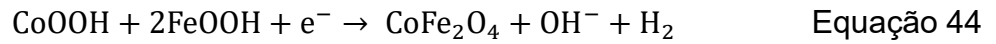
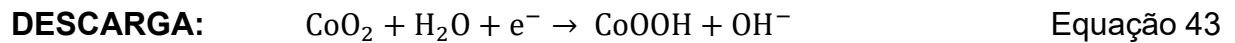
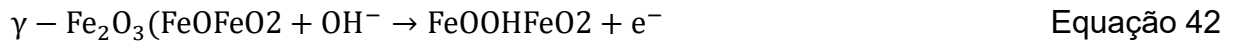
Figura 31: Voltamograma cíclico de varredura do óxido misto reciclado realizado em 10 ciclos de varredura, e velocidades de varredura de $10,0 \text{ mV s}^{-1}$, $25,0 \text{ mV s}^{-1}$, $50,0 \text{ mV s}^{-1}$ e 100 mV s^{-1} .



Fonte: Elaboração própria (2025).

O processo de carga e descarga da fase γ - Fe_2O_3 também acontecem neste intervalo de potenciais.





Nos processos de carga e descarga foram utilizados uma densidade de corrente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$. As curvas apresentam perfil pseudocapacitivo, como observado nos voltamogramas. A capacitância específica ($C_{\text{específica}}$), capacidade específica ($c_{\text{específica}}$), eficiência coulômbica (e), e densidade de energia (u_E) foram calculadas a partir das Equações 20, 21, 22 e 23, respectivamente.

$$C_{\text{(específica)}} = \frac{I_{\text{descarga}} \times t_{\text{descarga}}}{\Delta E \times m} \quad \text{Equação 20}$$

$$c_{\text{(específica)}} = \frac{I_{\text{descarga}} \times t_{\text{descarga}}}{m} \quad \text{Equação 21}$$

$$e = \frac{t_{\text{descarga}}}{t_{\text{carga}}} \times 100\% \quad \text{Equação 22}$$

$$u_E = \frac{C_{\text{específica}} (\Delta E)^2}{2 \times 3,6} \quad \text{Equação 23}$$

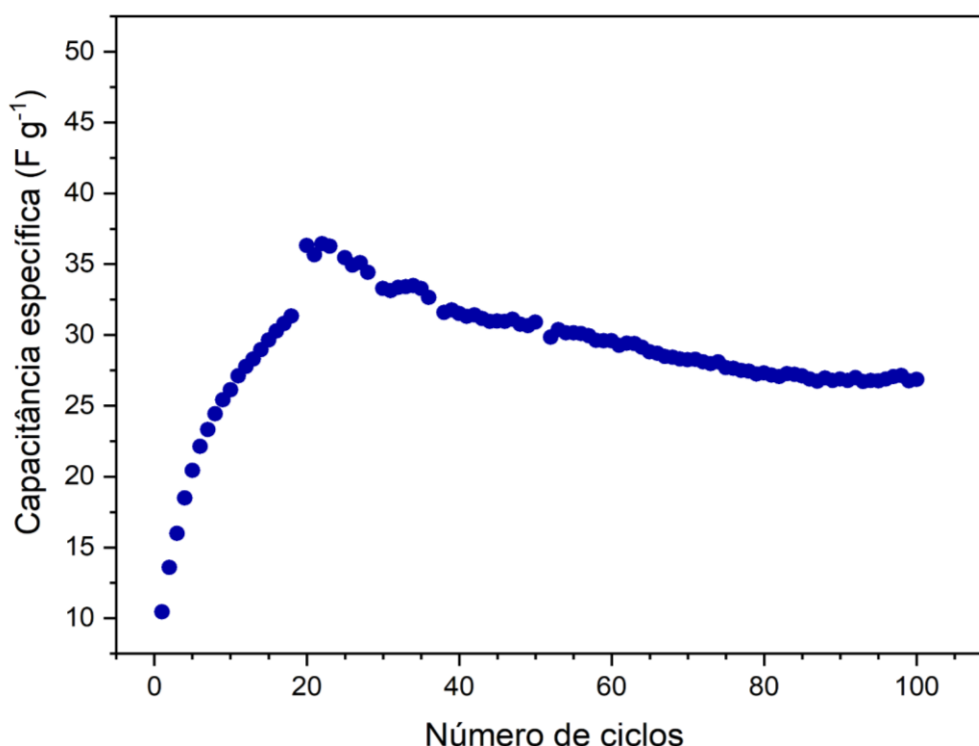
Sendo I a corrente Faradaica; t o tempo em segundos; ΔE a diferença de potencial de varredura do sentido anódico, seguindo para a varredura catódico; m massa do material na superfície do eletrodo.

A capacitância específica no primeiro ciclo de carga e descarga, foi de $10,46 \text{ F g}^{-1}$ e aumentou atingindo a capacitância máxima de $37,50 \text{ F g}^{-1}$ no vigésimo ciclo. Esse aumento de capacitância está relacionado à ativação do eletrodo. Em seguida, a capacitância diminui devido à perda de estabilidade e no centésimo ciclo, obtém-se um valor total de $29,04 \text{ F g}^{-1}$, como apresentado na Figura 32.

Magnago e colaboradores (2024) obtiveram uma capacitância específica de $87,16 \text{ F g}^{-1}$ e $4,64 \text{ F g}^{-1}$ dos óxidos mistos $\text{ZnO/Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ sintetizados (MAGNAGO *et al.*, 2024). Godlaveeti e colaboradores (2024) demonstraram uma capacitância específica de 157 F g^{-1} para o compósito CeO_2/NiS nas aplicações de

armazenamento de energia (GODLAVEETI *et al.*, 2024). Essa diferença pode ser atribuída à natureza heterogênea do resíduo de mineração utilizado e à menor área superficial que reduzem a condutividade elétrica global. Apesar disso, a tendência de ativação com o ciclo confirma a boa reversibilidade redox e demonstra que o material reciclado apresenta propriedades capacitivas estáveis.

Figura 32: Capacitância específica em cada ciclo de carga/descarga do óxido misto.

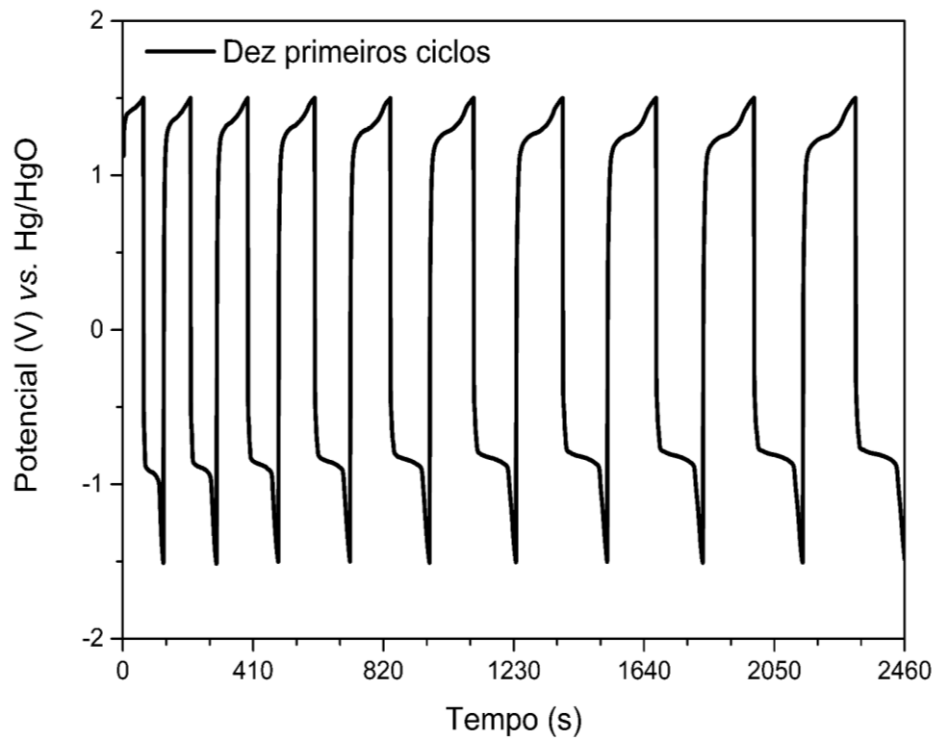


Fonte: Elaboração própria (2025).

A Figura 33, apresenta as curvas de carga e descarga. A densidade de energia do material é de 36,41 Wh kg⁻¹. O armazenamento de energia eletroquímica mostrou-se dentro dos valores determinados para outros óxidos mistos descritos na literatura, como o MnO₂/Fe₂O₃ (15,58 Wh kg⁻¹ a 399 W kg⁻¹), (GAO *et al.*, 2023) e o NiCo₂S₄/Fe₂O₃ (25 Wh kg⁻¹ a 54 W kg⁻¹) (PHAKKHAWAN *et al.*, 2022).

A capacidade específica obtida de 87,26 mAh g⁻¹ e uma eficiência Coulômbica de 88,81%, demonstrando sua boa reversibilidade eletroquímica nos ciclos de carga/descarga.

Figura 33: Dez primeiros ciclos de carga/descarga galvanostática do óxido misto sintetizado.



Fonte: Elaboração própria (2025).

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo demonstram de forma consistente que a lama abrasiva proveniente da indústria de mármore e granito apresenta elevado potencial para aplicação como material catalítico em processos oxidativos avançados do tipo Fenton, configurando-se como uma alternativa sustentável para o tratamento de efluentes contendo corantes orgânicos. A utilização de um resíduo industrial como catalisador não apenas agrega valor a um passivo ambiental, como também reduz a dependência de materiais comerciais, alinhando-se aos princípios da economia circular.

A superioridade do processo foto Fenton em relação aos processos Fenton heterogêneo e UV/H₂O₂ ficou claramente evidenciada pela maior velocidade de descoloração do azul de metileno (AM). Esse desempenho pode ser atribuído à sinergia entre a decomposição catalítica e a foto decomposição do peróxido de hidrogênio, que promove uma maior geração de radicais hidroxila (\bullet OH), espécies altamente reativas responsáveis pela degradação do corante. Esse comportamento confirma a relevância da radiação UV como fator intensificador do processo oxidativo. Entre as amostras estudadas (GRA, GRR e GRM), a GRM se destacou de forma significativa, atingindo 98% de descoloração do AM em apenas 5 minutos de reação foto Fenton em pH 3. Esse resultado evidencia sua elevada atividade catalítica, quando comparada às amostras GRA e GRR, que necessitaram de tempos reacionais mais longos para alcançar eficiências inferiores. Embora todas as amostras tenham alcançado descoloração superior a 99% após 60 minutos, a rapidez da GRM representa uma vantagem operacional importante, especialmente sob a perspectiva de aplicações em escala real, onde menor tempo de tratamento implica redução de custos energéticos e operacionais.

No processo Fenton heterogêneo, na ausência de radiação UV, a amostra GRM também apresentou desempenho superior, alcançando 99% de descoloração em 60 minutos, enquanto GRA e GRR apresentaram eficiências significativamente menores. Esse resultado reforça que a composição e as características físico-químicas da GRM favorecem a ativação do peróxido de hidrogênio mesmo sem estímulo fotônico, consolidando-a como o material mais promissor dentre os resíduos avaliados. Outro aspecto relevante é a elevada estabilidade catalítica da amostra GRM, comprovada por sua reutilização em ciclos sucessivos, mantendo eficiência superior

a 99% de descoloração após cinco ciclos. Essa característica é fundamental para a viabilidade tecnológica do material, uma vez que a estabilidade e a possibilidade de reuso são critérios decisivos para aplicações industriais. Além disso, a eficiência mantida em pH natural, especialmente no processo foto Fenton, indica potencial para aplicação prática, reduzindo a necessidade de ajustes de pH e, conseqüentemente, os custos associados ao tratamento do efluente.

O óxido misto ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), sintetizado a partir de resíduos de baterias de íons de lítio (LIBs) e da lama abrasiva, apresentou propriedades estruturais e ópticas que o tornam altamente promissor para aplicações catalíticas. Seu band-gap de 3,2 eV e morfologia nanométrica favoreceram o desempenho fotocatalítico, resultando em 100% de descoloração do azul de metileno em 50 minutos sob condições otimizadas. A cinética de pseudoprimeira ordem, com constante de velocidade de $0,0909 \text{ min}^{-1}$, confirma a eficiência do material na degradação do corante.

A estabilidade do óxido misto após seis ciclos de reutilização, mantendo 95% de descoloração, reforça sua robustez e potencial de aplicação contínua. Além disso, a natureza bifuncional do material amplia significativamente sua relevância científica e tecnológica, uma vez que, além da aplicação ambiental, ele apresentou desempenho eletroquímico compatível com materiais pseudocapacitivos, com capacitância máxima de $37,50 \text{ F g}^{-1}$, capacidade específica de $87,26 \text{ mAh g}^{-1}$, densidade de energia de $36,41 \text{ Wh kg}^{-1}$ e eficiência Coulômbica de 88,81%. Esses resultados indicam elevada reversibilidade e eficiência em ciclos de carga e descarga, ampliando o escopo de aplicação do material para sistemas de armazenamento de energia.

Dessa forma, este estudo representa um avanço significativo no desenvolvimento de soluções sustentáveis e multifuncionais para o tratamento de efluentes e reaproveitamento de resíduos industriais. A integração entre remediação ambiental e aproveitamento energético reforça a importância da conscientização ambiental e da preservação de recursos minerais e energéticos ao longo da cadeia produtiva, contribuindo de maneira efetiva para o desenvolvimento sustentável e para a consolidação da economia circular.

REFERÊNCIAS

- ACCHAR, W.; AVELINO, K. A.; SEGADÃES, A. M. Granite waste and coffee husk ash synergistic effect on clay-based ceramics. **Advances in Applied Ceramics**, v. 115, p. 236-242, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1080/17436753.2015.1126989>.
- ALMEIDA, J. R.; MOURA, M. N.; MAGNAGO, L. B.; ROCHA, A. K. S.; COELHO, E. L. D.; FERREIRA, S. A. D.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Sustainable Recycling of Spent Li-Ion Batteries and Iron Ore Tailings for Cobalt Ferrite Synthesis and Its Dual Applications as a Photocatalyst in Solar Photo-Fenton Process and an Electrochemical Sensor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 36, p. 1-17, 2025. DOI: <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20240137>.
- ALULEMA-PULLUPAXI, P.; ESPINOZA-MONTERO, P. J.; SIGCHA-PALLO, C.; VARGAS, R.; FERNÁNDEZ, L.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M.; PAZ, J. L. Fundamentals and applications of photoelectrocatalysis as an efficient process to remove pollutants from water: a review. **Chemosphere**, v. 281, p. 130821, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130821>.
- ANNIE VINOSHA, P.; JEROME DAS, S. Investigation on the role of pH for the structural, optical and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles and its effect on the photo-Fenton activity. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 2, p. 8662-8671, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.291>.
- AZEVEDO, A. R. G., de; MARVILA, M. T.; BARROSO, L. S.; ZANELATO, E. B.; ALEXANDRE, J.; XAVIER, G. C.; MONTEIRO, S. N. Effect of granite residue incorporation on the behavior of mortars. **Materials**, v. 12, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma12091449>.
- BEARD, K. W. **Linden's Handbook of Batteries**. 5. ed. [S. l.]: McGraw-Hill Education, 2019.
- BEHURA, R.; SAKTHIVEL, R.; DAS, N. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles from waste iron ore tailings and spent lithium ion batteries for photo/sono-catalytic degradation of Congo red. **Powder Technology**, v. 386, p. 519-527, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.03.066>.
- BENASSI, J. C. *Estudo de remoção de cor de um efluente têxtil sintético contendo corante índigo blue tratado por Processos Oxidativos Avançados utilizando Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}), foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) e oxidação fotoquímica (UV/H_2O_2)*. 2021. 132 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) — Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021. DOI: <https://doi.org/10.11606/D.100.2021.tde-05112021-110647>.
- BESSY, T. C.; BINDHU, M. R.; JOHNSON, J.; RAJAGOPAL, R.; KUPPUSAMY, P. Environmental photochemistry by cobalt-doped magnesium ferrites: UV light assisted degradation of anionic azo and cationic thiazine dyes. **Chemosphere**, v. 299, p. 134396, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134396>.
- BIAZATI, L. B.; LORENZINI, L.; FERREIRA, S. A. D.; PORTO, A. O.; DE CASTRO, E. V. R.; FABRIS, J. D.; DE FREITAS, M. B. J. G.; LELIS, M. F. F. Influence of the

local structure on the photocatalytic properties of zinc spinel ferrite nanoparticles. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 33, p. 135, 2022.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. 10. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2018.

COMELLO, S.; GLENK, G.; REICHELSTEIN, S. Transitioning to clean energy transportation services: life-cycle cost analysis for vehicle fleets. **Applied Energy**, v. 285, p. 116408, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.116408>.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011: dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. **Diário Oficial da União**, Brasília, n. 92, p. 89, 16 maio 2011.

COSTA, R. C. C.; LELIS, M. F. F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. V. A.; SILVA, C. N.; LAGO, R. M. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe₃-xM_xO₄ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H₂O₂. **Catalysis Communications**, v. 4, n. 10, p. 525-529, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2003.08.002>.

FREITAS, M. B. J. G.; FERNANDES, A. A. R.; LELIS, M. F. F.; *et al.* [Sem título informado]. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 103144, 2019.

GADO, R. A. The feasibility of recycling marble & granite sludge in the polymer-modified cementitious mortars. Part A: in polymer-modified cementitious adhesive mortar. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 159, p. 978-991, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.01.059>.

GHORBANI, S.; TAJI, I.; TAVAKKOLIZADEH, M.; DAVODI, A.; DE BRITO, J. Improving corrosion resistance of steel rebars in concrete with marble and granite waste dust as partial cement replacement. **Construction and Building Materials**, v. 185, p. 110-119, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.066>.

GODLAVEETI, S. K.; ARLA, S. K.; TAWFEEK, A. M.; SANGARAJU, S.; JOO, S. W.; SOMALA, A. R. Synthesis and electrochemical performance of CeO₂/NiS nanocomposite for enhanced asymmetric supercapacitor device applications. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 184, p. 108796, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108796>.

HOSNI, N.; SELMI, W.; ZEHANI, K.; HAMZEOUI, A. H.; MAGHRAOUI-MEHERZI, H. Low-cost 3D-nanoflowers electrode for energy charge storage to pseudocapacitor device. **Journal of Energy Storage**, v. 42, p. 103019, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103019>.

IRANI, M.; ROSHANFEKR, L.; POURAHMAD, H.; HARIRIAN, I. Optimization of the combined adsorption/photo-Fenton method for the simultaneous removal of phenol and paracetamol in a binary system. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 206, p. 1-7, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.12.009>.

ISMAEL, M. Ferrites as solar photocatalytic materials and their activities in solar energy conversion and environmental protection: a review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 219, p. 110786, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110786>.

JANSSSENS, R.; CRISTOVAO, M. B.; BRONZE, M. R.; CRESPO, J. G.; PEREIRA, V. J.; LUIS, P. [Sem título informado]. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 103351, 2019.

KALAM, A.; AL-SEHEMI, A. G.; ASSIRI, M.; DU, G.; AHMAD, T.; AHMAD, I.; PANNIPARA, M. Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H₂O₂/visible light. **Results in Physics**, v. 8, p. 1046-1053, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.01.045>.

KAVITHA, S.; KURIAN, M. Effect of zirconium doping in the microstructure, magnetic and dielectric properties of cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 799, p. 147-159, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.183>.

KIMBROUGH, D. E.; WAKAKUWA, J. R. [Sem título informado]. **Environmental Science & Technology**, v. 23, p. 898, 1989.

KUMBHAR, V. S.; JAGADALE, A. D.; SHINDE, N. M.; LOKHANDE, C. D. Chemical synthesis of cobalt spinel ferrite (CoFe₂O₄) nanoflakes for application in supercapacitors. **Applied Surface Science**, v. 259, p. 39-43, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.034>.

LEAL, V. M.; RIBEIRO, J. S.; COELHO, E. L. D.; FREITAS, M. B. J. G. Review: recycling of spent lithium-ion batteries as a sustainable solution to obtain raw materials for different applications. **Journal of Energy Chemistry**, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.08.005>.

LI, Y.; YU, H.; ZHENG, L.; WEN, J.; WU, C.; TAN, Y. Compressive strength of fly ash magnesium oxychloride cement containing granite wastes. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 1-7, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.06.016>.

LONDON METAL EXCHANGE (LME). **Price of non-ferrous metals**. [S. l.: s. n.], 2023.

LONG, Z.; LI, Q.; WEI, T.; ZHANG, G.; REN, Z. Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 395, p. 122599, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122599>.

LOPES, M. M. S.; ALVARENGA, R. C. S. S.; PEDROTI, L. G.; RIBEIRO, J. C. L.; DE CARVALHO, A. F.; CARDOSO, F. P.; MENDES, B. C. Influence of the incorporation of granite waste on the hiding power and abrasion resistance of soil pigment-based

paints. **Construction and Building Materials**, v. 205, p. 463-474, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.046>.

MA, D.; YI, H.; LAI, C.; LIU, X.; HUO, X.; AN, Z.; LI, L.; FU, Y.; LI, B.; ZHANG, M.; QIN, L.; LIU, S.; YANG, L. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 275, p. 130104, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>.

MAGNAGO, L. B.; BETIM, F. S.; ALMEIDA, J. R.; MOURA, M. N.; COELHO, E. L. D.; LEAL, V. M.; FERREIRA, S. A. D.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Synthesis of SiO₂/ZnO/Fe₂O₃/ZnFe₂O₄ from spent alkaline batteries and mining tailings applied as a photocatalyst and pseudocapacitor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2024. DOI: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20230184>.

MARTENS, D. L.; WANG, D. K.; MOTUZAS, J.; SMART, S.; DA COSTA, J. C. D. Modulation of microporous/mesoporous structures in self-templated cobalt-silica. **Scientific Reports**, v. 5, n. 7970, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep07970>.

MEDINA, G.; DEL BOSQUE, I. F. S.; FRÍAS, M.; DE ROJAS, M. I. S.; MEDINA, C. Granite quarry waste as a future eco-efficient supplementary cementitious material (SCM): scientific and technical considerations. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 467-476, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.048>.

MIR, A. H.; TOULEMOND, M.; JEGOU, C.; MIRO, S.; SERRUYS, Y.; BOUFFARD, S.; PEUGET, S. Understanding and simulating the material behavior during multi-particle irradiations. **Scientific Reports**, v. 6, n. 30191, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep30191>.

MITRAN, G.; CACCIAGUERRA, T.; LORIDANT, S.; TICHIT, D.; MARCU, I. C. Oxidative dehydrogenation of propane over cobalt-containing mixed oxides obtained from LDH precursors. **Applied Catalysis A: General**, v. 417-418, p. 153-162, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.12.038>.

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. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103716, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103716>.

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 CoFe₂O₄ recycled from spent Li-ion batteries. **Chemosphere**, v. 182, p. 339-347, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.036>.

MOURA, M. N.; ALMEIDA, J. R.; MAGNAGO, L. B.; CAMPOS, A. C. S.; COELHO, E. L. D.; OLIVEIRA, T. M.; NEVES, T. R.; FERREIRA, S. A. D.; MARQUES, F. C.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Recycling of Solid and Electronic Waste for the Synthesis of CoFe₂O₄/γ-Fe₂O₃@SiO₂/NaAlSi₃O₈ and Its Application as a

Photocatalyst and Pseudocapacitor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2025. DOI: <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20250064>.

MOURA, M. N.; CAMPOS, A. C. S.; NEVES, V. L. O.; POLONINI, V. P.; ALMEIDA, J. R.; MAGNAGO, L. B.; FERREIRA, S. A. D.; MARQUES, F. C.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. APLICAÇÃO DA LAMA DE BENEFICIAMENTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS COMO CATALISADOR NO PROCESSO FOTO FENTON PARA A DESCOLORAÇÃO DE CORANTE EM SOLUÇÃO AQUOSO. **Química Nova**, 1 jan. 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20240069>.

NADEEM, N.; YASEEN, M.; REHAN, Z. A.; *et al.* Coal fly ash supported CoFe₂O₄ nanocomposites: synergetic Fenton-like and photocatalytic degradation of methylene blue. **Environmental Research**, v. 206, p. 112280, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112280>.

NASCIMENTO, G. E.; SILVA, P. K. A.; NAPOLEÃO, D. C.; *et al.* Degradation of the residual textile mixture cetyltrimethylammonium bromide/Remazol yellow RNL-150%/Reactive blue BF-5G: evaluation photo-peroxidation and photo-Fenton processes in LED and UV-C photoreactors. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12815-3>.

OKAFOR, C. C.; MADU, C. N.; AJAERO, C. C. IBEKWE, J. C.; NZEKWE, C. A. Sustainable management of textile and clothing. *Clean Technologies and Recycling*, v.1, n. 1, p. 70-87, Set. 2021.

ORDOÑEZ, J.; GAGO, E. J.; GIRARD, A. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.363>.

PERAMUNE, D.; MANATUNGA, D. C.; DASSANAYAKE, R. S.; *et al.* Recent advances in biopolymer-based advanced oxidation processes for dye removal applications: a review. **Environmental Research**, v. 215, p. 114242, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114242>.

RAMOS, T.; MATOS, A. M.; SCHMIDT, B.; RIO, J.; SOUSA-COUTINHO, J. Granitic quarry sludge waste in mortar: effect on strength and durability. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 1001-1009, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.098>.

RAMOS, R. O.; ALBUQUERQUE, M. V. C.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T.; LEITE, V. D. [Sem título informado]. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, p. 101535, 2020.

SALIH, S. K.; ALI, L. I. A.; OMAR, K. A.; MUSTAFÁ, R. M. Adsorptive performance of modified CoFe₂O₄@SiO₂ magnetic nanoparticles for removal of toxic Cd(II) from aqueous solutions and study their kinetics, isotherm, thermodynamic, and reusability. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 20, n. 12, p. 3009-3022, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13738-023-02893-9>.

SANTHOSH, G.; NAYAKA, G. P. Cobalt recovery from spent Li-ion batteries using lactic acid as dissolution agent. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 3, p. 100122, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100122>.

SHARMA, N. K.; KUMAR, P.; KUMAR, S.; THOMAS, B. S.; GUPTA, R. C. Properties of concrete containing polished granite waste as partial substitution of coarse aggregate. **Construction and Building Materials**, v. 151, p. 158-163, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.081>.

SILLANPÄÄ, M.; NCIBI, C. **The Circular Economy: Case Studies about the Transition from the Linear Economy**. Lappeenranta: LUT University; Cambridge, MA: Academic Press, 2019.

SINGH, J.; SHARMA, S.; AANCHAL; BASU, S. [Sem título informado]. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 376, p. 32, 2019.

SONU; DUTTA, V.; SHARMA, S.; RAIZADA, P.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; GUPTA, V. K.; SINGH, P. Review on augmentation in photocatalytic activity of CoFe₂O₄ via heterojunction formation for photocatalysis of organic pollutants in water. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 23, n. 8, p. 1119-1136, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2019.07.003>.

SOUFI, A.; HAJJAOUI, H.; ELMOUBARKI, R.; ABDENNOURI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N. Spinel ferrites nanoparticles: synthesis methods and application in heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutants – a review. **Applied Surface Science Advances**, v. 6, p. 100145, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100145>.

SOUZA, B. G., de; FIGUEIRA, G.; CARVALHO, M. H.; *et al.* A novel synthesis route to obtain magnetic nanocrystalline cobalt ferrite with photo-Fenton activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 257, p. 123741, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123741>.

STATISTA. Production of cell phones in China from December 2020 to December 2021. 2022.

STATISTA. Total unit shipments of personal computers (PCs) worldwide from 2006 to 2022. 2023.

SU, M.; HE, C.; SHARMA, V. K.; ASI, M. A.; XIA, D.; LI, X. Z.; DENG, H.; XIONG, Y. Mesoporous zinc ferrite: synthesis, characterization, and photocatalytic activity with H₂O₂/visible light. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211-212, p. 95-103, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.006>.

THU, P. T. K.; TRINH, N. D.; HOAN, N. T. V.; *et al.* Synthesis of cobalt ferrite and simultaneous determination of ascorbic acid, acetaminophen and caffeine by voltammetric method using cobalt ferrite modified electrode. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 18, p. 17245-17261, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02072-8>.

VIDAL, F. W. H.; AZEVEDO, H. C. A.; CASTRO, N. F. **Tecnologia de Rochas Ornamentais: Pesquisa, Lavra e Beneficiamento**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014.

WANG, X.; LIN, Y.; ZHANG, Z. C.; BIAN, J. Y. Photocatalytic activities of multiferroic bismuth ferrite nanoparticles prepared by glycol-based sol-gel process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 60, n. 1, p. 1-5, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2542-4>.

WANG, X.; ZHU, J.; ZHANG, Y.; JIANG, J.; WEI, S. One-pot synthesis and optical properties of monodisperse ZnSe colloidal microspheres. **Applied Physics A**, v. 99, n. 3, p. 651-656, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5692-2>.

WEN, C.; ZHU, Y.-J.; KANBARA, T.; ZHU, H.-Z.; XIAO, C.-F. Effects of I and F co-doped TiO₂ on the photocatalytic degradation of methylene blue. **Desalination**, v. 249, n. 2, p. 621-625, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.028>.

XAVIER, G. C.; AZEVEDO, A. R. G., de; ALEXANDRE, J.; MONTEIRO, S. N.; PEDROTI, L. G. Determination of useful life of red ceramic parts incorporated with ornamental stone waste. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, 2019. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002590](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002590).

YANG, X.; WANG, X.; ZHANG, Z. Synthesis and optical properties of single-crystalline bismuth selenide nanorods via a convenient route. **Journal of Crystal Growth**, v. 276, n. 3-4, p. 566-570, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2004.11.422>.

YANG, Y.; YANG, H.; CAO, H.; *et al.* Direct preparation of efficient catalyst for oxygen evolution reaction and high-purity Li₂CO₃ from spent LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ batteries. **Journal of Cleaner Production**, v. 236, p. 117576, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.051>.

ZARE, E. N.; IFTEKHAR, S.; PARK, Y.; JOSEPH, J.; SRIVASTAVA, V.; KHAN, M. A.; MAKVANDI, P.; SILLANPÄÄ, M.; VARMA, R. S. An overview on non-spherical semiconductors for heterogeneous photocatalytic degradation of organic water contaminants. **Chemosphere**, v. 280, p. 130907, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130907>.

ZULCÃO, R.; CALMON, J. L.; REBELLO, T. A.; VIEIRA, D. R. Life cycle assessment of the ornamental stone processing waste use in cement-based building materials. **Construction and Building Materials**, v. 257, p. 119523, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119523>.

ANEXO A: PUBLICAÇÃO DO ARTIGO CIENTÍFICO 1



Quím. Nova, Vol. 47, No. 10, e-20240069, 1-9, 2024

<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20240069>

APLICAÇÃO DA LAMA DE BENEFICIAMENTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS COMO CATALISADOR NO PROCESSO FOTO FENTON PARA A DESCOLORAÇÃO DE CORANTE EM SOLUÇÃO AQUOSO

Mayra N. Moura^a, Ana C. S. Campos^a, Victor L. O. Neves^a, Victória P. Polonini^a, Jenifer R. Almeida^a, Luma B. Magnago^a, Sandra A. D. Ferreira^a, Fabielle C. Marques^a, Marcos B. J. G. de Freitas^a e Maria F. F. Lelis^{a*}

^aDepartamento de Química, Centro de Ciências Exatas (DQUI/CCE), Universidade Federal do Espírito Santo, 29075-910 Vitória – ES, Brasil

^bInstituto Federal do Espírito Santo (IFES), Campus Cachoeiro de Itapemirim, Rodovia ES-482, Fazenda Morro Grande, 29311-970 Cachoeiro de Itapemirim – ES, Brasil

Recebido: 04/06/2024; aceito: 20/09/2024; publicado online: 18/10/2024

Artigo

APPLICATION OF ABRASIVE MUD FROM THE PROCESSING OF ORNAMENTAL ROCKS AS A CATALYST IN THE PHOTO FENTON PROCESS FOR THE DECOLORIZATION OF DYE IN AQUEOUS SOLUTION. The extraction and processing of ornamental rocks generate a very significant amount of waste, representing an environmental and public health problem. The residue is a fine-grained compound by rock powder and inputs used in the processing process have a potential economic value. The present study was carried out to evaluate the efficiency of the waste generated in the decoloration of an aqueous solution containing methylene blue dye, such as alternative for treating textile effluents. The samples were characterized by X-ray diffraction, inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. The catalytic properties of the samples were evaluated in the Fenton and photo Fenton reactions at pH 3 and natural pH. The best decolorization efficiency ($\approx 95\%$) was achieved using the GRM catalyst at pH 3, after 5 min of photo Fenton reaction. Importantly, owing to its excellent structural and chemical stability, the samples showed a decolorization efficiency above 95% after 5 consecutive cycles of 30 min of reaction. This innovative strategy not only offers a new prospect for the rational disposal of abrasive mud waste, but also contributes to minimizing environmental impacts, promoting sustainable development in the stone industry.

Keywords: waste; abrasive mud; decoloration; methylene blue; heterogeneous Fenton reactions.

INTRODUÇÃO

A destinação adequada dos rejeitos é um dos principais desafios enfrentados em todo o mundo. Motivado por questões sociais, econômicas, ambientais e culturais tem havido um incentivo global para a prática da reciclagem, uma solução promissora para mitigar o impacto ambiental causado pelo consumo de matérias primas e a geração de rejeito.^{1,2} Diminuir a formação de resíduos na fonte geradora e estudos sobre a sua reutilização são importantes para proporcionar benefícios ambientais e econômicos. As atividades relacionadas à extração e beneficiamento de rochas ornamentais promovem crescimento econômico no país, porém geram uma grande quantidade de resíduos que são, muitas vezes, destinados de forma inadequada.³ A utilização dos rejeitos como alternativa para o reaproveitamento é uma forma de proporcionar um desenvolvimento sustentável do setor, agregando valor a esses rejeitos, trazendo resultados positivos para a comunidade e para o meio ambiente.

O Brasil é o quinto produtor e exportador mundial de rochas ornamentais e os estados do Espírito Santo, Minas Gerais, Ceará e Bahia registraram em 2022 um faturamento superior a US\$ 10 milhões com as exportações. O Espírito Santo é responsável por aproximadamente 82,5% do total do faturamento, seguido por Minas Gerais com 10,7% do total brasileiro.⁴ Apesar do alto potencial econômico do setor de rochas ornamentais, estima-se que uma quantidade de 2 a 2,5 milhões de toneladas de rejeitos do setor são gerados por ano no Brasil.^{5,6} O beneficiamento de rochas ornamentais envolve a serragem dos blocos utilizando lâminas de teares com o

auxílio de uma lama abrasiva composta de água, granalha de aço e calcário ou carbureto de cálcio. A lama abrasiva, após processo de serragem, é um rejeito de granulação fina composta por pó de rocha e pelos insumos usados no beneficiamento.

Nesse contexto, o setor de rochas ornamentais enfrenta o desafio de descartar de forma adequada uma quantidade substancial de rejeitos ao longo do processo para evitar impactos ambientais, incluindo poluição do solo e da água e danos à vida aquática.^{7,8} Uma das dificuldades de aplicação da lama abrasiva se deve a sua composição heterogênea, proveniente das características intrínsecas das rochas extraídas e dos insumos utilizados em seu beneficiamento. Pesquisadores de diversas áreas do conhecimento têm buscado alternativas para inserir rejeitos no ciclo produtivo de novos materiais para que a economia do setor se torne cada vez mais sustentável e passe de linear para circular.^{9,10} Rejeitos de granito têm sido utilizados na produção de compósitos cerâmicos,^{10,11} concretos,^{12,13} argamassas,¹⁴ cimento^{2,15,16} e como pigmento inerte em tintas.¹⁷

Nos últimos anos vem crescendo o interesse pelo desenvolvimento de novas tecnologias capazes de remover contaminantes orgânicos presentes em efluentes industriais. A lama abrasiva proveniente da serragem de blocos de granitos (rochas silicatadas) e de mármore (rochas carbonáticas) do estado do Espírito Santo apresentam teor médio de SiO₂ em torno de 60 e 11% de Fe₂O₃.¹⁸ A lama abrasiva é um rejeito que pode ser utilizado nos processos oxidativos avançados (POA's) como fonte de ferro em reações do tipo Fenton para a redução de poluentes orgânicos e da cor proveniente dos corantes presente nos efluentes têxteis. Os POA's utilizam principalmente radicais hidroxila (\bullet OH), espécie altamente oxidante.¹⁹⁻²¹ A reação de Fenton é um tipo de POA, geralmente descrito pela Equação 1,^{22,23} na qual íons Fe²⁺, na presença de peróxido de hidrogênio, geram

*e-mail: mfflelis@yahoo.com.br

Associate Editor handled this article: Lucia Mascaro

<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20240069>

ANEXO B: PUBLICAÇÃO DO ARTIGO CIENTÍFICO 2

Journal of
the Brazilian
Chemical
Society

Full Paper

https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20250064
J. Braz. Chem. Soc. 2025, 36, 7, e-20250064, 1-13
©2025 Sociedade Brasileira de Química



Recycling of Solid and Electronic Waste for the Synthesis of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ and Its Application as a Photocatalyst and Pseudocapacitor

Mayra N. Moura,^{a,*} Jenifer R. Almeida,^b Luma B. Magnago,^c Ana C. S. Campos,^b
Edson L. D. Coelho,^b Talita M. de Oliveira,^c Tainara R. Neves,^d Sandra A. D. Ferreira,^b
Fabielle C. Marques,^e Maria F. F. Lelis^b and Marcos B. J. G. Freitas^b

^aUniversidade Federal do Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, 514, Goiabeiras, 29075-910 Vitória-ES, Brazil

^bInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, Avenida Vitória, 1729,
Jucutuquara, 29040-780 Vitória-ES, Brazil

^cInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, Rodovia BR-259, km 70,
Distrito de Itapina, 29717-000 Colatina-ES, Brazil

^dUniversidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte-MG, Brazil

^eInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo,
Rodovia Engenheiro Fabiano Vivácqua, 1.568, Morro Grande, 29322-000 Cachoeiro de Itapemirim-ES, Brazil

Disposing of industrial and electronic waste poses a significant environmental challenge. A sustainable solution involves converting waste into raw materials for new components. This study synthesized the mixed oxide $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ using abrasive sludge from the marble and granite industry and spent lithium-ion battery cathode material. X-ray diffraction (XRD) identified LiCoO_2 and graphite C in the battery cathode, while abrasive sludge contained iron ($\alpha\text{-Fe}$), magnetite (Fe_3O_4), albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), mica ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), calcite (CaCO_3), and dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). The structure and morphology of the mixed oxide revealed clusters of nanometric particles. The mixed oxide had a band gap of 3.1 eV. It was applied as a catalyst for dye degradation via the photo-Fenton process and as an electrochemical pseudocapacitor. Methylene blue (MB) decolorization reached 100% after 50 min, with pseudo-first-order kinetics (coefficient of determination (R^2) = 0.98). This efficiency remained even after six successive decolorization cycles. Electrochemical analysis revealed a maximum capacitance of 45.50 F g^{-1} , specific capacity of 87.26 mAh g^{-1} , energy density of 36.41 Wh kg^{-1} , and coulombic efficiency of 88.81%. These findings highlight its reversible pseudocapacitive profile and efficiency, underscoring its importance for sustainable development and circular economy.

Keywords: abrasive sludge, Fenton reaction, lithium-ion battery, pseudocapacitor

Introduction

Brazil ranked as the fifth largest producer and exporter of ornamental rocks in the world in 2020. Four states (Espírito Santo, Minas Gerais, Ceará, and Bahia) account for most of the export revenue of the country. Although economically important, the sector generates between 2 and 2.5 million tonnes of waste annually, mainly from rock extraction and processing.¹ The recovery of minerals and materials from rock waste can create new business opportunities and contribute to a circular economy. This possibility

implies a paradigm shift toward seeing waste as a valuable resource that can be reintroduced into the production cycle. Furthermore, the recycling of industrial wastes, such as abrasive sludge resulting from the cutting and polishing of marble and granite, promotes environmental sustainability. Research has explored different strategies to recycle rock waste.^{2,3} Granite waste has been used in the production of ceramic composites,^{4,5} concrete,^{6,7} mortars,^{8,9} cement,^{10,11} and as inert pigment in construction paints.¹²

The increasing popularity of electronic devices and electric vehicles powered by lithium-ion batteries (LIBs), combined with the fact that cobalt and lithium deposits are concentrated in a few countries, contributes to the scarcity of these critical metals.¹³ According to Statista

*e-mail: mayranicoli9@gmail.com
Editor handled this article: Rodrigo A. A. Muñoz (Associate)



This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License.

<https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20250064>