

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

**“Formação de eletrodepósitos de cádmio, síntese e aplicação em fotocatalise de óxido nanoparticulado de cádmio e óxidos de níquel, cádmio, cobalto e ferro a partir de baterias exauridas de Ni-Cd”**

**Thamyres Fernandes Messa Moreira**

**Dissertação de Mestrado em Química**

**Vitória**

**2016**

**Thamyres Fernandes Messa Moreira**

**“Formação de eletrodepósitos de cádmio, síntese e aplicação em fotocatalise de óxido nanoparticulado de cádmio e óxidos de níquel, cádmio, cobalto e ferro a partir de baterias exauridas de Ni-Cd”**

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

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

**VITÓRIA**

**2016**

**Formação de eletrodepósitos de cádmio, síntese e aplicação em fotocatalise de óxido nanoparticulado de cádmio e óxidos de níquel, cádmio, cobalto e ferro a partir de baterias exauridas de Ni-Cd**

**Thamyres Fernandes Messa Moreira**

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

**Aprovado(a) em 18/08/2016 por:**

---

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

---

**Profa. Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**

---

**Profa. Dra. Maria de Fátima Fontes Lelis**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**

---

**Prof. Dr. Luiz Carlos Pimentel Almeida**  
**Instituto Federal do Espírito Santo**

**Universidade Federal do Espírito Santo**  
**Vitória, 18 de agosto de 2016**

À minha mãe por apoiar, cuidar e amar.

Ao meu querido Tio Gê (*in memorian*).

## **AGRADECIMENTOS**

À minha mãe por sempre me incentivar a ser melhor, a fazer o melhor e por toda paciência ao longo deste caminho;

Ao Professor Marcos pela oportunidade, por todos os ensinamentos, toda confiança e acima de tudo pela amizade;

À Professora Fátima e a Sandra por todo apoio ao longo do trabalho e pela amizade;

Aos professores Demetrius e Luciene por todo apoio e incentivo desde a graduação;

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica (Ívina, Giordano, Vítor, Pedro Vítor, Celante, Juliana, Estêvão e Deise) por toda ajuda e contribuição ao longo do mestrado;

Aos meus queridos amigos Manuella, Elton, Ívina, Gabriela, Soraya, Angélica, Thay, Josy, Lili, Aline, Yngrid, Acsuel, Karol, Paulo e Ciça por acreditarem em mim e me incentivarem sempre;

Aos amigos e companheiros do LabÁguas, em especial à Jenifer, Mayra e Renan.

À equipe do laboratório de Espectrometria Atômica, em especial à Kamilla, Rayana e Larissa;

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

As professoras Geisamanda e Fátima por terem participado da banca examinadora da qualificação;

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

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Ao NCPQ e ao LabPetro

“Para aprender a reciclar coisas é preciso reciclar suas ideias”

*(Autor desconhecido)*

## RESUMO

A reciclagem de baterias Ni-Cd exauridas é importante por razões ambientais, científicas e econômicas podendo ser realizada, principalmente, por processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. Neste trabalho, foram desenvolvidas rotas hidrometalúrgicas para a reciclagem dos eletrodos positivos e negativos de baterias Ni-Cd. O eletrodo negativo foi lixiviado com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  e o eletrodo positivo em ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ )  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ . O objetivo do trabalho foi a síntese e caracterização de filmes de cádmio metálico, óxido de cádmio e óxido de níquel, cádmio, cobalto e ferro. Os óxidos foram aplicados em processos de fotocatalíticos. Os filmes de cádmio metálico foram formados com auxílio da técnica galvanostática sob as condições: densidade de corrente de  $-28 \text{ mA cm}^{-2}$  e densidade de carga variando em  $11,4 \text{ C cm}^{-2}$  e  $28,4 \text{ C cm}^{-2}$ , densidade de corrente de  $-56 \text{ mA cm}^{-2}$  e densidade de carga de  $11,4 \text{ C cm}^{-2}$  e  $28,4 \text{ C cm}^{-2}$ . A eficiência máxima de deposição de cádmio alcançou 84,87% e a reação de evolução de hidrogênio no sistema ocorre simultaneamente a redução do cádmio. Realizou-se a síntese do óxido de cádmio (CdO) a partir do tratamento térmico do precursor de carbonato de cádmio ( $\text{CdCO}_3$ ). O CdO obtido tem tamanho médio de cristalito de 22,21 nm e foi caracterizado por espectroscopia de Infravermelho (IV-TF), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). O óxido metálico sintetizado por método sol-gel apresentou composição mista contendo óxido de níquel (NiO), CdO, óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) e óxido de Ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sendo denominado de  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  e caracterizado por IV-TF, DRX, MEV, espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Os óxidos sintetizados foram aplicados no processo de degradação do corante têxtil Preto Reativo V-2B. Os óxidos CdO e  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentaram comportamento catalítico e a eficiência de degradação não depende do pH. A maior eficiência de degradação do corante obtida para o CdO foi de 67,10% e para o  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 86,30% após 480 minutos de análise.

**Palavras chave:** metais – reaproveitamento, baterias, cádmio, semicondutores de óxido metálico.

## ABSTRACT

The recycling of Ni-Cd batteries exhausted is important for environmental, scientific and economic reasons and can be performed mainly by pyrometallurgical and hydrometallurgical processes. In this work, were developed hydrometallurgical routes for the recycling of positive and negative electrodes of Ni-Cd batteries. Negative electrode was leached with sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  $0.50 \text{ mol L}^{-1}$  and the positive electrode in citric acid ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ )  $0.50 \text{ mol L}^{-1}$ . The main objective of this work is the synthesis and characterization of metallic cadmium film, cadmium oxide and nickel, cadmium, cobalt and iron oxide. Cadmium metal films were formed with the galvanostatic technique under conditions: current density of  $-28 \text{ mA cm}^{-2}$  and charge density ranging at  $11.4 \text{ C cm}^{-2}$  and  $28.4 \text{ C cm}^{-2}$ , current density -  $56 \text{ mA cm}^{-2}$  and charge density of  $11.4 \text{ C cm}^{-2}$  and  $28.4 \text{ C cm}^{-2}$ . The maximum deposition efficiency of cadmium reached 84.87% and the reaction of hydrogen evolution occurs in the system while reducing the cadmium. Synthesis of cadmium oxide ( $\text{CdO}$ ) was carried from the thermal treatment of the precursor of cadmium carbonate ( $\text{CdCO}_3$ ). The obtained  $\text{CdO}$  has an average crystallite size of 22.21 nm and was characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The metal oxide synthesized by sol-gel method had mixed composition containing nickel oxide ( $\text{NiO}$ ),  $\text{CdO}$ , cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) and iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) being called the  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  and characterized by FT-IR, XRD, SEM, X-ray spectroscopy for energy dispersion (EDX), TEM and optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP OES). The synthesized oxide was applied in degradation process of a textile dye Reactive Black V-2B. The  $\text{CdO}$  oxides and  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  showed catalytic behavior and efficiency of degradation does not depend on pH. The highest dye degradation efficiency obtained for the  $\text{CdO}$  was 67.10% and the  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  86.30% after 480 minutes of analysis.

**Keywords:** metals – reuse, batteries, cadmium, metal oxide semiconductor.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Exemplos de baterias Ni-Cd seladas (A) e industriais estacionárias (B)...                                                                                                                                                                               | 23 |
| Figura 2 - Diagrama de Bode adaptado de TSAIS; CHAN (2013).....                                                                                                                                                                                                    | 26 |
| Figura 3 - Variação do potencial em função do tempo em uma voltametria cíclica. Adaptado de Wang (2006) .....                                                                                                                                                      | 34 |
| Figura 4 - Sinal obtido em um típico voltamograma cíclico de um processo redox genérico $O + ne^- \rightleftharpoons R$ . Adaptado de Wang (2006). .....                                                                                                           | 35 |
| Figura 5 - Sinal aplicado ao sistema em uma técnica galvanostática (A) e resposta obtida (B). Adaptado de BARD <i>et al.</i> (2001). .....                                                                                                                         | 37 |
| Figura 6 - Esquema representativo de atividade catalítica para um semiconductor genérico. Adaptado de Hoffmann <i>et al.</i> (1995).....                                                                                                                           | 43 |
| Figura 7 - Processo de separação, triagem e desmantelamento. ....                                                                                                                                                                                                  | 47 |
| Figura 8 - Composição em porcentagem de massa para os componentes da bateria Ni-Cd após desmantelamento. ....                                                                                                                                                      | 48 |
| Figura 9 - Processo de síntese do óxido misto de níquel e cádmio por método sol gel, onde: (A) solução após aquecimento a 80 °C po 2,5 horas (B) material precursor após 24h em 120 °C e (C) óxido misto após 2 horas em 400 °C.....                               | 52 |
| Figura 10 - Fluxograma do processo de reciclagem. ....                                                                                                                                                                                                             | 56 |
| Figura 11 - Difratoograma de raios X para o eletrodo positivo da bateria Ni-Cd. ....                                                                                                                                                                               | 57 |
| Figura 12 - Difratoograma de raios X para o eletrodo negativo da bateria Ni-Cd.....                                                                                                                                                                                | 58 |
| Figura 13 - Micrografias do material do eletrodo positivo da bateria Ni-Cd exaurida com aproximações de 200x (A) e 700x (B). ....                                                                                                                                  | 58 |
| Figura 14 - Micrografias do material do eletrodo negativo da bateria Ni-Cd exaurida com aproximações de 200x(A) e 700x(B). ....                                                                                                                                    | 59 |
| Figura 15 – Espectro de EDX do material do eletrodo positivo da bateria Ni-Cd. ....                                                                                                                                                                                | 60 |
| Figura 16 – Espectro de EDX do material do eletrodo negativo da bateria Ni-Cd.....                                                                                                                                                                                 | 60 |
| Figura 17 - Voltamogramas obtidos a partir das soluções: $H_2SO_4$ 0,5 mol $L^{-1}$ , dissolução do eletrodo negativo e em padrão de íons $Cd^{2+}$ 0,11 mol $L^{-1}$ (A) velocidade de varredura de 10 mVs $^{-1}$ e eletrodo de aço AISI 1020, (B) velocidade de |    |

varredura de  $100 \text{ mVs}^{-1}$  e eletrodo de aço AISI 1020, (C) solução de dissolução com eletrodo de carbono vítreo a  $10 \text{ mVs}^{-1}$ . .....64

Figura 18 - Conopotenciogramas obtidos com a densidade de corrente fixa em (A)  $i = -28 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $q = -11,40 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $t = 400 \text{ s}$ ; (B)  $i = -28 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q = -28,40 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $t = 1000 \text{ s}$ ; (C)  $i = -56 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q = -11,40 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $t = 202 \text{ s}$ ; (D)  $i = -56 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q = -28,40 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $t = 507 \text{ s}$ . .....66

Figura 19 - Micrografias dos eletrodepósitos obtidos em  $i = -28 \text{ mA cm}^{-2}$   $q = -11,40 \text{ C cm}^{-2}$  onde: (A) ampliação de 35x, (B) ampliação de 100x, (C) ampliação de 500x. ....68

Figura 20 - Micrografias dos eletrodepósitos obtidos em  $i = -28 \text{ mA cm}^{-2}$   $q = -28,40 \text{ C cm}^{-2}$  onde (A) ampliação de 35x, (B) ampliação de 100x, (C) ampliação de 500x. 69

Figura 21 - Micrografias dos eletrodepósitos obtidos em  $i = -56 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q = -11,40 \text{ C cm}^{-2}$  onde (A) ampliação de 35x, (B) ampliação de 100x e (C) ampliação 500x. ....70

Figura 22 - Micrografias dos eletrodepósitos obtidos em  $i = -56 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q = -28,40 \text{ C cm}^{-2}$  onde (A) ampliação de 35x, (B) ampliação de 100x, (C) ampliação de 500x. ....71

Figura 23 - Difrátogramas de raios X do material precursor de  $\text{CdCO}_3$  sintetizado (A) e do padrão da base de dados (B). .....72

Figura 24 - ATG-DATG do precursor de  $\text{CdCO}_3$  entre  $25-1000^\circ\text{C}$  com rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  em ar sintético. ....73

Figura 25 - IV-TF do material precursor de  $\text{CdCO}_3$  e o  $\text{CdO}$  obtido após o tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$  por 1 hora .....74

Figura 26 - Difrátograma de raios X do material de  $\text{CdO}$  obtido após a calcinação do  $\text{CdCO}_3$  a  $500^\circ\text{C}$  por 1 hora. ....75

Figura 27 – Micrografias de MET do  $\text{CdO}$  obtido após tratamento térmico. ....76

Figura 28 - IV-TF para o gel formado como material precursor e o óxido misto obtido após tratamento térmico. ....80

Figura 29 - ATG - DATG do gel precursor entre  $25-900^\circ\text{C}$  em atmosfera de ar sintético com rampa de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  .....81

Figura 30- Difrátograma de raios X do material de  $\text{NiO}$  obtido após a calcinação do precursor a  $400^\circ\text{C}$  por 2 horas. ....83

Figura 31 - Espectro Raman para o óxido misto obtido após o tratamento térmico a  $400^\circ\text{C}$  do gel precursor. ....84

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 32 – Micrografias obtidas para o óxido misto sintetizado em ampliações de (A) 500x e (B) 1500x. ....                                                                                                                                                                                                                | 84  |
| Figura 33 - Espectro de EDX do material obtido após a calcinação do precursor a 400 °C por 2 horas. ....                                                                                                                                                                                                                   | 85  |
| Figura 34 - Micrografias de MET para o óxido misto obtido. ....                                                                                                                                                                                                                                                            | 86  |
| Figura 35 - Molécula do corante Preto Reativo V-2B .....                                                                                                                                                                                                                                                                   | 87  |
| Figura 36 - Mecanismo de rota de degradação proposto para o corante Preto Reativo V-2B. Adaptado de VASCONCELOS <i>et al.</i> (2015).....                                                                                                                                                                                  | 88  |
| Figura 37 - Curva analítica para o corante Preto Reativo V-2B.....                                                                                                                                                                                                                                                         | 89  |
| Figura 38- Atividade fotocatalítica dos catalisadores (CdO e NiO/CdO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), do UV e do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para a degradação do Preto Reativo V-2B.....                                                                                               | 91  |
| Figura 39 - Eficiência de degradação de corante Preto Reativo V-2B 28 mg L <sup>-1</sup> com relação ao pH para 30 mg de CdO e 3,0 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3% (v/v).....                                                                                                                                       | 93  |
| Figura 40 - Eficiência de degradação do corante Preto Reativo V-2B 28 mg L <sup>-1</sup> com relação ao pH para 30 mg de NiO/CdO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 3,0 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3% (v/v). ...                                                                    | 94  |
| Figura 41 – Eficiência de degradação do corante Preto Reativo V-2B em diferentes concentrações de corante 28 mg L <sup>-1</sup> , 35 mg L <sup>-1</sup> e 42mg L <sup>-1</sup> , 30mg de CdO e 3,0 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3% (v/v). ....                                                                      | 95  |
| Figura 42 - Eficiência de degradação do corante Preto Reativo V-2B em diferentes concentrações de corante 28 mg L <sup>-1</sup> , 35 mg L <sup>-1</sup> e 42 mg L <sup>-1</sup> , 30 mg de NiO/CdO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 3,0 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3% (v/v). .... | 96  |
| Figura 43 - Eficiência de degradação do corante Preto Reativo V-2B em diferentes quantidades de catalisador CdO (10 mg, 20 mg e 30mg), 28 mg L <sup>-1</sup> de corante e 3,0 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3% (v/v). ....                                                                                           | 98  |
| Figura 44 - Eficiência de degradação do corante Preto Reativo V-2B em diferentes quantidades de catalisador NiO/CdO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10 mg, 20 mg e 30mg), 28 mg L <sup>-1</sup> de corante e 3,0 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3% (v/v).....                         | 99  |
| Figura 45 - Eficiência de degradação do corante Preto Reativo V-2B em diferentes volumes de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3% (v/v) (0,0 mL, 1,0 mL, 3,0 mL e 5,0 mL), 30 mg de CdO e 28 mg L <sup>-1</sup> de corante. ....                                                                                                | 101 |
| Figura 46 - Eficiência de degradação do corante Preto Reativo V-2B em diferentes volumes de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3% (v/v) (0,0 mL, 1,0 mL, 3,0 mL e 5,0 mL), 20 mg de NiO/CdO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 28 mg L <sup>-1</sup> de corante. ....                             | 102 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 47 - Espectro UV para 28 mg L <sup>-1</sup> do corante Preto Reativo V-2B para o processo fotocatalítico em pH = 6,0 com 30 mg de CdO e 3,0 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3% (v/v).<br>.....                                                                                                     | 103 |
| Figura 48 - Espectro UV para 28 mg L <sup>-1</sup> do corante Preto Reativo V-2B para o processo fotocatalítico em pH = 6,0 com 20 mg de NiO/CdO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 5,0 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3% (v/v). ....                                      | 104 |
| Figura 49 - Eficiência de degradação do Preto Reativo V-2B nas condições otimizadas de 28 mg L <sup>-1</sup> do corante, 30 mg de CdO e 3,0 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3 % (v/v) em valores de pH = 4,0, pH=6,0 e pH = 8,0. ....                                                                     | 105 |
| Figura 50 - Eficiência de degradação do Preto Reativo V-2B nas condições otimizadas de 28 mg L <sup>-1</sup> do corante, 20 mg de NiO/CdO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 5,0 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3 % (v/v) em valores de pH = 4,0, pH=6,0 e pH = 8,0 . .... | 106 |
| Figura 51 - ln(C/C <sub>0</sub> ) vs. Tempo para o catalisador CdO na degradação do corante Preto Reativo V-2B.....                                                                                                                                                                                           | 108 |
| Figura 52 - Gráfico de cinética de reação para a degradação do Preto Reativo V-2B utilizando o CdO como catalisador.....                                                                                                                                                                                      | 108 |
| Figura 53 - Gráfico de cinética de reação para a degradação do Preto Reativo V-2B utilizando o NiO/CdO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> como catalisador. ....                                                                                                                  | 110 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1 - Vantagens e desvantagens de Baterias Ni-Cd.....                                                                                                                      | 24  |
| Tabela 2 - Tipos de processos aplicados em POAs.....                                                                                                                            | 41  |
| Tabela 3 - Condições e parâmetros para a otimização do processo de lixiviação do eletrodo positivo em ácido cítrico .....                                                       | 51  |
| Tabela 4 - Condições experimentais dos testes de fotocatalise dos óxidos sintetizados para o corante Preto Reativo V-2B.....                                                    | 53  |
| Tabela 5 - Concentração dos metais constituintes dos eletrodos positivo e negativo da bateria Ni-Cd obtidos por ICP OES. ....                                                   | 61  |
| Tabela 6 - Eficiência de deposição para os eletrodepositos obtidos por técnica galvanostatica. ....                                                                             | 67  |
| Tabela 7 - Condição de otimização de concentração de ácido citrico para a lixiviação do eletrodo positivo das baterias Ni-Cd.....                                               | 77  |
| Tabela 8 - Condição de otimização da temperatura para a lixiviação do eletrodo positivo das baterias Ni-Cd.....                                                                 | 78  |
| Tabela 9 - Condição de otimização de volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (v/v) para a lixiviação do eletrodo positivo das baterias Ni-Cd.....                           | 78  |
| Tabela 10 - Concentração dos metais do óxido misto sintetizado a partir do metodo sol-gel para o material do eletrodo positivo. ....                                            | 82  |
| Tabela 11 - Eficiência de degradação para o Preto Reativo 2B após 480 minutos...                                                                                                | 92  |
| Tabela 12 - Valores de k e R <sup>2</sup> para o catalisador CdO em todas as condições de pH de estudo.....                                                                     | 109 |
| Tabela 13 - Valores de k e R <sup>2</sup> para o catalisador NiO/CdO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em todas as condições de pH de estudo. .... | 111 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATG-DATG – Análise Termogravimétrica – Diferencial da Análise Termogravimétrica

$C_6H_8O_7$  – Ácido cítrico

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

Cd - Cádmio

$CdCO_3$  – Carbonato de cádmio

$CdO$  – Óxido de cádmio

$Co_3O_4$  – Óxido de cobalto

DRX – Difração de Raios X

EDX – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

HCl – Ácido clorídrico

$HNO_3$  - Ácido nítrico

$H_2O_2$  – Peróxido de hidrogênio

$H_2SO_4$  – Ácido sulfúrico

ICP OES - Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado

Ion-Li – Ion-Lítio

IV-TF – Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier

k – constante de velocidade

$Na_2CO_3$  - Carbonato de sódio

Ni-Cd – Níquel Cádmio

Ni-Co - Níquel-Cobalto

Ni-Cu - Níquel-Cobre

Ni-MH – Níquel Hidreto Metálico

$NiO$  – Óxido de níquel

$NiO/CdO/Co_3O_4/Fe_2O_3$  - Óxido misto de níquel, cádmio, cobalto e ferro

Mn - Manganês

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MDICM - Ministério do desenvolvimento indústria e comércio exterior

Pb-Ácido – Chumbo-ácido

POA's - Processos Oxidativos Avançados

Sisnama – Sistema Nacional do Meio Ambiente

Suasa - Sistema Unificado de Atenção à Sanidade Agropecuária

TBP - Tri-n-butilfosfato

Zn-ar – Zinco-ar

Zn/C – Zinco-carbono

Zn/Cl – Zinco-cloreto

## LISTA DE EQUAÇÕES

|                    |    |
|--------------------|----|
| Equação 1 - .....  | 27 |
| Equação 2 - .....  | 27 |
| Equação 3 - .....  | 27 |
| Equação 4 - .....  | 31 |
| Equação 5 - .....  | 31 |
| Equação 6 - .....  | 31 |
| Equação 7 - .....  | 31 |
| Equação 8 - .....  | 31 |
| Equação 9 - .....  | 31 |
| Equação 10 - ..... | 34 |
| Equação 11 - ..... | 35 |
| Equação 12 .....   | 36 |
| Equação 13 - ..... | 43 |
| Equação 14 - ..... | 43 |
| Equação 15 - ..... | 44 |
| Equação 16 - ..... | 44 |
| Equação 17 - ..... | 44 |
| Equação 18 - ..... | 44 |
| Equação 19 - ..... | 44 |
| Equação 20 - ..... | 44 |
| Equação 21 - ..... | 44 |
| Equação 22 - ..... | 63 |
| Equação 23 - ..... | 63 |
| Equação 24 - ..... | 66 |
| Equação 25 - ..... | 74 |
| Equação 26 - ..... | 76 |

|                    |     |
|--------------------|-----|
| Equação 27 - ..... | 77  |
| Equação 28 - ..... | 90  |
| Equação 29 - ..... | 99  |
| Equação 30 - ..... | 100 |
| Equação 31 - ..... | 107 |
| Equação 32 - ..... | 107 |
| Equação 33 - ..... | 107 |
| Equação 34 - ..... | 107 |
| Equação 35 - ..... | 107 |
| Equação 36 - ..... | 107 |
| Equação 37 - ..... | 107 |
| Equação 38 - ..... | 109 |
| Equação 39 - ..... | 109 |
| Equação 40 - ..... | 109 |
| Equação 41 - ..... | 110 |
| Equação 42 - ..... | 110 |

## SUMÁRIO

|                                                                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.JUSTIFICATIVAS .....</b>                                                                                         | <b>21</b> |
| <b>2. INTRODUÇÃO .....</b>                                                                                            | <b>22</b> |
| 2.1BATERIAS .....                                                                                                     | 22        |
| 2.2BATERIAS DE NÍQUEL-CÁDMIO (Ni-Cd) .....                                                                            | 22        |
| 2.3 RECICLAGEM DE BATERIAS Ni-Cd.....                                                                                 | 27        |
| 2.4 SÍNTESE DE FILMES DE CÁDMIO METÁLICO POR VIA ELETROQUÍMICA.....                                                   | 32        |
| <b>2.4.1 Técnicas Eletroquímicas .....</b>                                                                            | <b>33</b> |
| 2.5SÍNTESE DE ÓXIDO DE CÁDMIO (CdO) .....                                                                             | 37        |
| 2.6SÍNTESE QUÍMICA DE ÓXIDOS METÁLICOS PELO MÉTODO DE SOL-GEL                                                         | 38        |
| 2.7 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA A REMEDIAÇÃO DE AZO CORANTES TÊXTEIS COM UTILIZAÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS ..... | 40        |
| <b>3. OBJETIVOS.....</b>                                                                                              | <b>46</b> |
| 3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....                                                                                        | 46        |
| <b>4. METODOLOGIA .....</b>                                                                                           | <b>47</b> |
| 4.1TRIAGEM, SEPARAÇÃO, DESMANTELAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA BATERIA DE Ni-Cd.....                                      | 47        |
| 4.2 RECUPERAÇÃO DO MATERIAL DO ELETRODO NEGATIVO DA BATERIA Ni-Cd.....                                                | 48        |
| <b>4.2.1 Dissolução do eletrodo negativo da bateria de Ni-Cd .....</b>                                                | <b>48</b> |
| <b>4.2.2 Recuperação eletroquímica de cádmio sob forma de filmes de cádmio metálico.....</b>                          | <b>49</b> |
| <b>4.2.3 Síntese de CdO a partir do material precursor de CdCO<sub>3</sub>.....</b>                                   | <b>50</b> |
| 4.3RECUPERAÇÃO DO MATERIAL OBTIDO NO ELETRODO POSITIVO DA BATERIA Ni-Cd.....                                          | 51        |
| <b>4.3.1 Estudo de eficiência de dissolução do material do eletrodo positivo em ácido cítrico .....</b>               | <b>51</b> |

|                                                                                                                                                                                                              |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.3.2 Síntese química do óxido misto através do método de sol-gel.....                                                                                                                                       | 52        |
| 4.4 APLICAÇÃO DOS ÓXIDOS CdO E NiO/CdO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NA FOTOCATÁLISE DO CORANTE TÊXTIL PRETO REATIVO V-2B.....                                              | 53        |
| 4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....                                                                                                                                                                       | 54        |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                                                                                                                                                       | <b>57</b> |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DOS ELETRODOS DAS BATERIAS DE Ni-Cd EXAURIDAS POR DRX, MEV, EDX E ICP OES .....                                                                                               | 57        |
| 5.2 RECICLAGEM DO ELETRODO NEGATIVO DAS BATERIAS Ni-Cd.....                                                                                                                                                  | 62        |
| 5.2.1 Eletrodeposição de cádmio (Cd) a partir da solução de dissolução do ânodo da bateria de Ni-Cd.....                                                                                                     | 62        |
| 5.2.2 Recuperação galvanostática de cádmio a partir da solução de dissolução da bateria de Ni-Cd.....                                                                                                        | 64        |
| 5.2.3 Síntese e caracterização do CdO a partir do material precursor de CdCO <sub>3</sub> .....                                                                                                              | 71        |
| 5.3 RECICLAGEM DO ELETRODO POSITIVO DAS BATERIAS Ni-Cd .....                                                                                                                                                 | 76        |
| 5.3.1 Estudo de eficiência de dissolução do material do eletrodo positivo em ácido cítrico .....                                                                                                             | 76        |
| 5.3.2 Caracterização do óxido misto de níquel, cádmio, cobalto e ferro formado a partir do processo sol-gel .....                                                                                            | 79        |
| 5.4 APLICAÇÃO DOS ÓXIDOS CdO E NiO/CdO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> RECICLADOS A PARTIR DAS BATERIAS Ni-Cd EXAURIDAS EM PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO PRETO REATIVO V-2B ..... | 86        |
| 5.4.1 Otimização dos parâmetros de degradação fotocatalítica do Preto Reativo V-2B .....                                                                                                                     | 89        |
| 5.4.2 Eficiência dos catalisadores na degradação do Preto Reativo V-2B.....                                                                                                                                  | 90        |
| 5.4.3 Efeito do pH .....                                                                                                                                                                                     | 92        |
| 5.4.4 Efeito da concentração de corante .....                                                                                                                                                                | 94        |
| 5.4.5 Efeito da concentração de catalisador em suspensão .....                                                                                                                                               | 96        |
| 5.4.6 Efeito da quantidade de peróxido de hidrogênio .....                                                                                                                                                   | 99        |

|       |                                                                  |     |
|-------|------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.4.7 | Degradação do Preto Reativo V-2B nas condições ótimas .....      | 102 |
| 5.4.8 | Estudo cinético de degradação do corante Preto Reativo V-2B..... |     |
|       | .....                                                            | 107 |
| 6.    | CONCLUSÕES.....                                                  | 112 |
| 6.1   | RECICLAGEM DO ELETRODO NEGATIVO .....                            | 112 |
| 6.2   | RECICLAGEM DO ELETRODO POSITIVO .....                            | 113 |
| 7.    | TRABALHOS FUTUROS .....                                          | 114 |
| 8.    | REFERÊNCIAS.....                                                 | 115 |
| 9.    | ANEXOS .....                                                     | 128 |

## 1.JUSTIFICATIVAS

A partir da crescente demanda tecnológica da sociedade por aparelhos portáteis, surge também uma grande necessidade por baterias que consigam sustentar o funcionamento destes aparelhos. Com isso, a questão do descarte destas baterias no ambiente após o fim da utilização se torna um ponto de importante reflexão.

A principal preocupação se dá ao fato de que após a vida útil destas baterias elas são lançadas, na maioria dos casos, no meio ambiente sem tratamento adequado. Isso acaba por gerar impactos ambientais uma vez que o material das baterias pode se depositar no ecossistema, se concentrar em sedimentos ou até mesmo se bioacumular dependendo dos componentes constituintes da bateria.

Os principais constituintes das baterias Níquel-Cádmio (Ni-Cd), os metais níquel e cádmio, são considerados pesados e relacionados a fatores cancerígenos. Estima-se que 75% da produção mundial de cádmio se destina a produção de baterias Ni-Cd. Estas baterias quando esgotadas são resíduos perigosos e alguns países criaram normas para o descarte e incentivo a reciclagem. A reciclagem tem em vista a transformação das baterias em novos produtos para a reinserção no ciclo de consumo da sociedade e tem grande importância devido a elevada concentração de níquel e cádmio nos eletrodos constituintes das baterias.

Neste trabalho foram desenvolvidas rotas hidrometalúrgicas para a reciclagem cádmio e níquel dos eletrodos negativo e positivo de baterias Ni-Cd exauridas. O objetivo do trabalho é voltado para a síntese e caracterização de filmes de cádmio metálico, óxido de cádmio e óxido misto de níquel, cádmio, cobalto e ferro nanoparticulados e a aplicação dos óxidos reciclados em fotocatalise.

## 2. INTRODUÇÃO

### 2.1 BATERIAS

A bateria é um sistema eletroquímico que possui a capacidade de fornecer trabalho elétrico a partir de reações de oxirredução que ocorrem devido a uma diferença de potencial. Podem ser classificadas em baterias primárias ou secundárias de acordo com a reversibilidade das reações que ocorrem em seu sistema (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998).

As baterias primárias são aquelas que fornecem energia a partir de reações irreversíveis, são baterias não recarregáveis. São exemplos de baterias primárias: Zinco-carbono (célula de Leclanché), Zinco-cloreto, (Zn-Cl) (Pilhas “Heavy Duty”), Alcalinas de Manganês (Mn), Zinco-ar (Zn-ar), Lítio (Li – botão ou cilíndrico)(TICIANELLI; GONZALEZ, 1998)(LINDEN; REDDY, 2001).

Baterias secundárias são recarregáveis, isto porque as reações que geram energia são reversíveis e após a descarga do sistema ele pode ser novamente carregado de modo a gerar energia. Esse processo de descarga-carga do sistema pode ser realizado muitas vezes, e em alguns casos, atingindo até mais de 1000 ciclos (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998; TSAIS; CHAN, 2013). São exemplos de baterias secundárias: Chumbo-ácido (Pb-ácido), íon de Lítio (íon-Li), Níquel-Hidreto Metálico (Ni-MH) e Níquel-Cádmio (Ni-Cd)(LINDEN; REDDY, 2001).

### 2.2 BATERIAS DE NÍQUEL-CÁDMIO (Ni-Cd)

As baterias com sistema Ni-Cd foram patenteadas por volta de 1901, nos Estados Unidos por Edison (1901). Somente em 1960 ganharam elevado destaque sendo considerada a principal fonte de energia para a maioria dos satélites e naves espaciais por apresentarem alta capacidade e ciclo de vida (TSAIS; CHAN, 2013).

As baterias de Níquel-Metal Hidreto (Ni-MH) começaram a ser desenvolvidas para substituir as baterias Ni-Cd, porém, só começaram a ser comercializadas em 1980,

quase 20 anos depois. A substituição se fez necessária principalmente pela utilização de cádmio nas baterias Ni-Cd, o que as torna inseguras para o meio ambiente e para a sociedade (BERNARDES; ESPINOSA; TENÓRIO, 2004). As baterias Ni-MH não conseguiram substituir totalmente as de Ni-Cd que ainda estão presentes no mercado de consumo (TSAIS; CHAN, 2013).

A classificação das baterias Ni-Cd se divide em duas categorias principais: industrial estacionária, que são utilizadas para tração, e as seladas. Baterias seladas são na maioria dos casos, em formato cilíndrico e fabricadas em escala de pequeno e grande porte (uso industrial) (DAVID, 1995). As principais aplicações das baterias Ni-Cd são em: telefones sem fio, equipamentos médicos, câmeras de vídeo profissionais e ferramentas elétricas (SKOWROŃSKI; ROZMANOWSKI; OSIŃSKA, 2014). Na figura 1 pode ser visualizado exemplos de baterias industriais estacionárias e as baterias seladas.

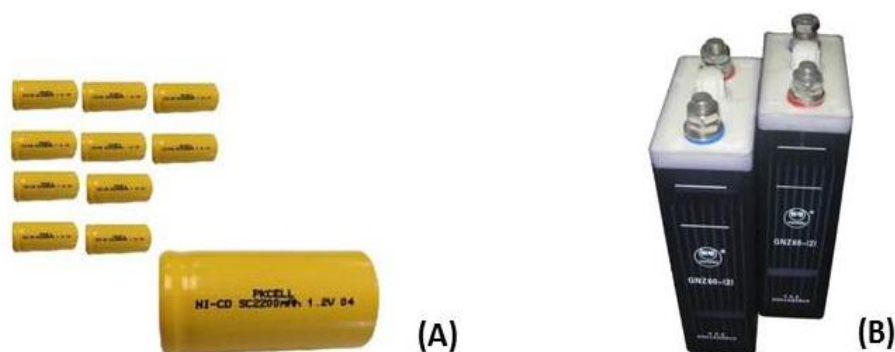


Figura 1 - Exemplos de baterias Ni-Cd seladas (A) e industriais estacionárias (B).

Baterias de Ni-Cd possuem considerável capacidade de conversão energética, cerca de  $40 \text{ Wh kg}^{-1}$ , longa vida útil e baixo custo. Apresentam a vantagem de operação e manutenção do desempenho a baixas temperaturas e a possibilidade de recarga. Porém, tem as desvantagens de utilização de cádmio e sofrem efeito de memória. A tabela 1 apresenta vantagens e desvantagens das baterias Ni-Cd (BABAKHANI *et al.*, 2014; FERNANDES; AFONSO; BOURDOT DUTRA, 2012; RYDH; KARLSTRÖM, 2002).

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens de Baterias Ni-Cd.

| <b>Vantagens</b>                                                     | <b>Desvantagens</b>                                                                      |
|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Baterias seladas: não necessitam de manutenção                       | Efeito memória                                                                           |
| Longo ciclo de vida                                                  | Utilização de cádmio                                                                     |
| Capacidade de operação com baixa temperatura mantendo a performance. | Menor capacidade específica que outras baterias, tais como: Ion-Li, Ni-MH, entre outras. |
| Capacidade de recarga                                                |                                                                                          |

A bateria Ni-Cd é composta por um eletrodo negativo que possui como material ativo o  $\text{Cd(OH)}_2$  e no eletrodo positivo o  $\text{NiOOH}$  fixado em substrato poroso de níquel sinterizado. O substrato é o suporte mecânico para o material ativo do eletrodo e atua também como um coletor de corrente (ESPINOSA; TENÓRIO, 2004). As baterias Ni-Cd possuem uma solução eletrolítica que comumente é de hidróxido de potássio (KOH).

O  $\text{Cd(OH)}_2$  existe, principalmente, em duas formas alotrópicas: o  $\beta\text{-Cd(OH)}_2$  e o  $\gamma\text{-Cd(OH)}_2$ . O  $\beta\text{-Cd(OH)}_2$  é mais estável do que o  $\gamma\text{-Cd(OH)}_2$  sob o ponto de vista termodinâmico e eletroquímico. Apresenta uma rede cristalina de formato hexagonal com distância entre os planos de  $a = 3,48 \text{ \AA}$  e  $c = 4,67 \text{ \AA}$ . Quando é sintetizado em elevadas temperaturas e com alta concentração de KOH são formadas estruturas hexagonais ou bipiramidais (MOSELEY; GARCHE, 2015). O  $\gamma\text{-Cd(OH)}_2$  possui estrutura monoclinica, com parâmetros de distância entre os planos de  $a = 5,76 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,25 \text{ \AA}$  e  $c = 3,41 \text{ \AA}$  e a sua formação é favorecida quando é sintetizado na presença de NaOH (MOSELEY; GARCHE, 2015).

De acordo com Shukla e Hariprakash (2009), o eletrodo negativo pode conter aditivos, principalmente íons níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) e cobalto ( $\text{Co}^{2+}$ ). A adição de  $\text{Ni}^{2+}$  diminui a perda de capacidade durante os ciclos de carga e descarga e o  $\text{Co}^{2+}$  aumenta a capacidade específica da bateria favorecendo a operação e funcionamento da

bateria. Em alguns casos, também é relatada a adição de ácido oxálico na massa ativa do eletrodo negativo para diminuir em até 20% a agregação do material ativo.

O material precursor dos eletrodos positivos das baterias Ni-Cd é o hidróxido de níquel, que pode ser encontrado como duas fases distintas:  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ou  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> que no processo de oxidação podem formar respectivamente o  $\gamma$ -NiOOH e o  $\beta$ -NiOOH. O  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> é instável em meio alcalino e se transforma no  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Como o eletrólito das baterias é, geralmente, KOH, o  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> é utilizado com frequência como precursor dos eletrodos positivos (SHAO-AN *et al.*, 2001).

O  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> apresenta uma estrutura ordenada no eixo cristalográfico sob estrutura hexagonal com distância de 4,65 Å entre os planos. A forma  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> possui desordenação na estrutura e cátions e ânions ocupam espaços entre os planos (001). A forma  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> apresenta melhores propriedades eletroquímicas quando comparadas ao  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, por apresentar maior exposição dos sítios ativos e fácil difusão iônica (SHANGGUAN *et al.*, 2011; VIDOTTI; TORRESI; TORRESI, 2010). No arranjo estrutural do  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, a água e as moléculas catiônicas são intercaladas entre os planos, que possuem distância interplanar de 8,5 Å. A estrutura do  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> se transforma em  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> devido a eliminação de moléculas que se encontram intercaladas entre os planos (001) gerando a contração molecular nos espaços interplanares. Essa contração molecular pode levar a variação do volume do eletrodo durante os ciclos realizados pela bateria. As variações de volume podem levar a ruptura do eletrodo e provocar a diminuição da vida útil da bateria (ROZÁRIO; SILVA E SILVA; FREITAS, 2006).

O  $\gamma$ -NiOOH possui 18 moléculas de água e íons alcalinos intercalados entre os planos (001), assim como o  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. A figura 2 representa o diagrama de Bode que mostra as diferentes formas do hidróxido e oxihidróxido de níquel durante os processos de carga e descarga no eletrodo positivo.

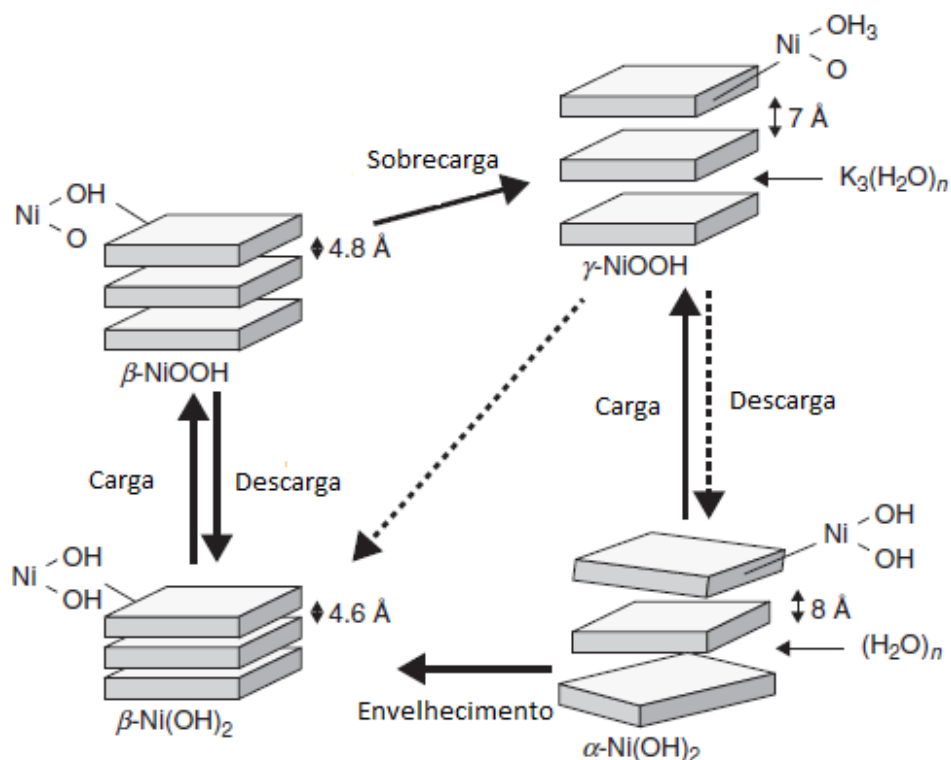


Figura 2 - Diagrama de Bode adaptado de TSAIS; CHAN (2013).

Os eletrodos de  $\text{Ni(OH)}_2$  apresentam um processo de carga limitado uma vez que os potenciais para as reações de  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$  e  $\text{OH}^-/\text{O}_2$  ocorrem em valores muito semelhantes (cerca de +0,50 V vs. eletrodo referencia de hidrogênio). Isto acaba por afetar a eficiência de carga para o processo (MÜLLER; FRIEDRICH, 2006; VIDOTTI; TORRESI; TORRESI, 2010).

Com o intuito de minimizar o problema de carga limitada do processo são adicionados aditivos à matriz do hidróxido de níquel. O cobalto é um exemplo de aditivo e tem a finalidade de aumentar o sobrepotencial da reação de desprendimento de oxigênio e reduzir a expansão de volume durante o processo cíclico de carga e descarga. O  $\text{CoOOH}$  é utilizado na bateria e é um semicondutor de alta capacidade, de modo que favorece também o contato elétrico com o níquel, elevando a capacidade de utilização do material ativo (SHAO-AN *et al.*, 2001; WANG, 2004; ZHAO *et al.*, 2004). Além de cobalto, podem ser acrescidos como aditivos outros metais, tais como:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  que são comumente coprecipitados no  $\text{Ni(OH)}_2$  com os objetivos de aumentar a sobretensão da reação de evolução de oxigênio no sistema, melhorar a eficiência do processo de carga e

descarga e limitar a formação da fase gama do NiOOH. Esses cátions ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ ) tendem a permanecer sempre em estados de oxidação bivalente e conseguem diminuir a repulsão eletrostática na estrutura (BERNARD; LIPPERT, 2015). As reações de oxi-redução que ocorrem nos eletrodos estão representadas nas equações 1, 2 e 3.

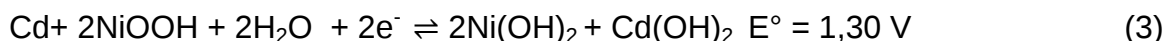
*Eletrodo Negativo (Ânodo)*



*Eletrodo Positivo (Cátodo)*



De modo que, a reação geral da bateria Ni-Cd é representada por:



## 2.3 RECICLAGEM DE BATERIAS Ni-Cd

A demanda por baterias tem crescido tendo em vista o aumento do consumo gerado pela indústria de equipamentos eletrônicos portáteis (KIM *et al.*, 2015). Somente no Brasil, cerca de 3 bilhões de baterias são produzidas anualmente e dentro deste montante, aproximadamente 10 milhões são de baterias de telefones e 200.000 de baterias industriais (CUBAS *et al.*, 2015). A principal preocupação com este aumento de demanda é que após a vida útil, as baterias são lançadas, na maioria dos casos, no meio ambiente sem tratamento adequado (CUBAS *et al.*, 2015; MARTINELLI *et al.*, 2014).

No Brasil, o Governo Federal instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) no ano de 2010 através da Lei Federal nº 12.305/2010 que trata a respeito da gestão integrada do gerenciamento de resíduos sólidos e das responsabilidades dos geradores de resíduos do poder público e privado (BRASIL, 2010). No capítulo II, no artigo 3º, incisos XI, XII e XIV, considera-se:

“XI - gestão integrada de resíduos sólidos: conjunto de ações voltadas para a busca de soluções para os resíduos sólidos, de forma a considerar as dimensões política, econômica, ambiental, cultural e social, com controle social e sob a premissa do desenvolvimento sustentável;”

“XII - logística reversa: instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada;”

“XIV - reciclagem: processo de transformação dos resíduos sólidos que envolve a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos, observadas as condições e os padrões estabelecidos pelos órgãos competentes do Sistema Nacional de Meio Ambiente (Sisnama) e, se couber, do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS) e do Sistema Unificado de Atenção à Sanidade Agropecuária (Suasa);”

Com isso, a reciclagem surge como uma opção importante para a questão ambiental relacionada ao descarte das baterias. Estima-se que somente 1 % das baterias sejam recicladas no Brasil (CUBAS *et al.*, 2015; ESPINOSA; TENÓRIO, 2004). A não reciclagem dos materiais de baterias leva a uma perda de metais de grande valia para várias aplicações tecnológicas (JOHAN; SVARD, 2003). Em média, as baterias Ni-Cd contêm 15 % em massa de cádmio, 22 % de níquel, 40 % de ferro, 2 % de KOH, 5 % de plástico e 16% de outros metais presentes como aditivos nos eletrodos (VASSURA *et al.*, 2009).

Cádmio e seus compostos são usados, principalmente, em baterias Ni-Cd, pigmentos, estabilizadores de plásticos e revestimentos metálicos com a finalidade de aumento da resistência à corrosão (MARTINKOVÁ *et al.*, 2016). Aproximadamente 75 % da produção de cádmio é voltada para a produção de baterias Ni-Cd. Somente 10 % do cádmio utilizado em suas aplicações é obtido a partir de processos de reciclagem (VELGOSOVÁ *et al.*, 2013).

O cádmio é um elemento de pouca abundância na natureza, as reservas naturais são muito raras e ele encontra-se geralmente ligado a outros elementos. A forma de obtenção de Cd se dá como subproduto do processamento de minérios de zinco, cobre e chumbo (QUINÁGLIA, 2012). Apresenta problemas relacionados a questões ambientais por ser considerado um metal pesado e representar maior risco devido a sua elevada toxicidade (BERNARDES; ESPINOSA; TENÓRIO, 2004).

Níquel e seus compostos são utilizados na produção de aço inoxidável, na galvanoplastia, em catalisadores, em processos de reação de hidrogenação, ligas Ni-Cu e Ni-Co, sistemas de abastecimento de água, indústria de energia, indústria química, indústria de transporte, componentes eletrônicos e equipamentos médicos (ESPINOSA; BERNARDES; TENÓRIO, 2004; GRANATA *et al.*, 2012; QUINÁGLIA, 2012).

As principais formas de obtenção de Níquel são a partir de processos de mineração, em que são obtidos minerais de Níquel com duas classificações: o sulfetado e o laterítico. O sulfetado possui em sua composição sulfetos de cobre, cobalto, ferro e enxofre. O laterítico apresenta em sua composição elevada concentração de óxido de ferro além de magnésio e cobalto (ANDRADE *et al.*, 2000).

No Brasil, segundo o Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior (MDICM) (2012), a mineração e produção de níquel ocupa lugar de destaque no cenário econômico ultrapassando a marca de 40.000 toneladas/ano. Os principais estados produtores de níquel são Goiás e Minas Gerais. As indústrias recebem incentivos e investimentos para a sua modernização e desenvolvimento de novas tecnologias para melhorias nos processos de produção de níquel no país.

Considerando que os processos de obtenção de cádmio e níquel são complexos e muitas vezes com elevado custo, o desenvolvimento de rotas de reciclagem para baterias Ni-Cd é importante do ponto de vista ambiental, científico e econômico podendo ser realizada a nível industrial, principalmente, por meio de processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos (AGRAWAL *et al.*, 2012; BABAKHANI *et al.*, 2014; SKOWROŃSKI; ROZMANOWSKI; OSIŃSKA, 2014).

O processo de reciclagem pirometalúrgica consiste na recuperação de materiais com o uso de altas temperaturas. Uma das vantagens deste processo é que ele não gera

efluentes (FREITAS; ROSALÉM, 2005). As desvantagens para o meio ambiente são: o elevado consumo de energia, temperaturas necessárias entre 800-1000 °C e a liberação de gases poluentes para atmosfera (BABAKHANI *et al.*, 2014).

Os processos hidrometalúrgicos consistem na dissolução dos materiais do eletrodo em soluções ácidas ou básicas. Esta rota de reciclagem apresenta como vantagem o baixo consumo de energia. Após o processo de lixiviação, a recuperação dos metais em solução pode ocorrer por: precipitação química, extração com solvente, extração para fase sólida, adsorção, troca iônica e processos eletroquímicos (BERNARDES; ESPINOSA; TENÓRIO, 2004; FREITAS e ROSALÉM, 2005; KHAIRY; EL-SAFETY; SHENASHEN, 2014).

Yang (2003) propôs a recuperação hidrometalúrgica de níquel e cádmio por via eletroquímica a partir de lixiviação com três ácidos: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub> em variadas concentrações (entre 2,0 e 8,0 mol L<sup>-1</sup>). Os valores de eficiência de recuperação obtidos foram de 97 % para o Níquel e entre 70 a 90 % para o cádmio. O método de Yang (2003) apresenta a desvantagem de utilização de elevadas concentrações de ácidos inorgânicos, apesar dos consideráveis valores de eficiência.

Rudnik e Nikiel (2007) estudaram a lixiviação de baterias Ni-Cd com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para recuperação de Níquel por método de eletrodeposição eletroquímica. Além de utilizar concentração elevada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao fim do processo a eficiência de recuperação atinge valor máximo de 67 %.

Fernandes e colaboradores (2012) utilizaram uma rota hidrometalúrgica para a recuperação de baterias Ni-Cd por meio da lixiviação com ácido clorídrico (HCl). O processo de lixiviação ocorre em concentração de 5,0 mol L<sup>-1</sup> de HCl e a extração de cádmio se realiza utilizando o solvente puro tri-n-butilfosfato (TBP). Este método de recuperação proposto apresenta elevada eficiência (cerca de 99 %). Mas, aumenta o custo da recuperação, pois utiliza alta concentração de ácido e solvente orgânico de alta pureza.

Randhawa e colaboradores (2015) pesquisaram a reciclagem de baterias de Ni-Cd por meio de lixiviação com ácido sulfúrico em baixas concentrações (entre 5-20 % v/v). A recuperação de cádmio atingiu 99,5 % de eficiência com uso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluído e obtiveram-se compostos com elevada pureza a partir da lixiviação. Por

isso, o método de Randhawa e colaboradores (2015) é interessante para reuso do cádmio.

Uma possível opção para a minimização do problema de uso de elevadas concentrações de ácidos fortes inorgânicos é a utilização de ácidos orgânicos como agentes lixivadores como, por exemplo: ácido cítrico, ácido málico e ácido aspártico (LI *et al.*, 2013). Segundo Li *et al.* (2010a) e Li *et al.* (2013), o processo de lixiviação com ácidos orgânicos é ambientalmente favorável uma vez que a quantidade de gases tóxicos, tais como SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>, emitidos na atmosfera é minimizada e o efluente ácido remanescente é menos tóxico do que as soluções lixiviadas com ácidos inorgânicos fortes.

Dentre os ácidos orgânicos comerciais, o ácido cítrico possui boa solubilidade em água, alta eficiência de lixiviação e baixo custo relativo podendo ser considerado como um promissor agente lixiviador. (CHEN; ZHOU, 2014) e (LI *et al.*, 2010b) afirmam que o ácido cítrico pode ser considerado um agente lixiviador verde durante o processo hidrometalúrgico, pois não emite os gases tóxicos SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>, que são responsáveis por efeitos de chuva ácida, e ainda possibilita a recuperação do ácido remanescente da dissolução que pode ser reciclado e reutilizado em outra lixiviação.

A dissociação do ácido cítrico resultará no fornecimento de 3H<sup>+</sup> considerando que a molécula de ácido cítrico possui em sua estrutura três carboxilas conforme é demonstrado pelas equações 4,5 e 6.



SMIČIKLAS *et al.* (2013) estuda a interação do Ni (II) com o ácido cítrico e descreve o processo de reação pelas equações:



Chen e Zhou (2014) propõem uma rota de recuperação com eficiência de 97 % para o Níquel e 95 % para o Cobalto através da utilização de ácido cítrico como agente lixiviador em baterias de Ion-Li. Até o momento, não foram encontrados muitos relatos de processos de recuperação de baterias Ni-Cd por lixiviação com ácido cítrico, tanto para o eletrodo positivo quanto para o negativo. Os principais relatos de baterias recuperadas utilizando o ácido cítrico como agente lixiviador são de: Ion-Li, Litio, Zinco-Óxido de Manganês ( $\text{Zn-MnO}_2$ ) e Zinco-Carbono (Zn-C) (GABAL; AL-LUHAIBI; AL ANGARI, 2014; GU; CHEN; JIAO, 2005; LI *et al.*, 2010b, 2013). Então, é interessante a recuperação por esta rota para as baterias Ni-Cd por ser uma inovação para a área e apresentar grande apelo ambiental.

Neste trabalho foram desenvolvidas duas rotas hidrometalúrgicas para a reciclagem de metais constituintes das baterias Ni-Cd exauridas. Na primeira rota recuperou-se o cádmio a partir da lixiviação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,50 mol  $\text{L}^{-1}$ . Esta rota foi escolhida devido aos elevados percentuais de recuperação de Cd com elevada pureza e a utilização de baixa concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Na segunda rota desenvolvida, realizou-se o eletrodo positivo com ácido cítrico. Esta rota foi escolhida por ser recente na área de recuperação de baterias Ni-Cd e ser ambientalmente favorável uma vez que faz utilização de ácido orgânico em baixa concentração.

A partir do processo de lixiviação proposto pelas duas rotas, foram sintetizados: Filmes de cádmio metálico em substrato de aço, óxido de cádmio e óxido misto de níquel, cádmio, cobalto e ferro. As rotas de reciclagem utilizadas neste trabalho vão de encontro à necessidade de desenvolvimento de processos sustentáveis para a diminuição da problemática ambiental do descarte das baterias.

## 2.4 SÍNTESE DE FILMES DE CÁDMIO METÁLICO POR VIA ELETROQUÍMICA

As principais aplicações de cádmio metálico são no revestimento de aço contra a corrosão e estabilizador de polímeros utilizados em plásticos, como por exemplo, o cloreto de polivinila (PVC) (CANEVAROLO JR, 2002).

A obtenção de cádmio puro é importante do ponto de vista econômico uma vez que na natureza ele não é obtido de forma pura. A recuperação eletroquímica é uma opção interessante por não produzir resíduos poluentes e possibilitar a obtenção do metal sob a forma pura (ELSHERIEF, 2003; FREITAS; ROSALÉM, 2005). O principal relato de recuperação de cádmio por reações eletroquímicas é de Freitas e Rosalém (2005) que propõem a formação de filmes de cádmio em aço 1020 a partir de solução de dissolução do eletrodo negativo em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em baixa concentração por meio de eletrodeposição catódica.

A eletrodeposição catódica é uma possibilidade atrativa de síntese de materiais principalmente por ser limpa, de baixo custo e de permitir o controle de formação de estruturas e propriedades dos materiais através do monitoramento de parâmetros, como: densidade da corrente aplicada; concentração da solução do banho; pH e temperatura (MALEK BARMI *et al.*, 2012).

A recuperação eletroquímica para o cádmio e as proposições de mecanismo para a eletrodeposição ainda não são totalmente elucidadas. Neste trabalho, realizou-se a recuperação eletroquímica de cádmio sob forma de filmes de cádmio metálico em substratos de aço 1020. As técnicas eletroquímicas utilizadas foram a voltametria cíclica e a cronopotenciometria.

## **2.4.1 Técnicas Eletroquímicas**

### **2.4.1.1 Voltametria cíclica**

A voltametria cíclica é utilizada em sistemas desconhecidos para obtenção de informações sobre as reações eletródicas e a reversibilidade do processo (BARD *et al.*, 2001). Essa técnica consegue fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox e da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons (PACHECO; SEMAAN; ALMEIDA, 2013).

O sinal de excitação obtido para o sistema eletroquímico em uma voltametria cíclica corresponde a uma onda triangular. Essa onda é obtida a partir da variação linear do potencial em função do tempo partindo de um potencial inicial ( $E_i$ ), até um potencial

final ( $E_f$ ) e retornando para  $E_i$  conforme está representado na figura 3 (BARD *et al.*, 2001).

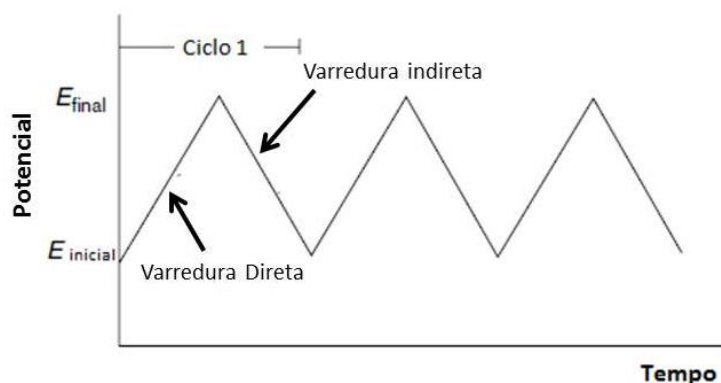


Figura 3 - Variação do potencial em função do tempo em uma voltametria cíclica. Adaptado de Wang (2006)

As informações do sistema são obtidas em função da corrente ( $i$ ) gerada no eletrodo de trabalho a partir de uma variação de potencial ( $E$ ) imposta entre o eletrodo de referência e o de trabalho, de modo que:  $i = f(E)$  (BARD *et al.*, 2001) (PACHECO; SEMAAN; ALMEIDA, 2013). A magnitude da corrente é diretamente relacionada com a transferência de elétrons na superfície do eletrodo de trabalho durante uma reação de oxirredução (BARD *et al.*, 2001; WANG, 2006). A concentração do analito na superfície do eletrodo pode ser relacionada com a carga medida ao longo do processo. A equação 10 representa uma reação de oxirredução genérica.



em que, O é a espécie sob forma oxidada e R a espécie reduzida.

A resposta obtida em uma voltametria é o voltamograma que relaciona a corrente em função do potencial aplicado, conforme a figura 4.

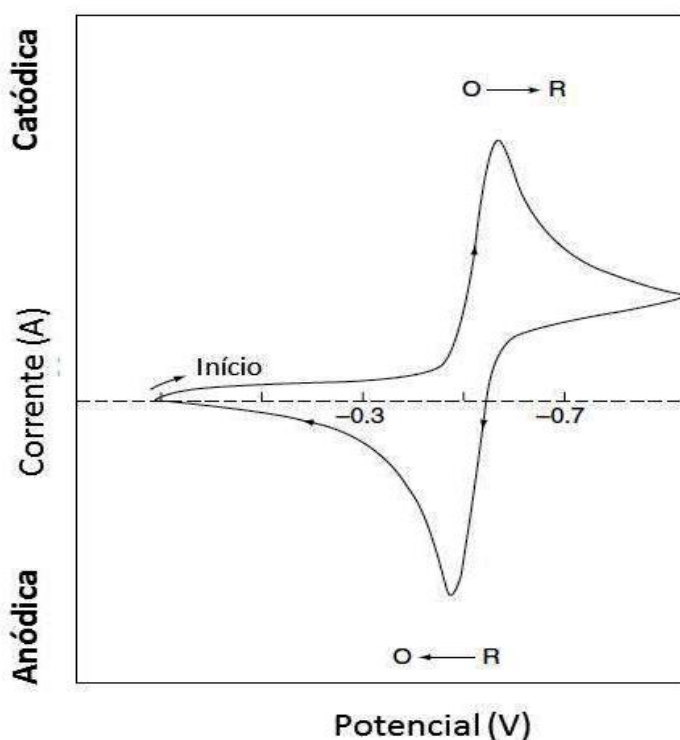


Figura 4 - Sinal obtido em um típico voltamograma cíclico de um processo redox genérico  $O + ne^- \rightleftharpoons R$ . Adaptado de Wang (2006).

O voltamograma obtido com esta técnica pode indicar o mecanismo de oxirredução que o analito vai sofrer na superfície do eletrodo de trabalho. Esses mecanismos podem ser: a transferência de massa do analito para a superfície do eletrodo por difusão e a transferência de carga entre o analito e o eletrodo de forma heterogênea (BARD *et al.*, 2001; PACHECO; SEMAAN; ALMEIDA, 2013). A equação de Butler-Volmer relaciona a densidade de corrente gerada no sistema ( $i$ ) com o sobrepotencial do eletrodo de trabalho ( $\eta$ ) conforme descrita na equação 11

$$i = i_0 \left[ \exp \left( - \frac{\beta F \eta}{RT} \right) - \exp \left( \frac{(1-\beta) F \eta}{RT} \right) \right] \quad (11),$$

onde:  $\beta$  é a constante chamada de fator de simetria,  $F$  é a constante de Faraday,  $T$  é a temperatura e  $i_0$  é a corrente de troca.

Para reações reversíveis, os produtos gerados no sentido direto da varredura serão oxidados dando origem a um pico de corrente com comportamento simétrico ao gerado pela varredura inversa. A etapa determinante do mecanismo passa a ser

somente a transferência de carga. A corrente de pico ( $i_p$ ) é dada a partir da equação 12

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{\frac{2}{3}} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad (12)$$

em que,  $v$  corresponde a velocidade de varredura do processo,  $A$  é a área do eletrodo,  $n$  é o numero de elétrons envolvidos na reação,  $D_0$  é o coeficiente de difusão e  $C_0$  é a concentração da espécie em solução. Em uma reação reversível a raiz quadrada da velocidade de varredura tem variação linear em função da corrente de pico (PACHECO; SEMAAN; ALMEIDA, 2013).

#### 2.4.1.2 Técnica Galvanostática (Cronopotenciometria)

Esta técnica tem seu funcionamento baseado na aplicação de uma corrente constante entre os eletrodos de trabalho e contra eletrodo com monitoração da variação do potencial entre o eletrodo de referência e o de trabalho. A corrente catódica aplicada ao eletrodo faz com que o analito seja reduzido a uma velocidade constante e o potencial seja deslocado para o potencial característico de redução do par redox. Após a concentração da espécie reduzida diminuir para valores próximos a zero na solução, o potencial do eletrodo muda para valores mais negativos de modo que se inicie um novo processo de redução. O tempo para a ocorrência deste processo é chamado de tempo de transição e se relaciona com o coeficiente de difusão do processo (BARD *et al.*, 2001). O sinal geral de potencial (E) vs. tempo (T), conforme figura 5, inicia-se a partir do potencial reversível da reação que ocorre no eletrodo (BARD *et al.*, 2001).

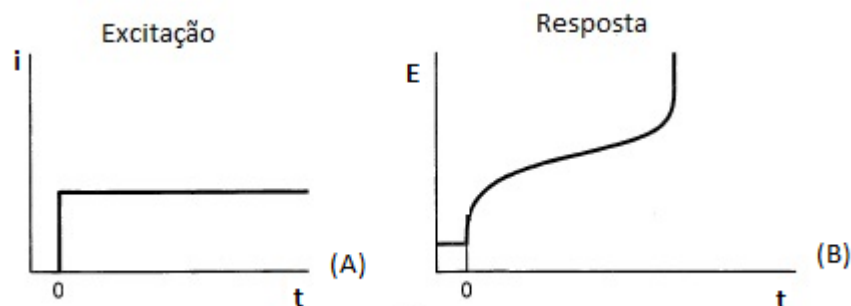


Figura 5 - Sinal aplicado ao sistema em uma técnica galvanostática (A) e resposta obtida (B). Adaptado de BARD *et al.* (2001).

## 2.5 SÍNTESE DE ÓXIDO DE CÁDMIO (CdO)

Compostos de cádmio tem atraído bastante interesse, como por exemplo, o CdO que tem aplicações em: capacitores (CHANG *et al.*, 2007), fotocatalise (MILLES *et al.*, 2015; SARAVANAN *et al.*, 2015; SENTHIL KUMAR *et al.*, 2015) e sensores (SAGHATFOROUSH *et al.*, 2012).

Historicamente o CdO foi um dos primeiros óxidos a ser relatado como condutor transparente (CHANDIRAMOULI; JEYAPRAKASH, 2013). De acordo com Rajesh *et al.* (2014), CdO é considerado um dos óxidos mais promissores atualmente. É um semicondutor do tipo-n com uma banda de gap direta correspondente a 2,5 eV (REZA KHAYATI *et al.*, 2014; SAHIN *et al.*, 2014). Possui condutividade elétrica uma vez que apresenta baixa resistividade devido à presença de defeitos estruturais e vacâncias de oxigênio. Isto o torna atraente para a utilização em degradação fotocatalítica de compostos, pigmentos e corantes, em sensores, aplicações eletrônicas, células solares, entre outras (GULINO; COMPAGNINI; SCALISI, 2003; NASER *et al.*, 2013; SENTHIL KUMAR *et al.*, 2015; TADJARODI; IMANI, 2011).

Uma preocupação na síntese de materiais óxidos é o controle de tamanho de partículas, uma vez que, objetiva-se a síntese de materiais nanoparticulados com propriedades definidas e alto desempenho para as aplicações de interesse (RAJESH *et al.*, 2014).

Existem vários métodos para a obtenção de CdO nanoparticulado, tais como: transporte por vapor, sol-gel, deposição por banho químico e pirolise. Porém, se intensifica a busca por métodos que sejam simples, baratos e com baixo impacto ambiental (NASER *et al.*, 2013; REZA KHAYATI *et al.*, 2014; ŞAHİN; TAŞKÖPRÜ; BAYANSAL, 2014; SAHIN *et al.*, 2014).

Uma opção para reciclagem de cádmio é o preparo de nanopartículas de CdO a partir do material contido no eletrodo negativo de baterias Ni-Cd esgotadas (REZA KHAYATI *et al.*, 2014). A preparação se dá por termodecomposição do material precursor de carbonato de cádmio ( $\text{CdCO}_3$ ). A vantagem na utilização deste método é o seu baixo custo relativo aos reagentes e a fácil aplicação sendo considerado um método viável e interessante para aplicação neste trabalho.

## 2.6 SÍNTESE QUÍMICA DE ÓXIDOS METÁLICOS PELO MÉTODO DE SOL-GEL

Um dos maiores desafios relacionados à síntese de materiais óxidos é a obtenção de estruturas químicas que possuam considerável porosidade e por consequência, elevada área superficial (RAJESH *et al.*, 2014; TRAKARNPRUK; SUKKA EW, 2008). Estas propriedades tornam os óxidos metálicos úteis em aplicações como catalisadores, sensores, materiais ópticos, materiais eletrônicos e para armazenamento de energia (TRAKARNPRUK; SUKKA EW, 2008).

O método sol-gel é utilizado na síntese de materiais óxidos com escala de tamanho nanométrico. Neste método ocorre a formação de um material precursor polimérico com o metal de interesse seguido de tratamento térmico para a obtenção do óxido (DANIAL *et al.*, 2015). É um método considerado atrativo do ponto de vista de sua simplicidade, sem necessidade de equipamentos elaborados e, principalmente, por permitir o controle da morfologia das nanopartículas e de taxas de possíveis reações paralelas ao longo do processo de síntese (BA-ABBAD *et al.*, 2015).

Segundo Hiratsuka, Santilli e Pulcinelli (1995), o termo sol é usado para definir uma dispersão de partículas coloidais em um fluido, enquanto o gel pode ser

compreendido como um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeia polimérica.

Este método consiste em uma rota sintética que apresenta uma ótima mistura e uniformidade dos materiais, resultando em uma distribuição homogênea dos componentes (CIVIDANES *et al.*, 2010). A polimerização ocorre de modo a permitir que os cátions sejam distribuídos em toda a cadeia polimérica. O tratamento térmico em altas temperaturas promove a liberação da matéria orgânica presente no sol-gel, ocorrendo uma formação ordenada de sólidos cristalinos. Com isso, é possível obter materiais com alta cristalinidade e com uma distribuição controlada dos constituintes (MOURÃO *et al.*, 2009).

O método para obtenção de óxidos a partir da formação de sol- gel possui uma desvantagem relacionada ao aquecimento para a liberação da matéria orgânica presente na amostra. A desvantagem se dá pelo fato do aquecimento poder ocasionar o aumento das partículas. Esse parâmetro pode ser controlado pela relação metal:orgânicos (MOURÃO *et al.*, 2009).

Em algumas abordagens, tem-se a utilização do método de sol-gel para a obtenção de óxidos de níquel. Trakarnpruk e Sukkaew (2008) relatam a síntese de uma mistura de óxidos contendo níquel a partir de utilização de ácido cítrico no método sol-gel. Segundo os autores o método de síntese conseguiu obter uma elevada área superficial para o material e que isso o torna interessante para aplicações em processos catalíticos. Danial e colaboradores (2015) estudaram a síntese de óxido de Níquel a partir do método de sol-gel com ácido cítrico, em seu trabalho foi realizada a formação de material com boa cristalinidade tamanho de partícula em escala nanométrica e com atividade catalítica para a oxidação de molécula orgânica. Zorkipli, Kaus e Mohamad (2016) também fizeram a síntese de óxido de Níquel sem impurezas pelo método sol-gel utilizando ácido cítrico e tratamento térmico a 400 °C.

Neste trabalho será realizada a síntese de óxido metálicos a partir da solução de dissolução do eletrodo positivo das baterias Ni-Cd exauridas em ácido cítrico a partir do método de síntese sol-gel para aplicação em processos fotocatalíticos.

## 2.7 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA A REMEDIAÇÃO DE AZO CORANTES TÊXTEIS COM UTILIZAÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS

Em um processo industrial têxtil, estima-se que cerca de 15% do total de corantes utilizados é perdido e libertado nos efluentes durante o processo de tingimento (HOUAS, 2001; SOLTANI; ENTEZARI, 2013). Alguns destes corantes são tóxicos e resistentes à biodegradação aeróbia, apresentam características mutagênica e carcinogênicas. Assim, é importante desenvolver processos que consigam degradar esses corantes de forma eficiente e sustentável (SOLTANI; ENTEZARI, 2013).

Além do uso em indústrias têxteis, os corantes são utilizados amplamente em lasers, análise espectroscópica e dispositivos de cristais líquidos. Podendo ser classificados de acordo com a sua classe química (SHAHAB *et al.*, 2016). Os corantes azo são aqueles que apresentam em sua estrutura molecular uma, ou mais ligação do tipo azo ( $-N=N-$ ). A intensa utilização de corantes azo está relacionada à sua alta solubilidade, estabilidade, variedade de cores e ao seu processo simples de tingimento (MAHMOODI; ARAMI, 2006).

Vários estudos têm sido realizados para a obtenção de metodologias que consigam remover os corantes dos efluentes de forma sustentável, tais como: ozonização (YILDIRIM *et al.*, 2011), adsorção (ABRAMIAN; EL-RASSY, 2009), processos biológicos (MCMULLAN *et al.*, 2001), degradação redutiva (SHA *et al.*, 2016) e processos oxidativos avançados (POAs) (CAI *et al.*, 2016).

Os processos oxidativos avançados (POA's) têm apresentado destaque no tratamento de efluentes devido à possibilidade de obtenção de total mineralização do contaminante. O uso dos POA's é excelente do ponto de vista ambiental, econômico e sustentável ao longo do tempo (NOGUEIRA; JARDIM, 1997; RAMOS, 2011). Nos POA's ocorre a formação de radicais hidroxilas ( $OH^\cdot$ ) que são agentes altamente oxidantes (AGUIAR *et al.*, 2007; ASGHAR; ABDUL RAMAN; WAN DAUD, 2015). O radical ( $OH^\cdot$ ) possui uma alta reatividade ( $E^0 = +2,8$  V) podendo degradar compostos orgânicos em componentes inertes como  $CO_2$  e  $H_2O$  (NOGUEIRA; JARDIM, 1997).

A nomenclatura dos processos oxidativos avançados é uma designação para diversos tipos de tratamentos sendo eles divididos em duas classificações principais: os POA's sem radiação, e os POA's com radiação, como pode ser observado na tabela 2.

Tabela 2 - Tipos de processos aplicados em POAs

| POAs sem radiação |                                                   | POAs com radiação |                                                 |
|-------------------|---------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------|
| Processo          | Utilização de                                     | Processo          | Utilização de                                   |
| Ozonólise         | O <sub>3</sub>                                    | Fotólise          | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e UV              |
| Fenton            | FeSO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Fotocalise        | Catalisador, hu e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
| Eletrólise        | Corrente/Potencial e catalisador                  | Foto-Fenton       | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , hu e Fe         |
| Sonólise          | Ultrassom                                         |                   |                                                 |

Apesar das diferenças entre os diversos processos, principalmente no que diz respeito ao mecanismo de geração de espécies radicalares, há certa similaridade em algumas outras etapas, o que permite descrever um mecanismo geral (AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009). Segundo PINTO *et al.* (2014), tem-se 3 etapas que podem descrever o mecanismo geral:

1º Formação das espécies oxidantes

2º Reação das espécies formadas com o composto orgânico levando a produção de intermediários biodegradáveis.

3º Reação dos intermediários com as espécies oxidantes levando à mineralização do composto orgânico.

Dentro dos POAs com utilização de radiação uma das opções para o tratamento dos corantes têxteis são os métodos fotocatalíticos, que são considerados promissores para o tratamento de resíduos em soluções aquosas (MILLES *et al.*, 2015). Em especial, a fotocatalise heterogênea é uma alternativa de baixo custo e eficiente

para a purificação de águas residuais contendo corante (AGUEDACH *et al.*, 2005; KIWI *et al.*, 1993; PAWAR; LEE, 2015).

Para os processos fotocatalíticos heterogêneos, podem ser utilizados como catalisadores compostos metálicos ou óxidos metálicos semicondutores. Os compostos metálicos apresentam maior atividade catalítica. Porém, tem a desvantagem de necessitarem de processos de sinterização e tratamentos térmicos de alta temperatura. O uso de semicondutores baseados em óxidos metálicos tem sido amplamente utilizado por apresentarem as seguintes vantagens: baixo custo de obtenção e síntese, facilidade de modificação estrutural (dopagem) e capacidade de extensão do uso sem perda significativa de atividade fotocatalítica (CHAN *et al.*, 2011; HOFFMANN *et al.*, 1995).

Os semicondutores catalisam a degradação e a mineralização dos efluentes orgânicos na presença de radiação UV com energia igual ou maior que a energia de band-gap (HOFFMANN *et al.*, 1995). A energia de band-gap é a energia necessária para promover o elétron que está na região de energia mais baixa (banda de valência) para uma região de energia mais alta (banda de condução). Ao ser levado para uma energia mais alta, o elétron deixa uma lacuna na banda de valência e elétrons na banda de condução (SABIN; BRANDAS, 2012). Desta forma, criam-se sítios ativos oxidantes e redutores na superfície do catalisador supercondutor permitindo que esse material catalise reações químicas (BRITO; BORGES; SILVA, 2012; FOX; DULAY, 1993). Os elétrons na banda de condução reagem com o oxigênio molecular que está adsorvido na superfície do catalisador formando o radical  $O_2^{\cdot-}$ . Estes radicais são altamente oxidantes podendo reduzir a matéria orgânica. As lacunas geradas nas bandas de valência podem oxidar o peróxido de hidrogênio usado na reação, produzindo radicais hidroxilas. Estes oxidam as moléculas orgânicas que estão na superfície do catalisador (HOFFMANN *et al.*, 1995; TERAN, 2014).

O funcionamento da atividade catalítica de um semicondutor está demonstrado na figura 6.

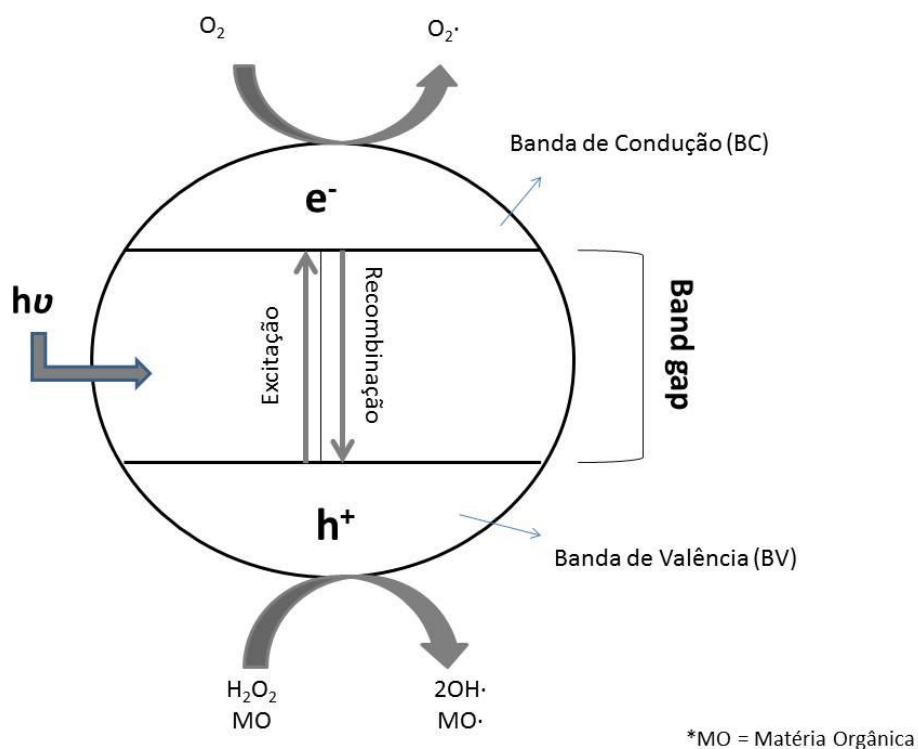
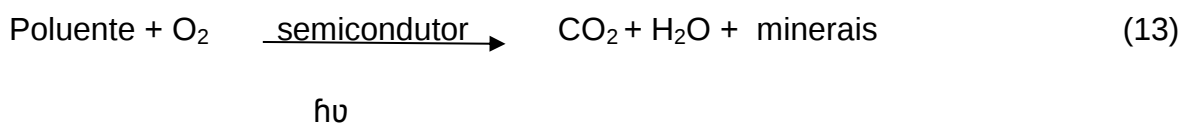


Figura 6 - Esquema representativo de atividade catalítica para um semicondutor genérico. Adaptado de Hoffmann *et al.* (1995).

A equação 13 descreve a reacional global do processo de fotodegradação de um composto orgânico utilizando semicondutores de óxidos metálicos, quando ocorre uma oxidação completa do composto orgânico (MOURÃO *et al.*, 2009).



Além deste mecanismo de reação, Houas (2001) propõem que outros processos podem levar a formação de radicais livres e a degradação dos compostos orgânicos, tais como:

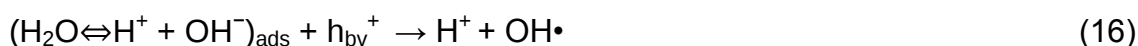
I. Absorção de fótons pelo óxido metálico (OM):



II. Redução do oxigênio adsorvido na superfície do catalisador:



III. Neutralização dos grupos OH<sup>-</sup> pelas lacunas h<sub>bv</sub><sup>+</sup> + fotogeradas:



IV. Neutralização do O<sub>2</sub><sup>•-</sup> por prótons:



V. Formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>:



VI. Decomposição da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



VII. Oxidação da matéria orgânica via sucessivos ataques dos radicais OH<sup>•</sup> (Sendo R um radical orgânico):



VIII. Oxidação direta pelas lacunas



Alguns trabalhos tem sido desenvolvidos na utilização do semicondutor CdO em processos fotocatalíticos. Os autores Ristić, Popović e Musić (2004), LI *et al.* (2009), Gülce *et al* (2013), Millesi *et al* (2015) e Saravanan *et al.* (2015) propõem a utilização do semicondutor CdO para o tratamento de águas residuais com bons valores de eficiência de degradação. Apesar da considerável toxicidade do cádmio, sua utilização sob forma de alguns compostos, principalmente CdO, tem sido relatada para tratamento de águas residuais com a justificativa de que é necessário o emprego de elevadas temperaturas para sua evaporação permitindo-se o uso em processos de moderada temperatura (GÜLCE *et al.*, 2013).

Alguns trabalhos apresentam a utilização do método sol-gel na formação de catalisadores nanoparticulados a base de níquel, que quando testados em tratamentos fotocatalíticos de efluentes, apresentam alta eficiência (STIJEPOVIC; DARBANDI; SRDIC, 2013; TRAKARNPRUK; SUKKAEW, 2008). Como por exemplo, o trabalho de Harraz *et al.* (2010) que propõe a síntese de níquel/óxido de níquel a partir do método sol-gel para a aplicação em reação de fotodegradação de EDTA atingindo a eficiência máxima de aproximadamente 95%. A partir dos relatos de aplicabilidade de óxido de cádmio e óxido de níquel em processos fotocatalíticos, neste trabalho foi realizado um estudo de comportamento fotocatalítico para a possível aplicação na degradação do corante têxtil Preto Reativo V-2B por meio de Processos Oxidativos Avançados (POAs).

### 3. OBJETIVOS

O trabalho tem como objetivo a reciclagem dos eletrodos positivo e negativo de baterias de Ni-Cd a partir de processos hidrometalúrgicos dando origem a filmes de cádmio metálico, óxido de cádmio nanoparticulado e um óxido misto de níquel, cádmio, cobalto e ferro nanoparticulado. Objetiva-se também a utilização dos óxidos reciclados como catalisadores em processos fotocatalíticos da degradação de corante de efluentes da indústria têxtil.

#### 3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização dos eletrodos negativo e positivo das baterias Ni-Cd utilizando as técnicas de: difração de raios-X (DRX), Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES);
- Formação de filmes de cádmio metálico por uso da técnica galvanostática;
- Caracterização dos filmes de cádmio metálico por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Formação de nanopartículas de CdO por decomposição térmica do precursor  $\text{CdCO}_3$ ;
- Caracterização do CdO utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise termogravimétrica (ATG-DATG);
- Aplicação do CdO em processos fotocatalíticos para degradação de azo corante;
- Recuperação de níquel, cobalto, cádmio e ferro utilizando a rota de lixiviação com ácido cítrico;
- Síntese de óxido de níquel, cobalto, cádmio e ferro pelo método de sol-gel;
- Caracterização do óxido misto utilizando as técnicas de Difração de Raios-X (DRX), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) Espectroscopia no Infravermelho (IV-TF) e análise termogravimétrica (ATG-DATG);
- Aplicação do óxido misto em processos fotocatalíticos para degradação de azo corante;

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 TRIAGEM, SEPARAÇÃO, DESMANTELAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA BATERIA DE Ni-Cd

Para o início do processo de reciclagem das baterias exauridas de Ni-Cd foram realizadas as seguintes etapas: triagem, separação e desmontelamento. A triagem consistiu em separar as baterias manualmente, selecionando as que apresentaram maior facilidade em serem desmonteladas e tinham menor perda de material. A etapa de desmontelamento foi realizada com o processo de abertura das baterias para promover a separação dos eletrodos com a obtenção das seguintes frações constituintes: o eletrodo positivo, eletrodo negativo, os separadores e invólucro de aço. Essa separação ocorreu de forma física e manual utilizando alicates. As baterias selecionadas foram da marca Rontek tipo AA (3,6 V, 600 mAh).

O processo de triagem, separação e desmontelamento foi realizado conforme apresentado na figura 7.

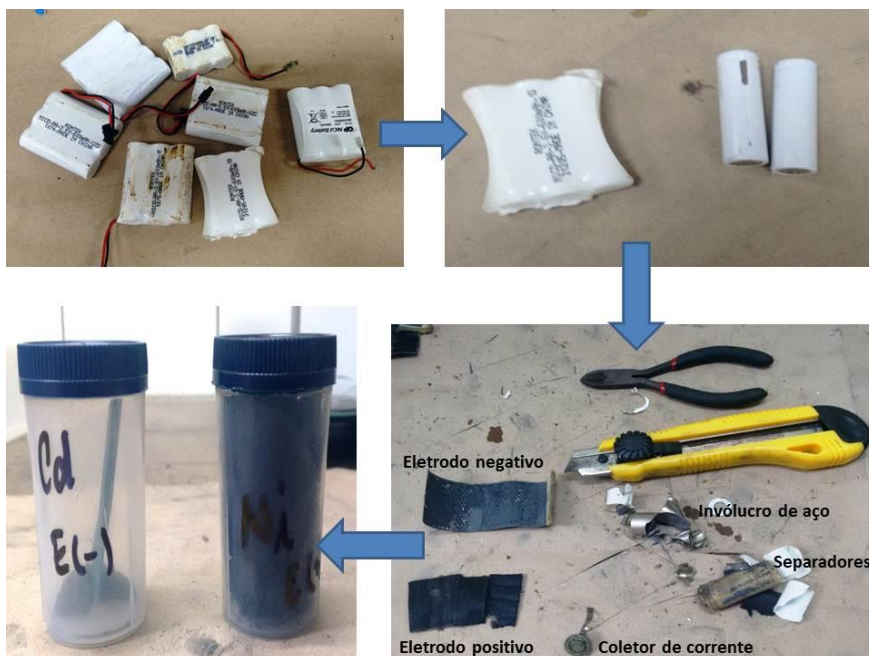


Figura 7 - Processo de separação, triagem e desmontelamento.

Após o desmantelamento realizou-se a pesagem dos componentes da bateria e os valores médios em porcentagem de massa estão representados no gráfico da figura 8. No gráfico é possível observar que o eletrodo positivo e o negativo apresentam aproximadamente 50 % da massa total da bateria Ni-Cd, o que demonstra que há uma quantidade considerável de materiais a serem recuperados a partir do processo de reciclagem.

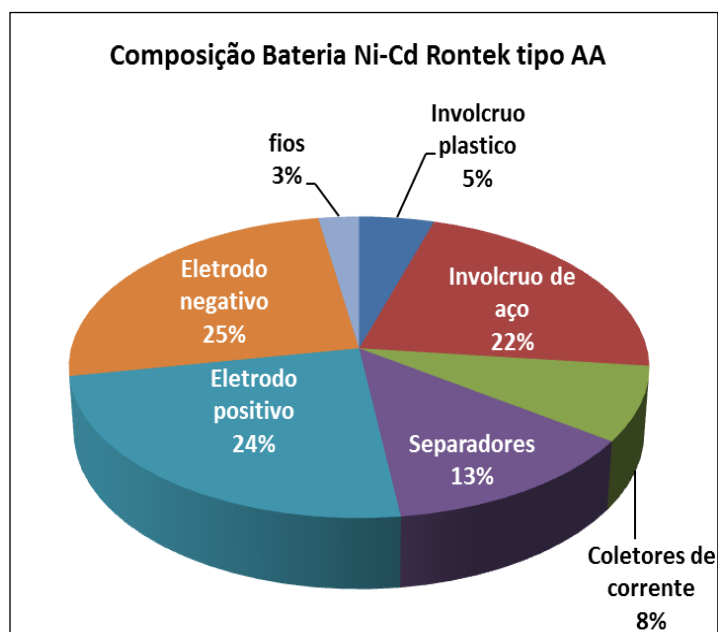


Figura 8 - Composição em porcentagem de massa para os componentes da bateria Ni-Cd após desmantelamento.

Para a caracterização do material da bateria Ni-Cd foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Para a análise por ICP OES, realizou-se a dissolução de 1,000 g do material do eletrodo negativo em 50,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, considerando uma diluição de 10x.

## 4.2 RECUPERAÇÃO DO MATERIAL DO ELETRODO NEGATIVO DA BATERIA Ni-Cd

### 4.2.1 Dissolução do eletrodo negativo da bateria de Ni-Cd

Dissolveu-se o material do eletrodo negativo em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  após o seu desmantelamento. Na condição de  $1,000 \text{ g}$  do eletrodo negativo para  $100,0 \text{ mL}$  de ácido sulfúrico sob agitação constante por 6 horas. Em seguida, realizou-se a filtração e pesagem do material restante para a determinação da eficiência do processo. A solução resultante foi denominada de solução de dissolução.

## **4.2.2 Recuperação eletroquímica de cádmio sob forma de filmes de cádmio metálico**

### **4.2.2.1 Caracterização potenciodinâmica da solução de dissolução do eletrodo negativo da bateria Ni-Cd**

Para caracterizar o comportamento eletroquímico da solução de dissolução realizaram-se experimentos voltamétricos utilizando um eletrodo de trabalho de aço AISI 1020 com área geométrica de  $1,00 \text{ cm}^2$ , nas velocidades de varredura de 10 e  $100 \text{ mVs}^{-1}$  e entre os potenciais de  $-0,40 \text{ V}$  (vs. ER Ag/AgCl) determinado por potencial de circuito aberto e  $-1,10 \text{ V}$  (vs. ER Ag/AgCl), em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e na solução de dissolução. Os experimentos voltamétricos eram repetidos nas mesmas condições para uma solução padrão de  $\text{Cd}^{2+}$   $0,11 \text{ mol L}^{-1}$  para comparação com a deposição a partir da solução de dissolução do eletrodo negativo.

### **4.2.2.2 Formação de filmes de cádmio metálico utilizando a técnica galvanostática**

Para a eletrodeposição galvanostática foram estudadas as seguintes condições: densidades de correntes de  $-28,40 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-56,0 \text{ mA cm}^{-2}$  variando as densidades de carga em  $-11,04$  e  $-28,40 \text{ C cm}^{-2}$ . Essas condições foram estabelecidas a partir de um estudo prévio de variação de carga e corrente, onde os resultados mais significativos estão apresentados neste trabalho.

O eletrodo de trabalho fora preparado com aço AISI 1020 e revestido com resina epóxi para isolar a parte do eletrodo onde a deposição iria acontecer, com área geométrica obtida de  $1,00 \text{ cm}^2$ . Após a secagem da resina, o eletrodo de trabalho

era lixado com lixas 80, 600 e 1200 antes de cada experiência eletroquímica e enxaguado com água destilada. O contra eletrodo e o eletrodo de referência utilizados eram respectivamente uma placa de platina com uma área geométrica de  $3,75 \text{ cm}^2$  e Ag/AgCl saturado com KCl. Os eletrodepositos obtidos foram caracterizados por MEV.

#### **4.2.3 Síntese de CdO a partir do material precursor de $\text{CdCO}_3$**

Após a realização da dissolução do material recolhido do eletrodo negativo em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ , conforme item 4.2.1, realizou-se a síntese do material precursor, o  $\text{CdCO}_3$ . O preparo consistiu em adição da solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  em uma alíquota de 100,0 mL da solução de dissolução, com um fluxo de  $4,0 \text{ mL min}^{-1}$  e sob agitação vigorosa. A adição de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  atingiu a proporção 1:1 em volume em relação à solução de dissolução. A precipitação de  $\text{CdCO}_3$  foi obtida quando o pH final atingiu valor igual a 10, ocorrendo a formação de um precipitado branco. A determinação do pH de precipitação foi realizada conforme o trabalho de Reza Khayati e colaboradores (2014). A solução contendo o precipitado era filtrada e o precipitado lavado com água deionizada e depois levado à estufa à  $70^\circ\text{C}$  por 1 hora para secagem.

O precipitado obtido foi caracterizado por DRX e ATG-DATG. Realizou-se a análise termogravimétrica para a determinação da temperatura de calcinação do  $\text{CdCO}_3$  para a formação do CdO. Fixou-se a temperatura para a formação do CdO em  $500^\circ\text{C}$  em um tempo de 1 hora para a garantia de conversão total. Em seguida, o material obtido fora caracterizado por meio de DRX, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia no Infravermelho com transformada Fourier (IV-TF).

### 4.3 RECUPERAÇÃO DO MATERIAL OBTIDO NO ELETRODO POSITIVO DA BATERIA Ni-Cd

#### 4.3.1 Estudo de eficiência de dissolução do material do eletrodo positivo em ácido cítrico

Inicialmente realizou-se um estudo para verificar a eficiência da dissolução do material do eletrodo positivo em ácido cítrico para a determinação da melhor condição. O estudo levou em consideração os parâmetros: concentração do ácido cítrico, temperatura, porcentagem (v/v) de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%. Os experimentos para a otimização foram realizados em volume de 100,0 mL de solução em todas as condições. Na tabela 3 estão descritas as condições experimentais realizadas no estudo de lixiviação.

Tabela 3 - Condições e parâmetros para a otimização do processo de lixiviação do eletrodo positivo em ácido cítrico

| Parâmetros<br>investigados<br>Condições de ensaio | →<br>Concentração<br>de Ácido Cítrico<br>(mol L <sup>-1</sup> ) | Temperatura<br>(°C) | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (v/v)<br>(%) |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------------------------------|
| Concentração de Ácido Cítrico                     | 0,5, 1,0, 2,0                                                   | 25                  | -                                              |
| Temperatura                                       | 0,5                                                             | 25, 40 e 60         | -                                              |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (v/v)           | 0,5                                                             | 25                  | 3, 5 e 10                                      |

A razão de material do eletrodo positivo e da solução de ácido cítrico era fixada em 1,000 g de material para 100,0 mL de solução de ácido cítrico. As misturas eram colocadas sob agitação por 5 horas e em seguida filtradas com registro da massa de material restante para determinação da eficiência de lixiviação do processo. A

melhor condição alcançada e escolhida para a continuidade do trabalho foi de 0,50 mol L<sup>-1</sup> de concentração de ácido cítrico com 10% (v/v) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% e temperatura de 25 °C.

#### 4.3.2 Síntese química do óxido misto através do método de sol-gel

Uma alíquota de 100,0 mL da solução de dissolução do eletrodo positivo foi mantida sob agitação constante e aquecimento em 80 °C para a eliminação da água presente na solução até a formação de uma dispersão de coloração verde. O tempo de aquecimento era de aproximadamente 2,5 horas. Colocou-se a dispersão de coloração verde na estufa a 120 °C por 24 horas para formação do material precursor sol-gel. Realizou-se a caracterização do material precursor se com auxílio das técnicas de IV-TF e ATG-DATG.

Utilizou-se a ATG-DATG para a determinação da temperatura de calcinação. A temperatura do forno mufla foi para a síntese do óxido misto foi 400 °C com um tempo de 2 horas, e uma rampa de aquecimento de 2 °C min<sup>-1</sup>. O uso desta rampa de aquecimento é para evitar projeção do material no forno mufla. A figura 9 representa etapas do processo de síntese onde a Figura 9A corresponde a dispersão formada após o aquecimento em 80 °C, a Figura 9B o material precursor após o aquecimento a 120 °C por 24 horas e a Figura 9C corresponde ao óxido formado após calcinação em 400 °C por 2 horas.



Figura 9 - Processo de síntese do óxido misto de níquel e cádmio por método sol gel, onde: (A) solução após aquecimento a 80 °C po 2,5 horas (B) material precursor após 24h em 120 °C e (C) óxido misto após 2 horas em 400 °C.

O óxido formado obteve composição mista, denominado de NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e

caracterizado por IV-TF, DRX, MEV, EDX. Para complementar a caracterização, analisou-se a solução de dissolução do óxido misto por ICP OES.

#### 4.4 APLICAÇÃO DOS ÓXIDOS CdO E NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NA FOTOCATÁLISE DO CORANTE TÊXTIL PRETO REATIVO V-2B

Após a síntese do CdO e NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estudou-se a aplicação dos óxidos em processos fotocatalíticos. Para isso, foi utilizado o corante têxtil Preto Reativo V-2B (C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>O<sub>19</sub>N<sub>5</sub>S<sub>6</sub>Na<sub>4</sub>). Inicialmente fez-se uma curva analítica para a avaliação dos valores de absorbância em função da variação da concentração. Os valores de concentração variaram em: 10, 20, 30, 40 e 50 mg L<sup>-1</sup> do corante.

Para os ensaios fotocatalíticos foram feitas análises variando-se os parâmetros: pH, concentração do corante, concentração do catalisador e volume da solução de peróxido de hidrogênio. Na tabela 4 estão colocadas as condições experimentais para otimizar a degradação do Preto Reativo V-2B.

Tabela 4 - Condições experimentais dos testes de fotocatálise dos óxidos sintetizados para o corante Preto Reativo V-2B

| Condição de<br>ensaio →                          | pH       | Concentração<br>de corante<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | Quantidade<br>de<br>catalisador<br>(mg) | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> v/v 3%<br>(mL) |
|--------------------------------------------------|----------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|
| Parâmetro<br>investigado                         |          |                                                     |                                         |                                              |
| pH                                               | 4, 6 e 8 | 28                                                  | 30                                      | 3                                            |
| Concentração<br>de corante                       | 6        | 28, 35 e 42                                         | 30                                      | 3                                            |
| Quantidade de<br>catalisador                     | 6        | 28                                                  | 10, 20, 30                              | 3                                            |
| Volume H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>3% (v/v) | 6        | 28                                                  | 20/30                                   | 0,1, 3 e 5                                   |

Para os testes de fotocatalise com o CdO sintetizado foram escolhidas as condições otimizadas: 28 mg L<sup>-1</sup> de concentração de solução de corante, 30 mg de catalisador, pH = 6,0 e adição de 3,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 % (v/v). Para o NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os testes catalíticos foram realizados em condições otimizadas: 28 mg L<sup>-1</sup> de concentração de solução de corante, 20 mg de catalisador, pH= 6,0 e adição de 5,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 % (v/v).

Prepararam-se amostras contendo 50,0 mL da solução do corante. As amostras eram colocadas na cabine de luz e realizava-se as medidas de absorbância num intervalo de tempo de 30 minutos até que se atingisse o tempo final de 480 minutos. As medidas eram realizadas em triplicata e os dados apresentados correspondem a média dos valores obtidos.

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A presença de alguns metais constituintes do eletrodo negativo foi verificada por um ICP OES Optima 7000 da PerkinElmer utilizando vista axial, fluxo de amostra de 1,5 mL min<sup>-1</sup> e com potência de 1300 W foram consideradas diluições de 10x. As amostras foram preparadas em meio de HNO<sub>3</sub> concentrado. As medidas de DRX foram realizadas em um equipamento D8 Discover da Bruker, a temperatura ambiente, radiação de CuK $\alpha$  e 5 steps ao passo de 2° min<sup>-1</sup>. Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento com módulo AFM Alpha 300 (Witec. GmbH, Uim, Germany) a excitação do laser Raman foi de 532 nm.

As medidas de ATG-DATG eram feitas em um equipamento TA Instruments SDT Q600 utilizando uma taxa de aquecimento igual a 10 °C min<sup>-1</sup> de 25 a 1000 °C em atmosfera de ar sintético. As micrografias de MET foram obtidas utilizando um Microscópio Eletrônico de Transmissão JOELV JEM 1400 e as micrografias de MEV em equipamento Shimadzu, modelo SSX-50. As análises de EDX foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura Carl Zeiss, modelo EVO 01 acoplado com detector de Energia Dispersiva de Raios-X.

Os experimentos potenciodinâmicos e galvanostáticos foram feitos usando um potenciostato/galvanostato modelo AUTOLAB PGSTAT 302N. Todas as

experiências eletroquímicas eram realizadas à 25 °C e sem agitação mecânica. Devido à acidez da solução, não foi necessário tamponá-la e nem adicionar um eletrólito de suporte.

O experimento de fotocatalise foi realizado em uma cabine de luz UV T&M instruments modelo CL6I-45S com uma lâmpada UV de 365 nm e 20 W de potência e as leituras de absorbância foram realizadas em um espectofotometro UV-Vis HACH -modelo DR5000.

Na figura 10 representa-se o fluxograma dos processos de reciclagem desenvolvidos neste trabalho

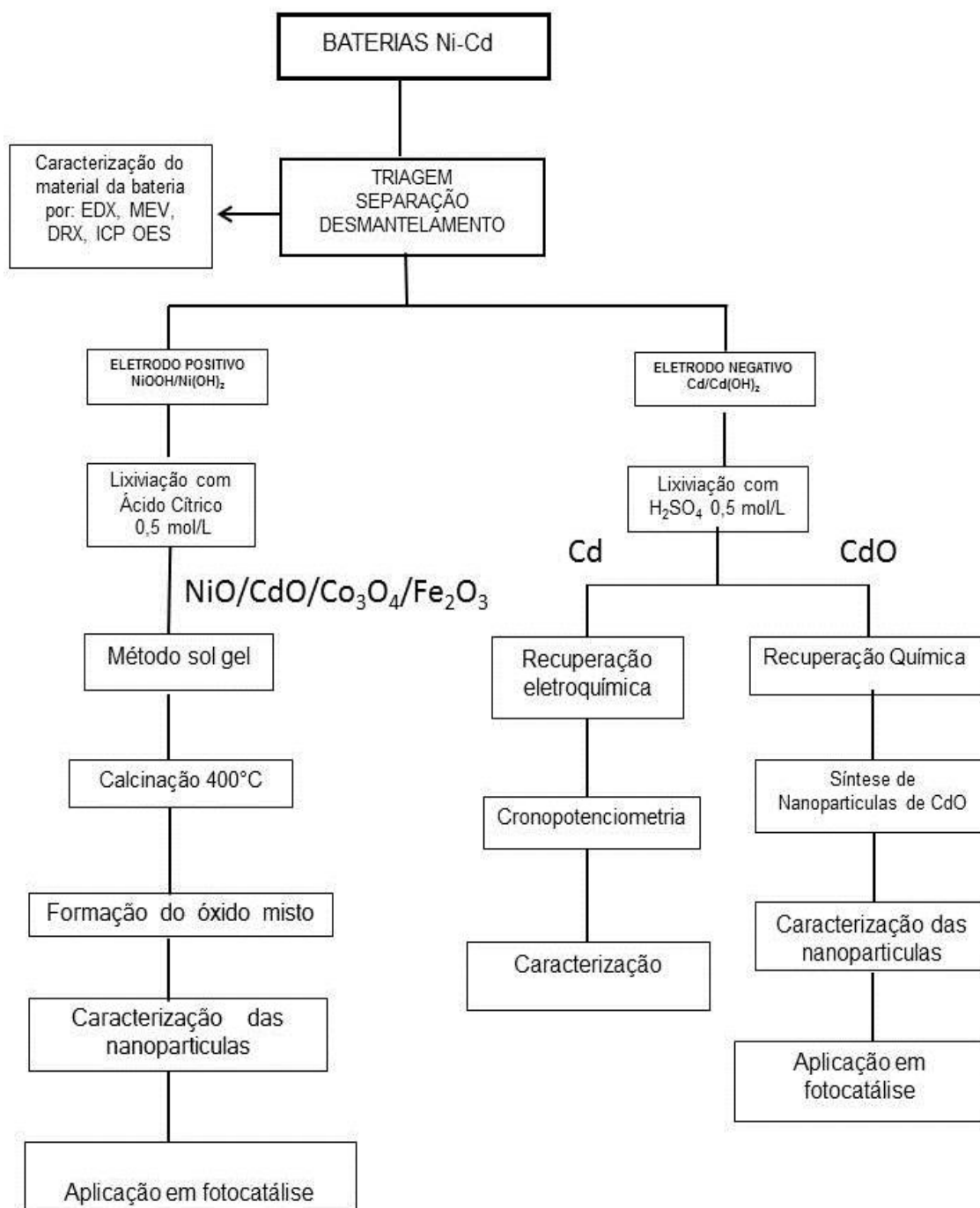


Figura 10 - Fluxograma do processo de reciclagem.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DOS ELETRODOS DAS BATERIAS DE Ni-Cd EXAURIDAS POR DRX, MEV, EDX E ICP OES

Após o processo de dismantelamento e dissolução foram realizadas as análises de DRX, MEV, EDX e ICP OES para caracterização do material contido nos eletrodos baterias Ni-Cd. Os difratogramas de DRX obtidos a partir dos eletrodos positivo e negativo são exibidos nas figuras 11 e 12, respectivamente.

A partir do difratograma na figura 11 e em comparação dos picos com o banco de dados dos arquivos contidos no *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) pode se observar a presença de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> de empacotamento cristalino hexagonal (Data N° 14-117). A ausência de picos referentes ao NiOOH indica que o material se encontra totalmente descarregado. Observa-se também a presença de hidróxido de cádmio (Cd(OH)<sub>2</sub>) com empacotamento cristalino hexagonal (Data N° 31-228). A presença de hidróxido de cádmio indica que pode ter ocorrido contaminação no eletrodo ou que o cádmio pode ter sido utilizado como aditivo.

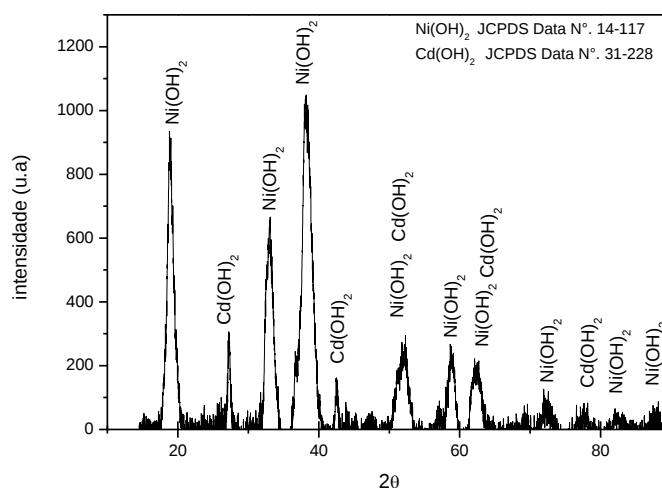


Figura 11 - Difratograma de raios X para o eletrodo positivo da bateria Ni-Cd.

Para o eletrodo negativo, a caracterização da composição evidencia a presença de Cd(OH)<sub>2</sub> e a partir da comparação de intensidade e ângulos de difração do

difratograma obtido com os dados contidos no banco de dados JCPDS pode se determinar a presença de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  com empacotamento hexagonal (Data N° 31-228) e monoclinico (Data N°40-760) conforme a figura 12.

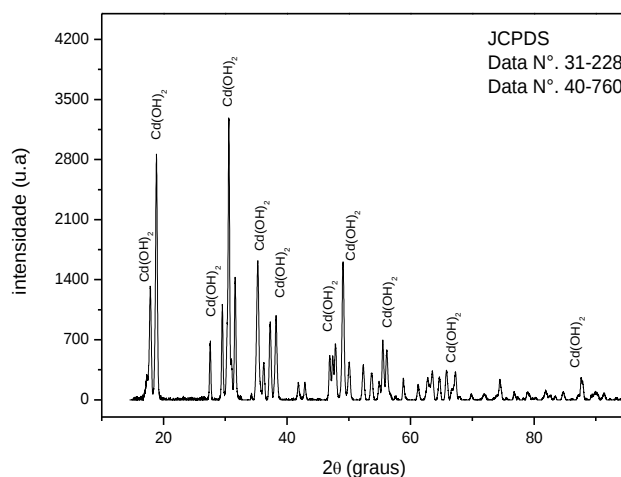


Figura 12 - Difratograma de raios X para o eletrodo negativo da bateria Ni-Cd.

Para uma caracterização da morfologia do material das baterias foram realizadas as medidas por MEV. As micrografias obtidas para o material do eletrodo positivo podem ser visualizadas na figura 13. Observam-se fissuras ao longo da superfície que são ocasionadas por expansão e contração do eletrodo positivo durante os processos de carga e descarga que ocorrem na bateria.

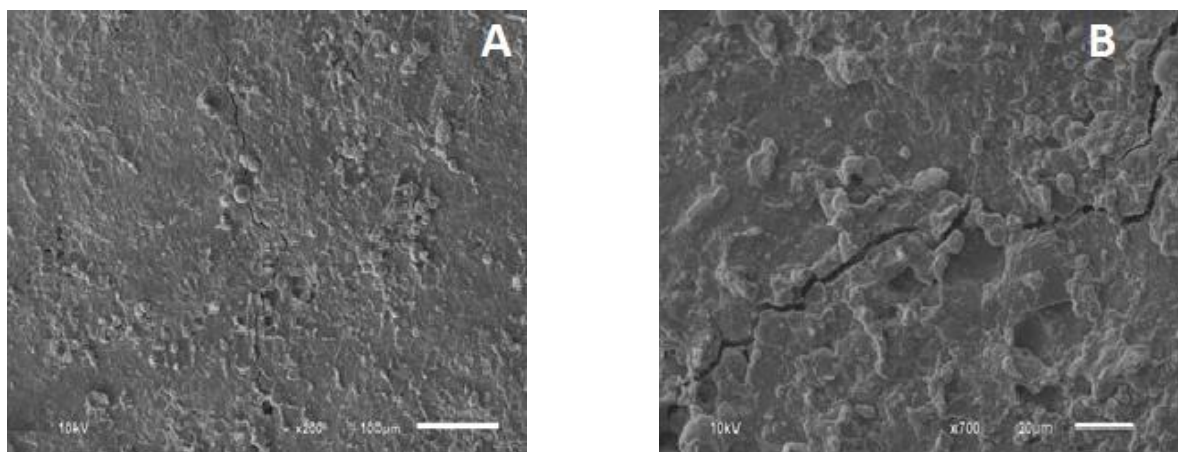


Figura 13 - Micrografias do material do eletrodo positivo da bateria Ni-Cd exaurida com aproximações de 200x (A) e 700x (B).

Na figura 14 apresentam-se as micrografias obtidas para o material do eletrodo negativo. É possível observar a presença de macroporos (figura 14A) e grandes aglomerados. Além disso, comprova-se a presença de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  com empacotamento monoclinico e hexagonal como detectado por DRX (figura 14B).

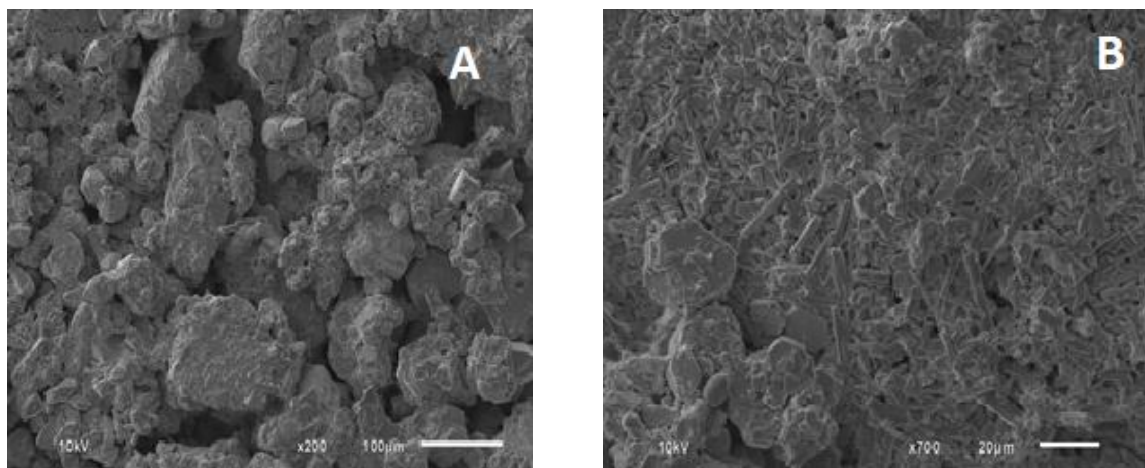


Figura 14 - Micrografias do material do eletrodo negativo da bateria Ni-Cd exaurida com aproximações de 200x(A) e 700x(B).

Para realizar uma investigação sobre a composição química do material dos eletrodos positivo e negativo foram realizadas análises de EDX. A figura 15 representa o espectro obtido para o material do eletrodo positivo onde é possível observar a presença de Ni, Co, Fe e Cd, assim como K e Na provenientes do eletrólito utilizado nas baterias. A presença de outros metais além do Ni deve-se à utilização de aditivos na matriz do eletrodo positivo.

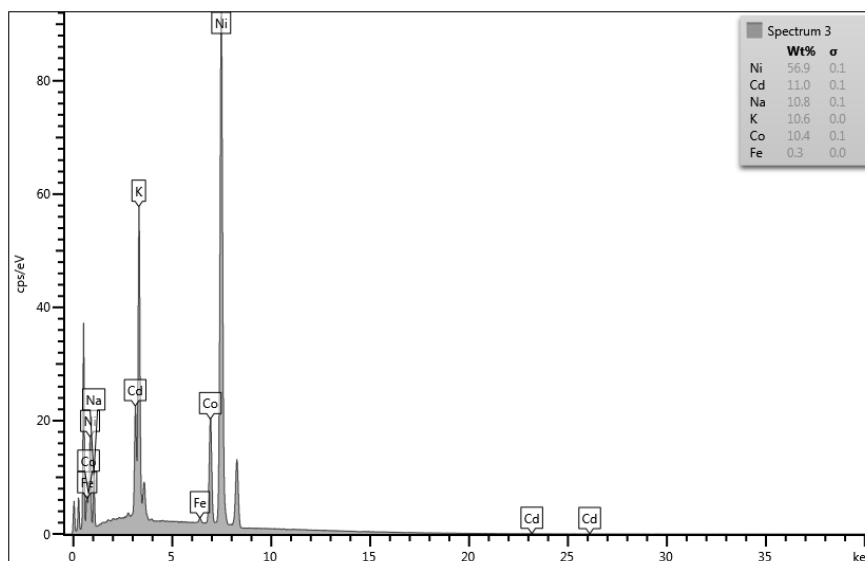


Figura 15 – Espectro de EDX do material do eletrodo positivo da bateria Ni-Cd.

A figura 16 representa o espectro para o material do eletrodo negativo e observa-se a presença de Cd como material ativo, corroborando com a análise de DRX, e também K e Na provenientes do eletrólito utilizado nas baterias. A presença de K e Na tem concordância com os dados obtidos nas análises de DRX e MEV uma vez que, segundo Moseley e Garche (2015), quando a bateria tem NaOH como eletrólito formam-se estruturas monoclinicas para o  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  e com o uso de eletrólito de KOH é favorecida a formação de estruturas hexagonais ou bipiramidais.

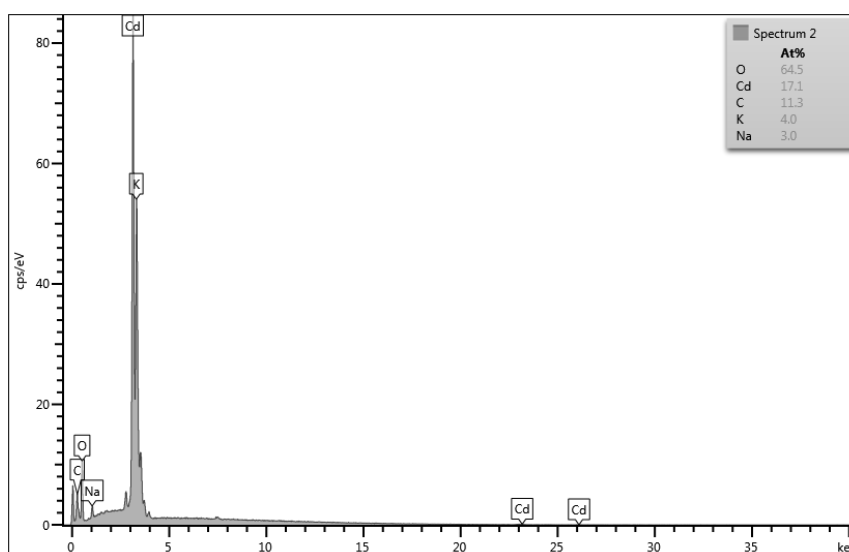


Figura 16 – Espectro de EDX do material do eletrodo negativo da bateria Ni-Cd.

Ainda para completar a caracterização, os eletrodos positivo e negativo foram dissolvidos em HNO<sub>3</sub> concentrado (50,0 mL para 1,0 g de material dos eletrodos, com diluição de 10x) e analisados por meio de medidas de ICP OES para determinação dos metais constituintes dos eletrodos da bateria.

Na tabela 5 apresenta-se a massa dos seguintes metais: Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup> por cada quilograma de material bruto dos eletrodos e também a concentração em mmol L<sup>-1</sup>. É possível observar que existem traços de Zn<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup> e que não foram detectados por DRX nos dois eletrodos. Para o eletrodo positivo existe uma elevada concentração de Cd<sup>2+</sup> corroborando com o resultado obtido pelo EDX. A elevada concentração de Cd<sup>2+</sup> no eletrodo positivo indica que ao invés de contaminação, o mesmo foi utilizado como aditivo no eletrodo positivo (BERNARD; LIPPERT, 2015).

A partir da determinação das concentrações foi possível calcular, por meio da equação de Nernst, os potenciais teóricos de redução para cada um dos metais na tabela 5. Os potenciais foram calculados em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

Tabela 5 - Concentração dos metais constituintes dos eletrodos positivo e negativo da bateria Ni-Cd obtidos por ICP OES.

| Elementos | Eletrodo Positivo                           |                                      |                                  | Eletrodo Negativo                           |                                      |                                  |
|-----------|---------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
|           | Massa por Kg de material do eletrodo (g/Kg) | Concentração (mmol L <sup>-1</sup> ) | Potencial de redução teórico (V) | Massa por Kg de material do eletrodo (g/Kg) | Concentração (mmol L <sup>-1</sup> ) | Potencial de redução teórico (V) |
| <b>Ni</b> | 485                                         | 170                                  | -0,250                           | 6,20                                        | 2,20                                 | -0,300                           |
| <b>Co</b> | 0,0470                                      | 0,0160                               | -0,420                           | 0,000190                                    | 0,0000620                            | -0,490                           |
| <b>Cd</b> | 76,5                                        | 14,0                                 | -0,450                           | 572                                         | 110                                  | -0,430                           |
| <b>Fe</b> | 0,470                                       | 0,170                                | -0,550                           | 1,19                                        | 0,450                                | -0,540                           |
| <b>Mn</b> | 0,00470                                     | 0,0200                               | -1,32                            | 0,000470                                    | 0,000180                             | -1,37                            |
| <b>Zn</b> | 0,000100                                    | 0,000035                             | -1,0                             | 1,19x10 <sup>-05</sup>                      | 0,0000380                            | -0,980                           |

## 5.2 RECICLAGEM DO ELETRODO NEGATIVO DAS BATERIAS Ni-Cd

### 5.2.1 Eletrodeposição de cádmio (Cd) a partir da solução de dissolução do ânodo da bateria de Ni-Cd

Os dados da tabela 5 confirmam a presença de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  na solução de dissolução do eletrodo negativo. A partir disso, foi realizado um estudo por voltametria cíclica para a análise da influência dos interferentes nos processos de eletrodeposição do cádmio.

O processo de dissolução do material do eletrodo negativo atingiu eficiência de 92,4% e o pH da solução resultante foi de 0,59. A solução de dissolução foi utilizada para a recuperação do Cd metálico por via eletroquímica.

Inicialmente realizou-se um estudo do comportamento eletroquímico para determinar os parâmetros utilizados na eletrodeposição do Cd. Na Figura 17 são apresentados os voltamogramas cíclicos realizados com eletrodo de aço 1020, de área geométrica igual a  $1,00 \text{ cm}^2$ , na solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , na solução padrão de cádmio  $0,11 \text{ mol L}^{-1}$  e na de dissolução do eletrodo negativo. O potencial inicial era de  $-0,40 \text{ V}$  (potencial de circuito aberto) e o final igual a  $-1,0 \text{ V}$  vs. ER Ag/AgCl, nas velocidades de varredura de 10 e  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

A partir dos voltamogramas das figuras 17A e 17B na varredura no sentido catódico não podemos observar a presença de um pico de potencial ou de corrente. Este resultado é um indicativo de que a eletrodeposição de cádmio ocorre ao mesmo tempo que a reação de desprendimento de hidrogênio.

Comparando as figuras 17A e 17B verifica-se que as intensidades das reações de redução de cádmio e de desprendimento de hidrogênio dependem da velocidade de varredura. Para a velocidade de varredura de  $100 \text{ mVs}^{-1}$  a reação de desprendimento de hidrogênio é mais intensa do que a  $10 \text{ mVs}^{-1}$ . Na varredura no sentido anódico observa-se um pico de oxidação próximo ao potencial de  $-0,6 \text{ V}$  (vs. ER Ag/AgCl) para as duas velocidades de varredura estudadas. O pico de potencial em  $-0,6 \text{ V}$  pode ser atribuído a oxidação do cádmio metálico.

Observando os voltamogramas cíclicos das figuras 17A e 17B a partir da solução padrão de íons  $\text{Cd}^{2+}$   $0,11 \text{ mol L}^{-1}$  onde foi possível verificar que não ocorre

significativa alteração do perfil voltamétrico para a análise realizada em solução padrão e em solução de dissolução a partir do eletrodo negativo da bateria Ni-Cd. Com isso, podemos verificar que a presença dos elementos traços não provoca alteração no comportamento eletroquímico no intervalo de potencial estudado neste trabalho.

A figura 17C representa o voltamograma obtido a partir da solução de dissolução com um eletrodo de carbono vítreo de área geométrica de 0,145 cm<sup>2</sup>, entre os potenciais de -0,14 V (potencial de circuito aberto) a -1,10 V e velocidade de varredura de 10 mVs<sup>-1</sup>. O voltamograma foi obtido com intuito de verificar se haveria influência do substrato de aço AISI 1020 no perfil voltamétrico. Para o eletrodo de carbono vítreo, o voltamograma apresenta o mesmo perfil voltamétrico, o que demonstra que não há influência do substrato. Observa-se nos voltamogramas que área anódica é maior que a área catódica. Uma possível explicação pode ser a formação de Cd(OH)<sub>2</sub> por precipitação concomitante com a formação de Cd metálico durante a varredura catódica do processo. Com isso, durante a varredura anódica ocorre a oxidação do Cd metálico, a dissolução química do Cd(OH)<sub>2</sub> formado.

As reações representadas nas equações 22 e 23 são uma proposta de possível mecanismo que ocorre na região anódica do voltamograma. Porém, ainda é necessário realizar análises complementares para a confirmação desta proposição de mecanismo.



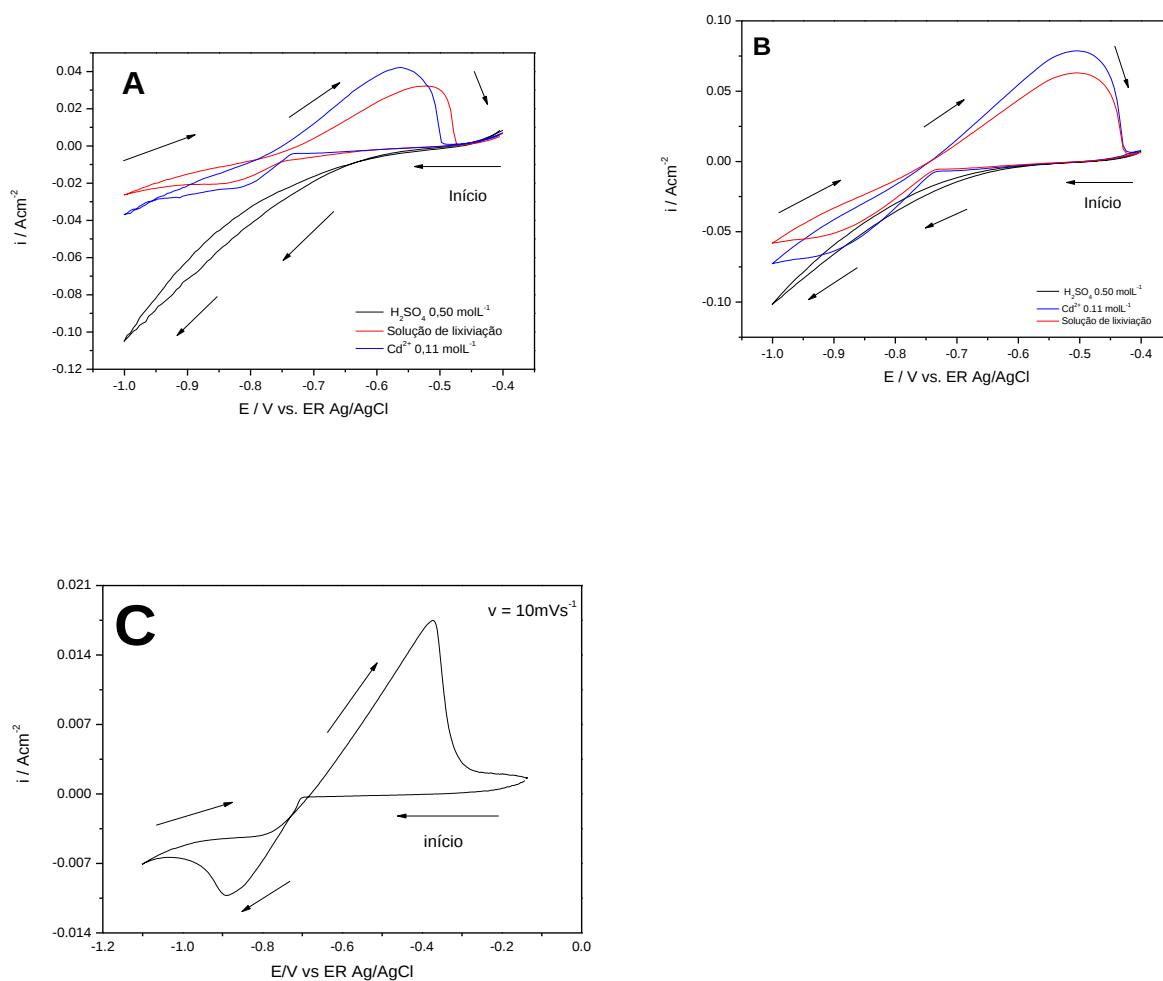


Figura 17 - Voltamogramas obtidos a partir das soluções:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup>, dissolução do eletrodo negativo e em padrão de íons  $\text{Cd}^{2+}$  0,11 mol L<sup>-1</sup> (A) velocidade de varredura de 10 mVs<sup>-1</sup> e eletrodo de aço AISI 1020, (B) velocidade de varredura de 100 mVs<sup>-1</sup> e eletrodo de aço AISI 1020, (C) solução de dissolução com eletrodo de carbono vítreo a 10mVs<sup>-1</sup>.

## 5.2.2 Recuperação galvanostática de cádmio a partir da solução de dissolução da bateria de Ni-Cd

Na figura 18 estão representados os cronopotenciogramas obtidos para a densidade de corrente de 28,0 mA cm<sup>-2</sup> e 56,0 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Os cronopotenciogramas apresentam comportamentos semelhantes. No início da polarização verifica-se um transiente de potencial devido ao carregamento da dupla

camada elétrica e ao processo de nucleação que requer um sobrepotencial para o crescimento dos núcleos. O potencial fica cada vez menos catódico com o crescimento dos núcleos e a formação do depósito. No final da eletrodeposição, o potencial tende a ficar constante. Nessa etapa, é constante e máxima a difusão dos íons de  $\text{Cd}^{2+}$  da fase volume da solução até a interface metal/solução.

A eletrodeposição de cádmio ocorre concomitantemente com a reação de desprendimento de hidrogênio. Por isso, nos cronopotenciogramas são observadas oscilações no potencial, principalmente nas composições de densidade de corrente de  $-56 \text{ mA cm}^{-2}$ .

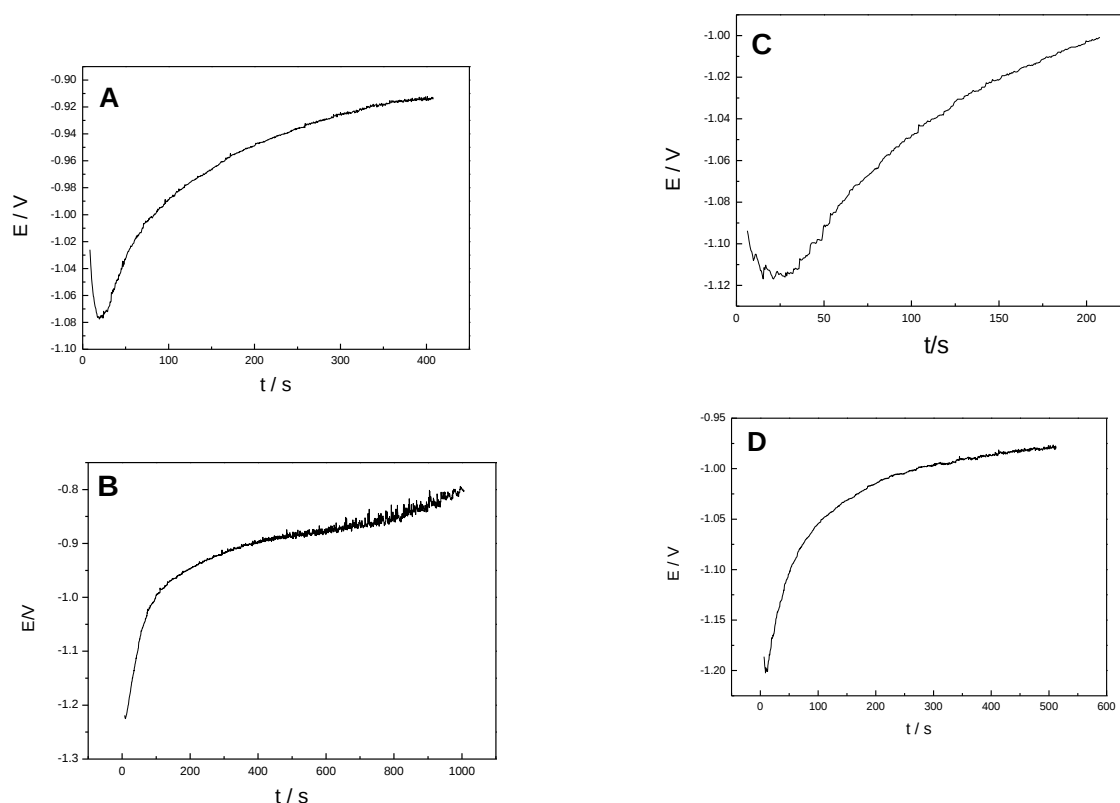


Figura 18 - Conopotenciogramas obtidos com a densidade de corrente fixa em (A)  $i = -28 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $q = -11,40 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $t = 400 \text{ s}$ ; (B)  $i = -28 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $q = -28,40 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $t = 1000 \text{ s}$ ; (C)  $i = -56 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $q = -11,40 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $t = 202 \text{ s}$ ; (D)  $i = -56 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $q = -28,40 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $t = 507 \text{ s}$ .

A eficiência da deposição ( $\alpha$ ) para as condições de densidade de carga e densidade de corrente estudadas pode ser visualizada na tabela 6. A eficiência de carga foi calculada a partir da equação 24 em que:

$$\alpha = (\text{massa}_{\text{(experimental)}} / \text{massa}_{\text{(teórica)}}) \times 100 \quad (24)$$

Com os dados da tabela 6 é possível observar que para a condição de  $i = -28,0 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $q = -11,40 \text{ C cm}^{-2}$  ocorre a maior eficiência de deposição com 84,87%. Observa-se também que com o aumento da densidade de corrente ocorre uma diminuição da eficiência de deposição. Este fato se relaciona com a contribuição da reação de desprendimento de hidrogênio que ocorre concomitante com a redução

do cádmio metálico e com maior intensidade com o aumento da densidade de corrente aplicada.

Tabela 6 - Eficiência de deposição para os eletrodepositos obtidos por técnica galvanostática.

| Condições de eletrodeposição | $i=-28 \text{ mA cm}^{-2}$<br>$q=-11,40 \text{ C cm}^{-2}$ | $i=-28 \text{ mA cm}^{-2}$<br>$q=-28,40 \text{ C cm}^{-2}$ | $i=-56 \text{ mA cm}^{-2}$<br>$q=-11,40 \text{ C cm}^{-2}$ | $i=-56 \text{ mA cm}^{-2}$<br>$q=-28,40 \text{ C cm}^{-2}$ |
|------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Eficiência de carga (%)      | 84,87                                                      | 75,60                                                      | 74,54                                                      | 51,50                                                      |

### 5.2.2.1 Caracterização por MEV dos eletrodepósitos obtidos aplicando a técnica galvanostática

Para a caracterização dos eletrodepósitos formados por meio da técnica galvanostática foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura. Manteve-se a densidade de corrente em  $28 \text{ mA cm}^{-2}$  e variou-se a densidade de carga em  $11,40 \text{ C cm}^{-2}$  e  $28,40 \text{ C cm}^{-2}$ .

Nas micrografias (figura 19) para densidade de corrente de  $28 \text{ mA cm}^{-2}$  e densidade de carga de  $11,40 \text{ C cm}^{-2}$  é possível verificar a presença de uma região homogênea (cor cinza) do filme de cádmio. Observa-se também na micrografia apresentada na figura 19 uma região de cor cinza esbranquiçada semelhantes a aglomerados de cristais (figura 19A e 19B). O aumento da região dos aglomerados de cristais revela que os mesmos possuem comprimento de  $100 \mu\text{m}$  e microporos (figura 19B).

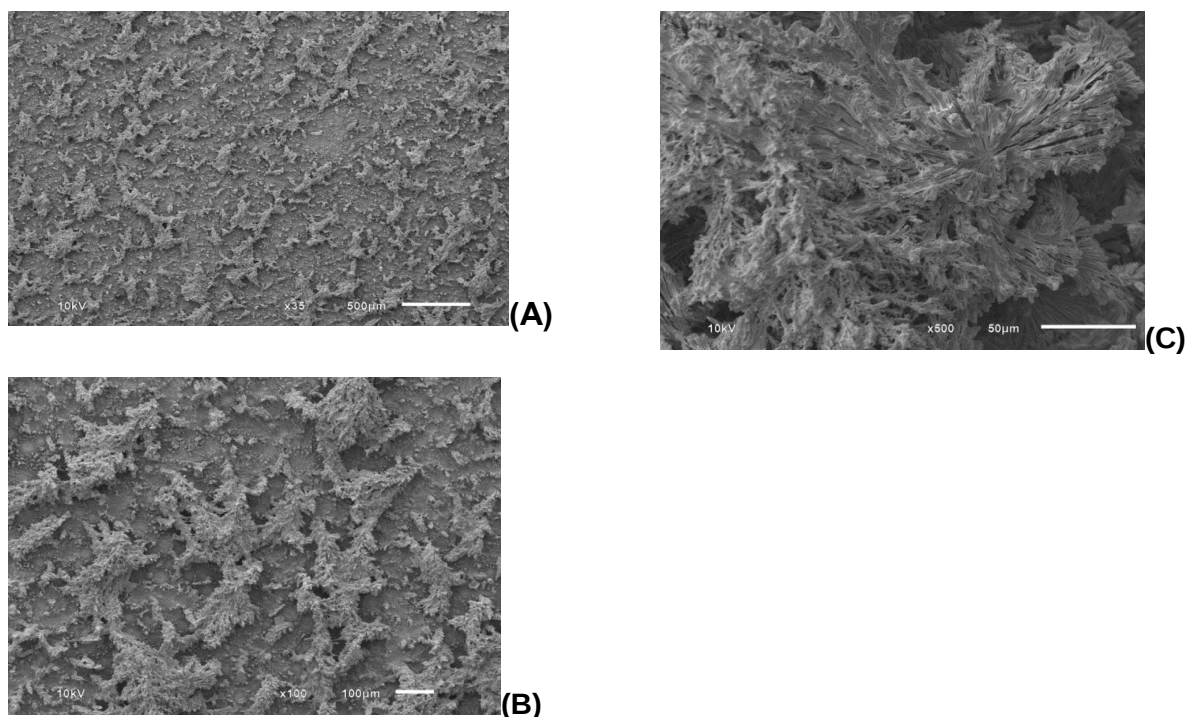


Figura 19 - Micrografias dos eletrodépósitos obtidos em  $i = -28 \text{ mA cm}^{-2}$   $q = -11,40 \text{ C cm}^{-2}$  onde: (A) ampliação de 35x, (B) ampliação de 100x, (C) ampliação de 500x.

A densidade de carga foi aumentada para  $28,40 \text{ C cm}^{-2}$  para caracterizar o filme de cádmio em outra etapa do processo de eletrodeposição. As micrografias para densidade de corrente de  $28 \text{ mA cm}^{-2}$  e densidade de carga de  $28,40 \text{ C cm}^{-2}$  são mostradas na Figura 20. Observa-se que ocorre a formação de aglomerados maiores, e um aumento aparente na microporosidade dos eletrodos quando são comparadas as figuras 19A, 19B e 19C com as figuras 20A, 20B e 20C, isto é, mantendo-se fixa a densidade de corrente em  $28 \text{ mA cm}^{-2}$  e variando-se de  $-11,40 \text{ C cm}^{-2}$  para  $-28,40 \text{ C cm}^{-2}$  a densidade de carga.

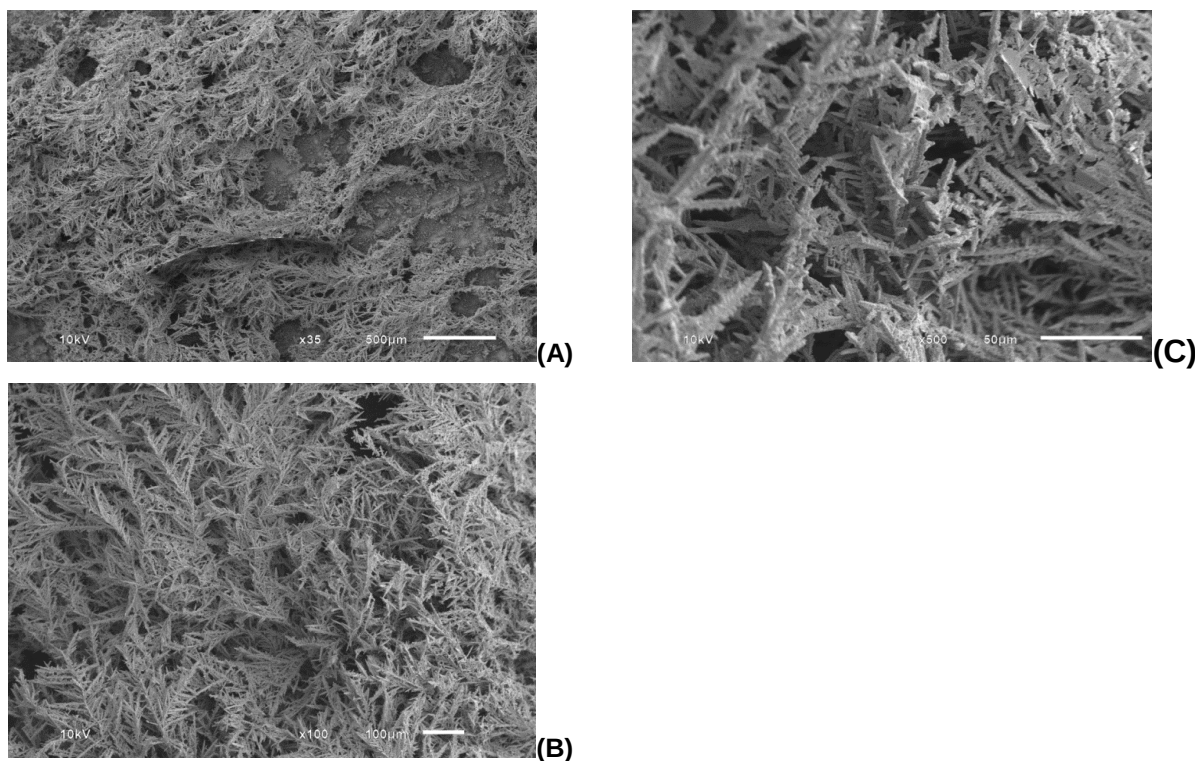


Figura 20 - Micrografias dos eletrodepósitos obtidos em  $i = -28 \text{ mA cm}^{-2}$   $q = -28,40 \text{ C cm}^{-2}$  onde (A) ampliação de 35x, (B) ampliação de 100x, (C) ampliação de 500x.

Uma outra condição para a análise do eletrodepósito foi estabelecida fixando-se a densidade de corrente em  $56 \text{ mA cm}^{-2}$  e variando-se a densidade de carga de  $11,40 \text{ C cm}^{-2}$  e  $28,40 \text{ C cm}^{-2}$ . A caracterização nesse estágio da fase de crescimento dos eletrodepósitos foi realizada por MEV.

As micrografias dos eletrodepósitos de cádmio formados com a densidade de corrente de  $56 \text{ mA cm}^{-2}$  e densidade de carga de  $11,40 \text{ C cm}^{-2}$  são mostradas na figura 21. A variação da morfologia com a densidade de corrente deve-se ao fato de que a eletrodeposição de cádmio ocorre concomitantemente com a reação de desprendimento de hidrogênio. Portanto, para a densidade de corrente de  $-56 \text{ mA cm}^{-2}$  é maior a contribuição da reação de desprendimento de hidrogênio do que a  $-28 \text{ mA cm}^{-2}$ . Como consequência desse fato observa-se que, quando as figuras 19A e 21A são comparadas, a quantidade e a extensão dos aglomerados são menores

na figura 21A, para densidade de corrente de  $56 \text{ mA cm}^{-2}$  e densidade de carga em  $11,40 \text{ C cm}^{-2}$ .

Na micrografia da figura 21B observa-se que o comprimento dos aglomerados é de  $100 \mu\text{m}$  e na figura 21C pode ser visualizado poros com aproximadamente  $5 \mu\text{m}$  e a formação de nucleações sem estruturas bem definida e com crescimento do eletrodepósito na direção paralela ao substrato.

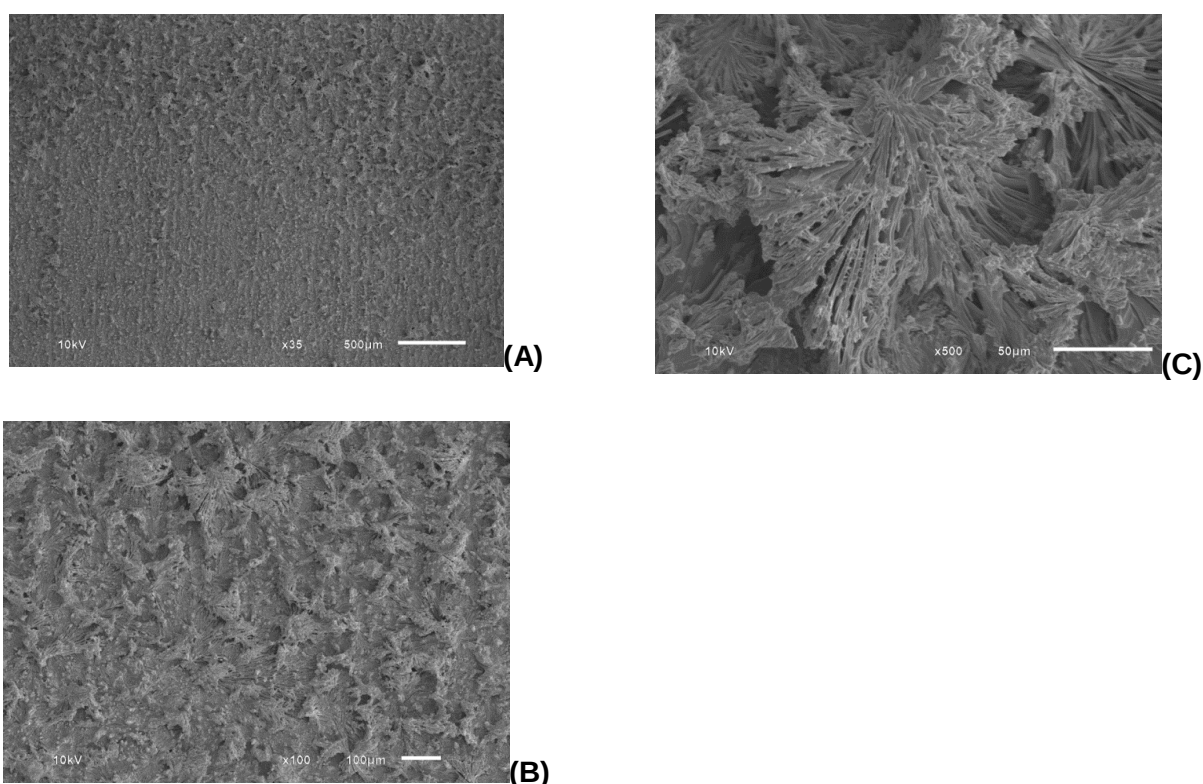


Figura 21 - Micrografias dos eletrodepósitos obtidos em  $i = -56 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q = -11,40 \text{ C cm}^{-2}$  onde (A) ampliação de 35x, (B) ampliação de 100x e (C) ampliação 500x.

As micrografias dos eletrodepósitos de cádmio formados com a densidade de corrente de  $56 \text{ mA cm}^{-2}$  e densidade de carga de  $28,40 \text{ C cm}^{-2}$  podem ser vistas na figura 22. Os aglomerados se apresentam em maior quantidade quando comparados com a densidade de carga de  $11,40 \text{ C cm}^{-2}$  (Figura 20A). Os aglomerados crescem na direção paralela ao eletrodo, isto é, apresentam crescimento 2D.

As figuras 22B e 22C são as micrografias de uma região do eletrodo contendo os aglomerados. Nessas figuras podemos visualizar a presença de poros e que

formam-se estruturas com um crescimento 3D ao longo do substrato e com formato ramificado bem definido.

A partir das micrografias obtidas pode se observar que a morfologia do eletrodepósito depende principalmente da densidade de carga do sistema e sofre influência da reação de desprendimento de hidrogênio. O aumento da densidade de corrente aumenta, aparentemente, a porosidade dos eletrodepósitos e consequentemente o aumento de porosidade promove um aumento de área superficial do filme. Para possíveis aplicações, é importante que a formação do filme de cádmio seja realizada nas maiores condições de densidade de carga e densidade de corrente conforme o estudo realizado neste trabalho.

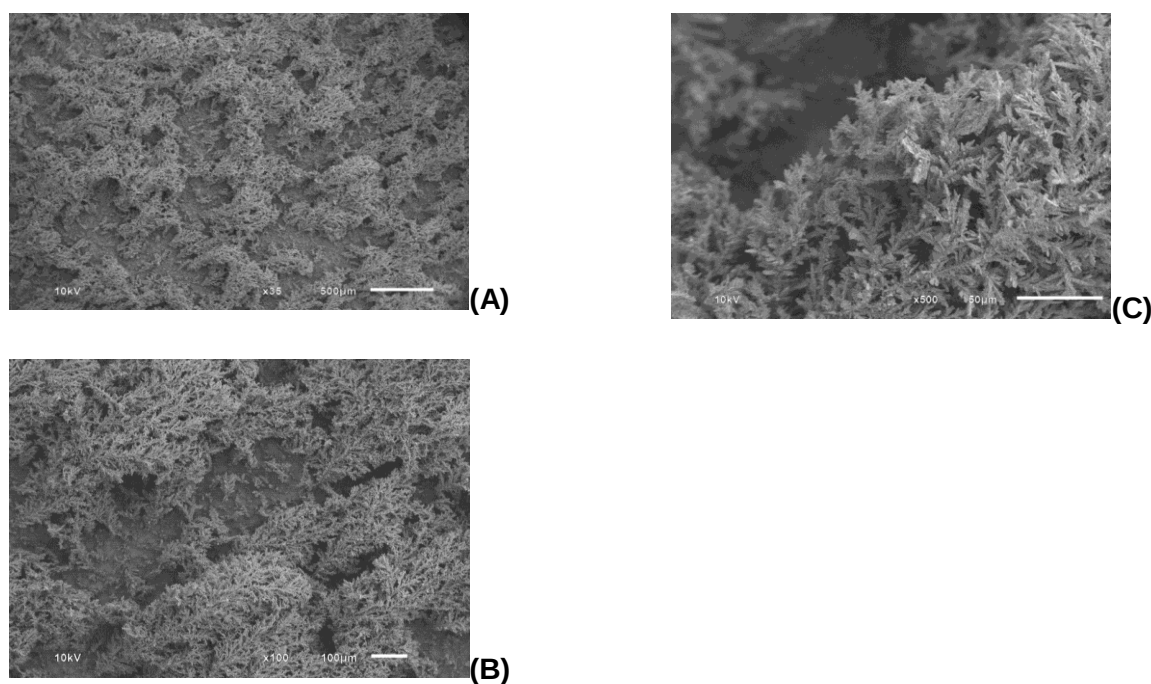


Figura 22 - Micrografias dos eletrodepósitos obtidos em  $i = -56 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $q = -28,40 \text{ C cm}^{-2}$  onde (A) ampliação de 35x, (B) ampliação de 100x, (C) ampliação de 500x.

### 5.2.3 Síntese e caracterização do CdO a partir do material precursor de $\text{CdCO}_3$

Realizou-se a determinação da composição do material precursor por meio de medidas de DRX. O difratograma do composto sintetizado é mostrado na figura 23A,

onde pode se evidenciar a formação de  $\text{CdCO}_3$  em comparação com o difratograma padrão do JCPDS (Data N° 42-1342) para o  $\text{CdCO}_3$  (Figura 23B).

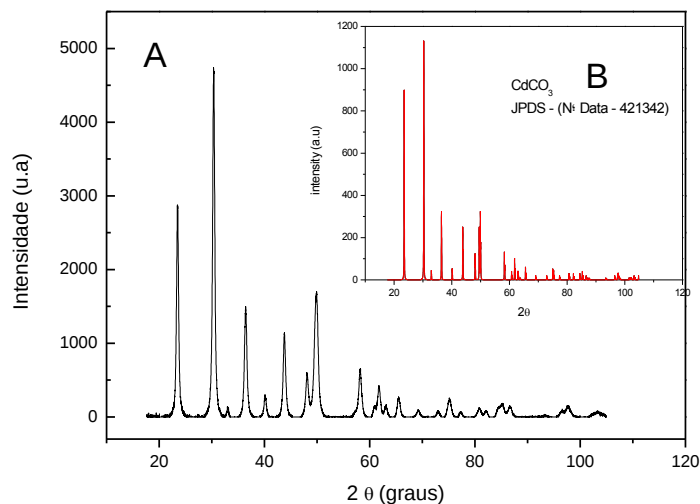


Figura 23 - Difratogramas de raios X do material precursor de  $\text{CdCO}_3$  sintetizado (A) e do padrão da base de dados (B).

Após a síntese e caracterização do  $\text{CdCO}_3$  por DRX realizou-se um estudo termogravimétrico entre 25-1000 °C em atmosfera oxidante de ar sintético com rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, conforme pode ser visto na figura 24. A partir do termograma podemos observar que em 170 °C ocorre uma perda de massa de 5% correspondente à água adsorvida que é evaporada durante o aumento de temperatura da análise. A maior perda de massa ocorre de 300 °C até 450 °C e representa a decomposição do  $\text{CdCO}_3$  em  $\text{CdO}$  e  $\text{CO}_2$  (REZA KHAYATI *et al.*, 2014). A temperatura de calcinação foi fixada em 500 °C por 1 hora para garantir a conversão total do  $\text{CdCO}_3$  em  $\text{CdO}$ .

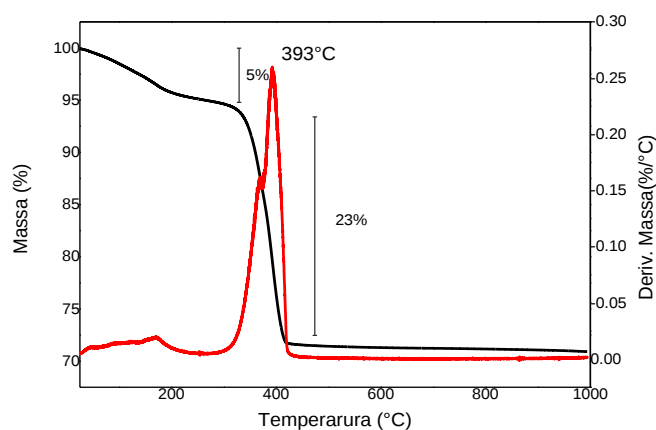


Figura 24 - ATG-DATG do precursor de  $\text{CdCO}_3$  entre 25-1000°C com rampa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  em ar sintético.

Na figura 25 estão os espectros de IV-TF do material obtido após 1 hora de calcinação e do material precursor,  $\text{CdCO}_3$ . No espectro do material precursor ( $\text{CdCO}_3$ ) identifica-se a presença de picos característicos da banda de vibração do  $\text{CO}_3^{2-}$  em  $859,07\text{ cm}^{-1}$ ,  $1385,46\text{ cm}^{-1}$  e  $722,29\text{ cm}^{-1}$  (REZA KHAYATI *et al.*, 2014; SAHIN *et al.*, 2014). Observa-se também as bandas em  $614\text{ cm}^{-1}$  e  $1129\text{ cm}^{-1}$  que podem ser atribuídos a presença do grupo sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) remanescente da solução de dissolução do eletrodo negativo (DAREZERESHKI *et al.*, 2011; REZA KHAYATI *et al.*, 2014). Com os espectros podemos concluir que após o tratamento térmico realizado ocorre uma redução das bandas características da vibração de  $\text{CO}_3^{2-}$  o que indica que ocorreu a conversão de  $\text{CdCO}_3$  em  $\text{CdO}$  e  $\text{CO}_2$ .

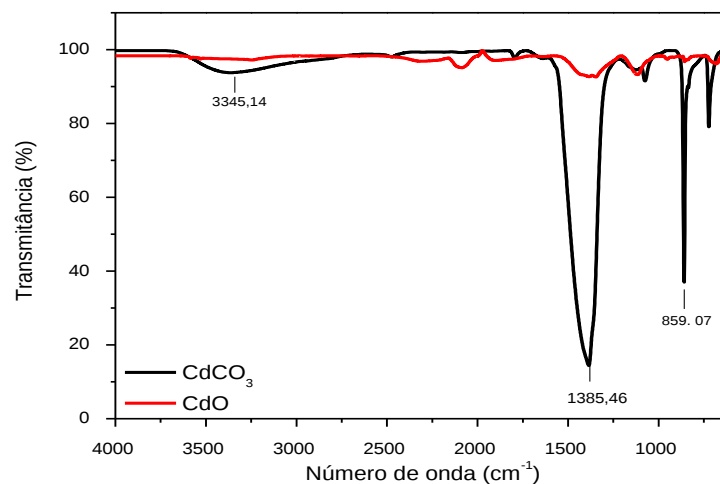


Figura 25 - IV-TF do material precursor de  $\text{CdCO}_3$  e o  $\text{CdO}$  obtido após o tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$  por 1 hora

Após o tratamento térmico, o material foi caracterizado por medidas de DRX. O difratograma mostrado na figura 26 apresenta os picos característicos de  $\text{CdO}$  com fase cúbica cristalina segundo JCPDS (Data N° 75-0592). A formação de  $\text{CdO}$  com fase cúbica cristalina favorece o seu comportamento como óxido semiconductor transparente na região do visível e ainda promove maior mobilidade de elétrons devido as deformações não estequiométricas da estrutura  $\text{Cd-O}$ , o que pode favorecer sua aplicação em processos catalíticos e em sensores (MILLES *et al.*, 2015).

O cálculo do tamanho de partículas para  $\text{CdO}$  foi realizado com a equação de Scherrer (equação 25) para o plano (111) e o valor obtido foi de 22,21 nm.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (25)$$

onde,  $D$  é o diâmetro médio das partículas;  $k$ , constante de proporcionalidade, assumida como sendo esférica (0,9);  $\lambda$ , comprimento de onda da radiação do  $\text{Cu}$  ( $1,5418 \text{ \AA}$ ) e  $\beta$ , a largura à meia altura do pico (rad) (SALGADO; GONZALEZ, 2003).

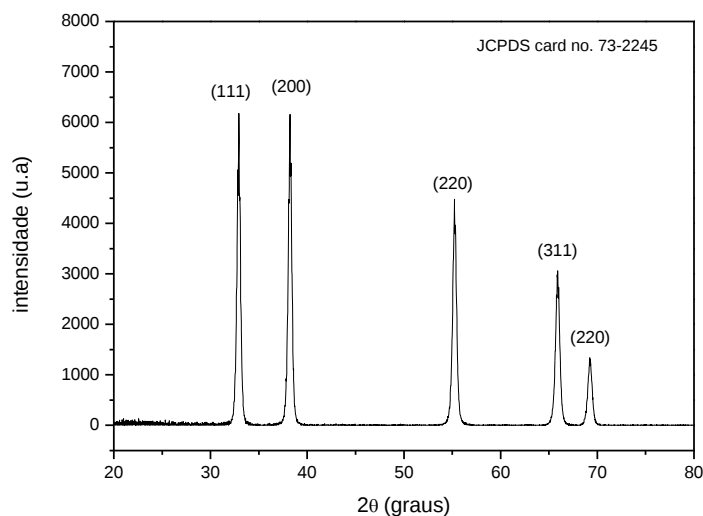


Figura 26 - Difratoograma de raios X do material de CdO obtido após a calcinação do  $\text{CdCO}_3$  a  $500^\circ\text{C}$  por 1 hora.

Para estimar o real tamanho das partículas do CdO sintetizado foram também realizadas análises de MET. Na figura 27 está representada a micrografia onde é possível verificar a formação de aglomerados contendo nanoestruturas, na ampliação em escala de 200 nm é possível verificar que um aglomerado tem tamanho nanométrico. A formação de aglomerados ocorre porque os materiais nanoparticulados possuem alta área e energia superficiais de modo que durante os processos de nucleação as nanopartículas tendem a se aglomerar para a que ocorra uma diminuição na energia total do sistema (COUTO, 2006). Os resultados corroboram com o calculo de tamanho médio de cristalito para o material pela equação de Scherrer, onde o valor médio obtido foi de 22,21nm.

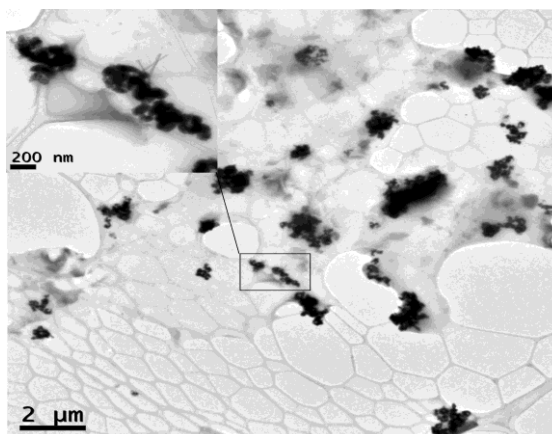


Figura 27 – Micrografias de MET do CdO obtido após tratamento térmico.

### 5.3 RECICLAGEM DO ELETRODO POSITIVO DAS BATERIAS Ni-Cd

#### 5.3.1 Estudo de eficiência de dissolução do material do eletrodo positivo em ácido cítrico

Realizou-se o estudo de eficiência de dissolução em ácido cítrico para o material do eletrodo positivo na condição: 1,000 g de material do eletrodo positivo para 100,0 mL da solução de ácido cítrico. Variou-se a concentração de ácido cítrico, temperatura e porcentagem de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para verificar a influência desses parâmetros na eficiência de dissolução. Determinou-se a eficiência a partir da relação de diferença entre a massa do material inicial (MI) e a massa do resíduo (RM) após o processo de dissolução, conforme equação 26.

$$\% \text{ Eficiência de dissolução} = [(MI - RM) * \frac{100}{MI}] \quad (26)$$

A investigação se iniciou pelo parâmetro de concentração de ácido cítrico. Foram avaliadas as concentrações de  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Os dados de eficiência obtidos estão na tabela 7. Observa-se que a maior eficiência de dissolução foi para a concentração de  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  com 71,1% e a menor para  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Os resultados obtidos indicam que o aumento de concentração de ácido cítrico resulta

na diminuição da solubilidade do material catódico. Devido o ácido cítrico ser um ácido fraco, ao aumentar a concentração no meio ocorre uma predominância no sistema pela forma molecular do ácido e não da ionizada. Com isso menos espécies ionizadas ficam disponíveis para a interação com os metais diminuindo a solubilidade do processo. A condição adotada para a continuidade do trabalho foi  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido cítrico.

Tabela 7 - Condição de otimização de concentração de ácido cítrico para a lixiviação do eletrodo positivo das baterias Ni-Cd

| Parâmetro Avaliado      | Condição experimental | Eficiência de dissolução (%) |
|-------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Concentração de ácido   | 0,5                   | 71,0                         |
| cítrico                 | 1,0                   | 56,0                         |
| ( $\text{mol L}^{-1}$ ) | 2,0                   | 57,0                         |

A influência da temperatura no processo de dissolução foi investigada em  $25^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  e  $60^\circ\text{C}$ . Os resultados de eficiência de dissolução estão colocados na tabela 8. Observa-se que a maior eficiência é para a condição de  $25^\circ\text{C}$  com 71,0% e a menor eficiência para a temperatura de  $40^\circ\text{C}$  com 54,0%.

Com os resultados foi possível concluir que o aumento da temperatura diminuiu a solubilidade do material catódico. A influência da temperatura na solubilidade pode ser compreendida à luz do princípio de Le Chatelier (AUCÉLIO; TEIXEIRA, 2016), onde o aumento da temperatura desloca o equilíbrio da reação para a esquerda, no sentido dos reagentes, como representado, hipoteticamente, na equação 27. A solubilidade, nesse caso, diminui com o aumento da temperatura devido à reação ser exotérmica (AUCÉLIO; TEIXEIRA, 2016). A condição adotada para a continuidade do processo de otimização foi de  $25^\circ\text{C}$ .



Tabela 8 - Condição de otimização da temperatura para a lixiviação do eletrodo positivo das baterias Ni-Cd.

| Parâmetro Avaliado | Condição experimental | Eficiência de dissolução (%) |
|--------------------|-----------------------|------------------------------|
| Temperatura (°C)   | 25                    | 71,0                         |
|                    | 40                    | 66,0                         |
|                    | 60                    | 54,0                         |

A adição de  $H_2O_2$  no processo de recuperação de metais por rota hidrometalúrgica visa o aumento da dissolução do material de interesse, via oxidação dos metais (MORAES, 2011). Foram avaliadas as adições de 3,0; 5,0 e 10,0 % (v/v) de uma solução de  $H_2O_2$  30%(v/v).

Os resultados obtidos estão dispostos na tabela 9. Em comparação com o resultado obtido sem adição de  $H_2O_2$  (tabela 8), a adição de  $H_2O_2$  aumenta a eficiência de dissolução para o material do eletrodo positivo. A melhor eficiência obtida foi para a condição de 10% (v/v) da solução de  $H_2O_2$  30% (v/v) com 84,2% e a menor para a condição de 3,0 % (v/v) com 76,9%. Porém, observa-se que os valores de 5,0% (v/v) e 10,0% (v/v) são muito próximos. O valor ótimo utilizado para as análises neste trabalho foi de 10% (v/v) da solução de  $H_2O_2$  30% (v/v). Contudo, em um processo industrial aplicável seria possível à utilização de 5% (v/v) da solução de  $H_2O_2$  30% (v/v) sem considerável diminuição da eficiência do processo.

Tabela 9 - Condição de otimização de volume de  $H_2O_2$  30% (v/v) para a lixiviação do eletrodo positivo das baterias Ni-Cd.

| Parâmetro Avaliado                     | Condição experimental | Eficiência de dissolução (%) |
|----------------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Porcentagem (v/v) de $H_2O_2$ 30%(v/v) | 3,0                   | 76,9                         |
|                                        | 5,0                   | 83,5                         |
|                                        | 10,0                  | 84,2                         |

A partir do estudo da dissolução do material do eletrodo positivo foi realizada na condição de: 100,0mL de solução 0,50 mol L<sup>-1</sup> de ácido cítrico, 1,000 g do material do eletrodo, a temperatura de 25°C e com adição de 10% (v/v) solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v). Mantinha-se o sistema em agitação por 5 horas.

### **5.3.2 Caracterização do óxido misto de níquel, cádmio, cobalto e ferro formado a partir do processo sol-gel**

Realizou-se a formação do óxido misto conforme descrito no item 4.3.2 deste trabalho. A figura 28 é o espectro de infravermelho para o material precursor e para o óxido formado após tratamento térmico a 400 °C. As bandas entre 3550-3000 cm<sup>-1</sup> correspondem ao estiramento característico da vibração do grupo -OH provenientes da água (ZAH, 2010). As bandas em 1383 cm<sup>-1</sup> e 1727 cm<sup>-1</sup> são atribuídas à formação do complexo citrato-metal (GU; CHEN; JIAO, 2005). A banda em 1148 cm<sup>-1</sup> se atribui as ligações metal-hidroxo (M-OH) (GU; CHEN; JIAO, 2005). Estas bandas indicadas no espectro de infravermelho do material precursor evidenciam a formação de complexos de citrato-metal. Na figura 28 também está o espectro para o óxido após o tratamento térmico. Observa-se a diminuição das bandas características da composição do material precursor após o tratamento térmico. As bandas em 3141 cm<sup>-1</sup> e 1359 cm<sup>-1</sup> são referentes à presença de água adsorvida no óxido formado.

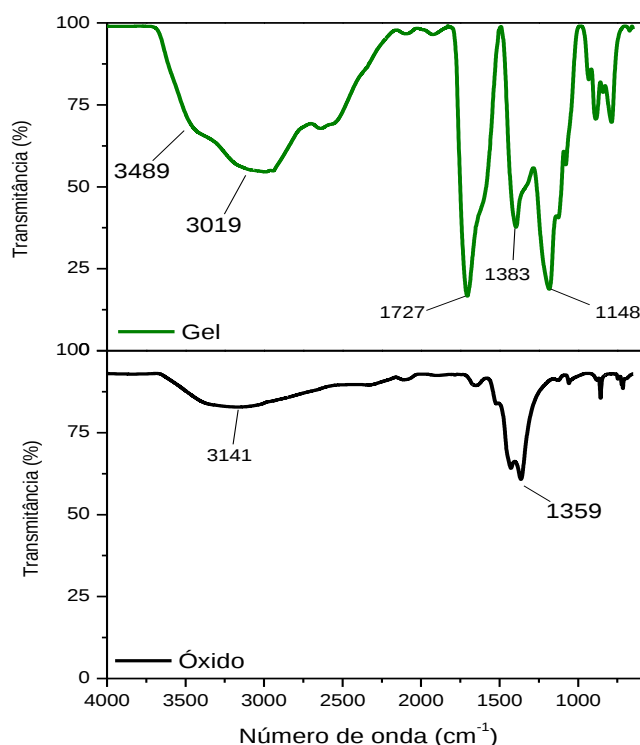


Figura 28 - IV-TF para o gel formado como material precursor e o óxido misto obtido após tratamento térmico.

Após a confirmação da formação do material precursor foi realizada a análise termogravimétrica até 900 °C. As análises termogravimétricas foram realizadas para a investigação da variação de massa do material precursor com o aumento da temperatura e a determinação da melhor temperatura de calcinação para formação do óxido misto.

O comportamento termogravimétrico do gel precursor é evidenciado na análise da figura 29. Observa-se uma primeira perda de massa, referente à água, equivalente a 6% da massa total. Em seguida, entre 150-200 °C ocorre uma perda de massa de 68%, referente à calcinação de ácido cítrico em excesso no sistema. Em 305 °C ocorre uma variação no sistema que pode ser atribuído à transformação do complexo de citrato no óxido misto. A partir de 331 °C observa-se que os valores de massa passam a ser constantes, indicando a formação do óxido misto. A temperatura de calcinação foi fixada em 400 °C a partir da ATG-DATG e por duas horas para a garantia de formação do óxido misto. Após o tratamento térmico, o

óxido misto foi caracterizado por ICP OES, DRX, Espectroscopia Raman, MEV-EDX e MET.

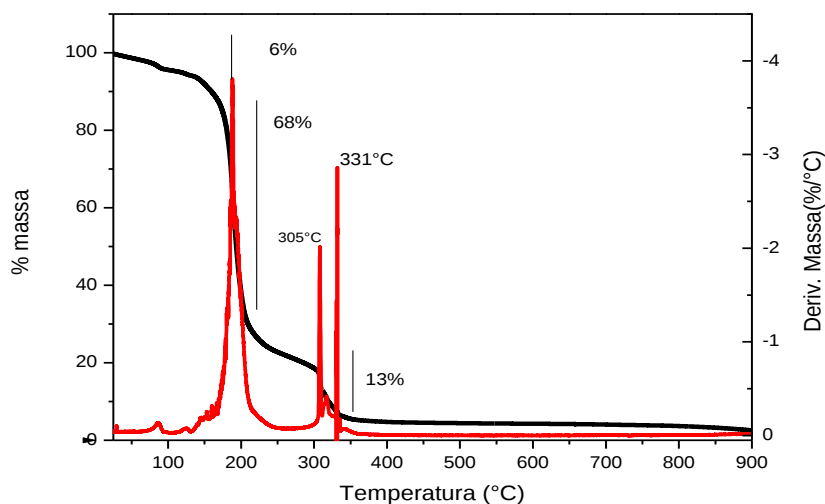


Figura 29 - ATG - DATG do gel precursor entre 25-900 °C em atmosfera de ar sintético com rampa de 10 °C min<sup>-1</sup>

Para a confirmação da composição química do óxido misto sintetizado, foram realizadas análises por ICP OES com a investigação da concentração dos metais: Ni, Cd, Co e Fe. A escolha destes metais para a investigação se deu por serem os de maior concentração no material do eletrodo positivo (conforme tabela 5).

Realizou-se a análise de ICP OES com a dissolução de 0,2242 g do óxido para 20,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Diluiu-se 100 vezes a amostra para realizar a determinação da composição. Na tabela 10 estão dispostos os valores de composição em mmol L<sup>-1</sup> obtidos para o óxido misto. O óxido misto sintetizado foi denominado de NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Considerando que pela tabela 5 a concentração de ferro no eletrodo positivo é muito maior que a de Co, esperava-se que a concentração de Fe no óxido misto sintetizado fosse maior. Porém, isso não ocorre como se observa na tabela 10. Isso pode ser explicado considerando que o processo de dissolução do eletrodo positivo não atinge 100% e ainda, durante o preparo foi possível observar que o processo não conseguiu solubilizar a grade de Ni-Fe em que o eletrodo positivo se encontra.

Com isso a concentração de Fe na solução de dissolução provavelmente passou a ser menor.

Tabela 10 - Concentração dos metais do óxido misto sintetizado a partir do método sol-gel para o material do eletrodo positivo.

| Elemento | Concentração (mmol L <sup>-1</sup> ) |
|----------|--------------------------------------|
| Ni       | 2,7                                  |
| Cd       | $7,1 \times 10^{-1}$                 |
| Co       | $1,5 \times 10^{-1}$                 |
| Fe       | $4,4 \times 10^{-2}$                 |

A figura 30 apresenta o difratograma do óxido misto formado após tratamento térmico. A partir do difratograma é possível observar que ocorre a formação de uma mistura de óxidos, sendo eles: óxido de níquel, cádmio, cobalto e ferro. O NiO obtido apresenta fase cúbica cristalina confirmado por comparação com o JCPDS (Data N°. 47-1049) CdO e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em comparação com os respectivos cartões JCPDS (Data N°. 05-640) e (Data N°. 47-1467) ambos com fase cúbica cristalina e confirma-se também a presença de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Data N° 32-469) com fase cúbica. A formação dos óxidos de níquel, cádmio, cobalto e ferro pode ser explicada devido a presença desses metais na solução de lixiviação obtida para o eletrodo positivo detectada nas análises de ICP OES, conforme tabela 10.

O diâmetro médio de cristalito para as composições do óxido formado foi de 24,46 nm para o NiO no  $2\theta = 42,97$  graus, 141,14 nm para o CdO no  $2\theta = 32,98$  graus, 27,98 nm no  $2\theta = 37,14$  graus para o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 27,98 nm no  $2\theta = 37,14$  graus para o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O cálculo do tamanho de partículas para os óxidos foi realizado com a equação de Scherrer (equação 25)

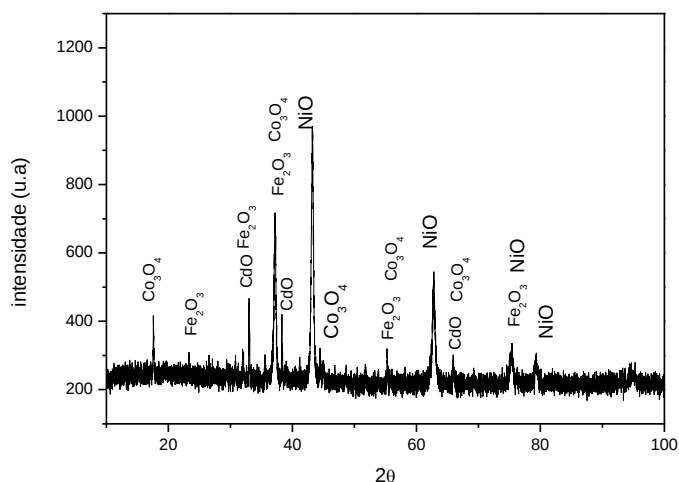


Figura 30- Difratoograma de raios X do material de NiO obtido após a calcinação do precursor a 400°C por 2 horas.

O espectro Raman para o óxido obtido é apresentado na figura 31. As bandas em  $522\text{ cm}^{-1}$  e  $1065\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a presença do NiO e as bandas em  $210\text{ cm}^{-1}$ ,  $367\text{ cm}^{-1}$ ,  $522\text{ cm}^{-1}$  e  $660\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a presença de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (GROSS; HESS, 2014; HADJIEV; ILIEV; VERGILOV, 1988; SRNANEK et al., 2000). O que indica que o material formado é uma mistura de óxidos de níquel e cobalto. Porém, como mostrado pelo DRX a presença de CdO e de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  não se observa no espectro do Raman. Isto se deve ao fato de o CdO ser inativo em Espectroscopia Raman devido a apresentar somente um modo opticamente ativo que é de difícil obtenção (POPOVIĆ et al., 1991). A ausência de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pode ser explicado a partir de processos de segregação do material e, ainda, a não homogeneidade da amostra preparada.

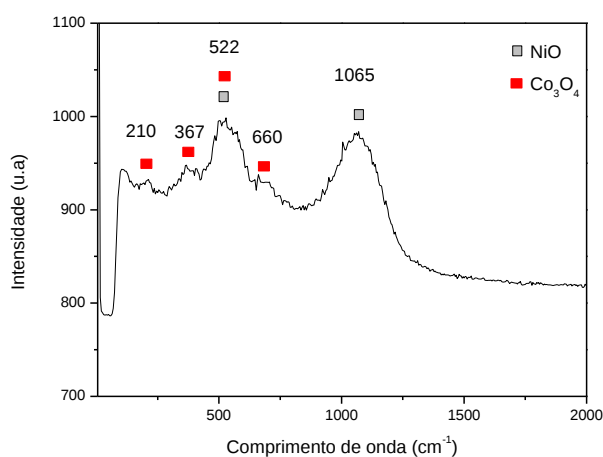
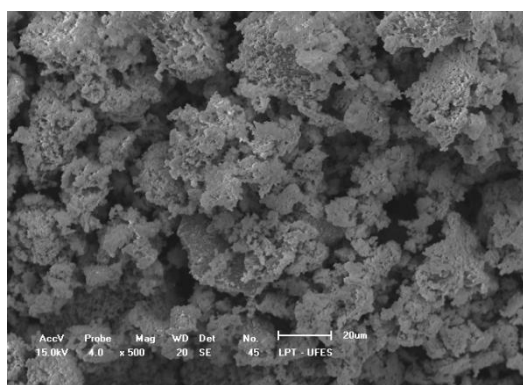
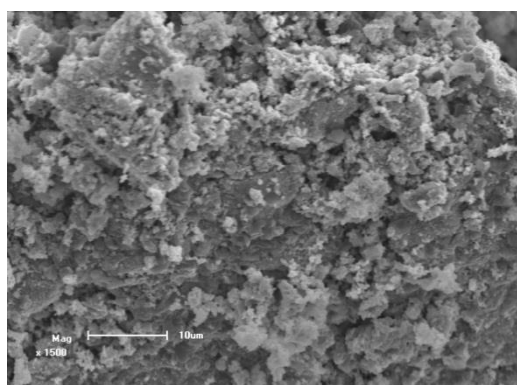


Figura 31 - Espectro Raman para o óxido misto obtido após o tratamento térmico a 400 °C do gel precursor.

A caracterização da morfologia e composição química do óxido misto formado fora realizada por análises de MEV e EDX. A micrografia da figura 32A mostra que o óxido misto não apresenta uma estrutura morfológica bem definida e observa-se a presença de macroporos em torno de 20  $\mu\text{m}$  e microporos de 1  $\mu\text{m}$ . Para uma melhor visualização dos aglomerados foi feita uma ampliação de 1500 vezes (figura 32B) onde é possível verificar os microporos. A presença de poros é interessante uma vez que favorece um aumento de área superficial para possíveis aplicações catalíticas do óxido misto sintetizado.



(A)



(B)

Figura 32 – Micrografias obtidas para o óxido misto sintetizado em ampliações de (A) 500x e (B) 1500x.

Para a determinação da composição química superficial do óxido misto realizou-se a medida de EDX na área total da figura 32A. No espectro de EDX apresentado na figura 33 detecta a presença de Ni, Cd, Co e oxigênio (O). Para a área superficial avaliada, a maior concentração é do óxido de Níquel. A presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  não foi detectada pela análise, o que pode ser explicado devido a processos de segregação e/ou não homogeneidade da amostra.

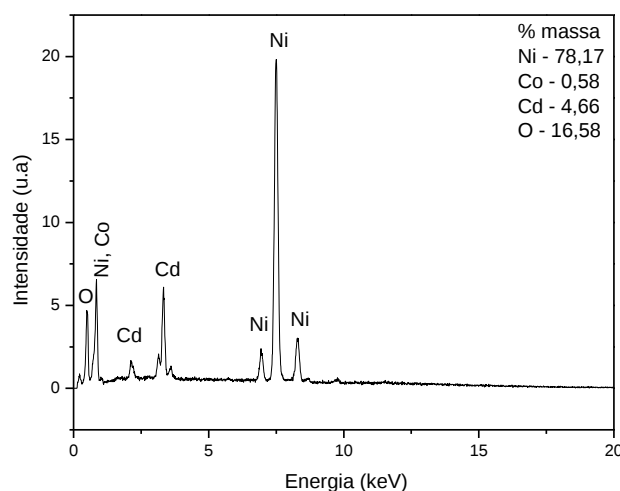


Figura 33 - Espectro de EDX do material obtido após a calcinação do precursor a 400 °C por 2 horas.

A figura 34 apresenta as micrografias obtidas a partir da análise de MET para o óxido misto obtido, nas quais observam-se aglomerados e a formação de particulados de vários tamanhos. Na micrografia da figura 34A é possível verificar que o material não apresentou um processo de nucleação uniforme. Este fato pode ser relacionado com a composição do óxido misto.

Com as micrografias da figura 34B pode se observar a formação de aglomerado com estruturas mais definidas em que é possível verificar a formação de estruturas hexagonais com tamanho nanométrico. As estruturas hexagonais podem ser atribuídas ao NiO e sua formação pode ser justificada com o fato de que com a formação do óxido de níquel ocorre a remoção das moléculas de água de ligação da estrutura sem que haja uma deformação do arranjo estrutural do Ni com os átomos de O. Com isso, ocorre diferença de energia entre os planos estruturais de modo

que o níquel tenha preferência de combinação com o O no plano com energia mais baixa o que favorece a formação de estruturas hexagonais (LIN *et al.*, 2013). Com a figura 34C é possível verificar que além de estruturas hexagonais, ocorre a formação de estrutura cúbica em menores quantidades. A estrutura cúbica pode estar relacionada a presença de CdO ou  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (WANG *et al.*, 2012, 2016).

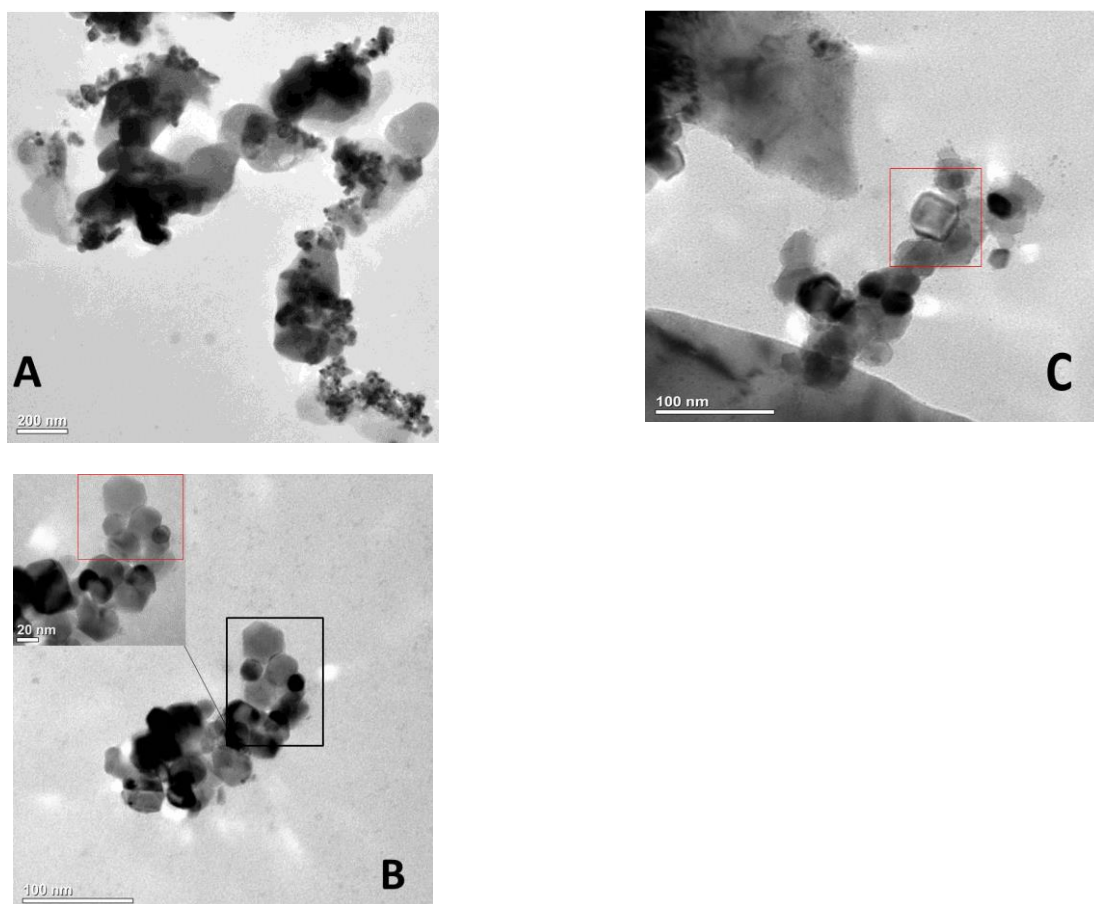


Figura 34 - Micrografias de MET para o óxido misto obtido.

#### 5.4 APLICAÇÃO DOS ÓXIDOS CdO E $\text{NiO}/\text{CdO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ RECICLADOS A PARTIR DAS BATERIAS Ni-Cd EXAURIDAS EM PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO PRETO REATIVO V-2B

Após a síntese e caracterização dos óxidos de CdO e  $\text{NiO}/\text{CdO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi realizada a aplicação dos materiais como catalisadores na degradação do azo corante Preto Reativo V-2B. A figura 35 representa a estrutura do corante e as duas

ligações azo responsáveis pela coloração são assinaladas em vermelho na figura 35.

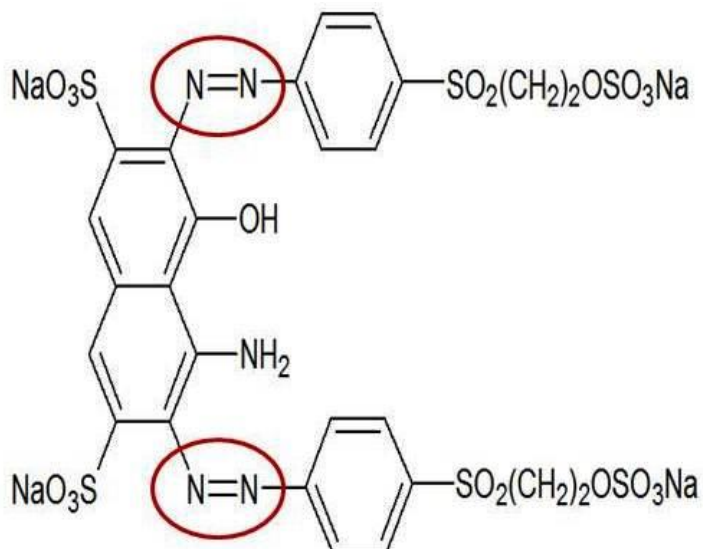


Figura 35 - Molécula do corante Preto Reativo V-2B

O mecanismo de degradação da molécula do corante Preto Reativo V-2B é proposto por Vasconcelos et al., (2015). No mecanismo ocorre inicialmente a ruptura das ligações azo provocada pelo radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ) e a formação de duas espécies intermediárias principais que sofrem sucessivas transformações estruturais até a formação do produto final de  $\text{CO}_2$  e água. Na figura 36 está representada a rota de degradação proposta. Ghows e Entezari (2011) ao relatarem a degradação do corante Preto Reativo V-2B também discutem a presença de outros intermediários após a degradação como:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , e  $\text{Na}^+$ .

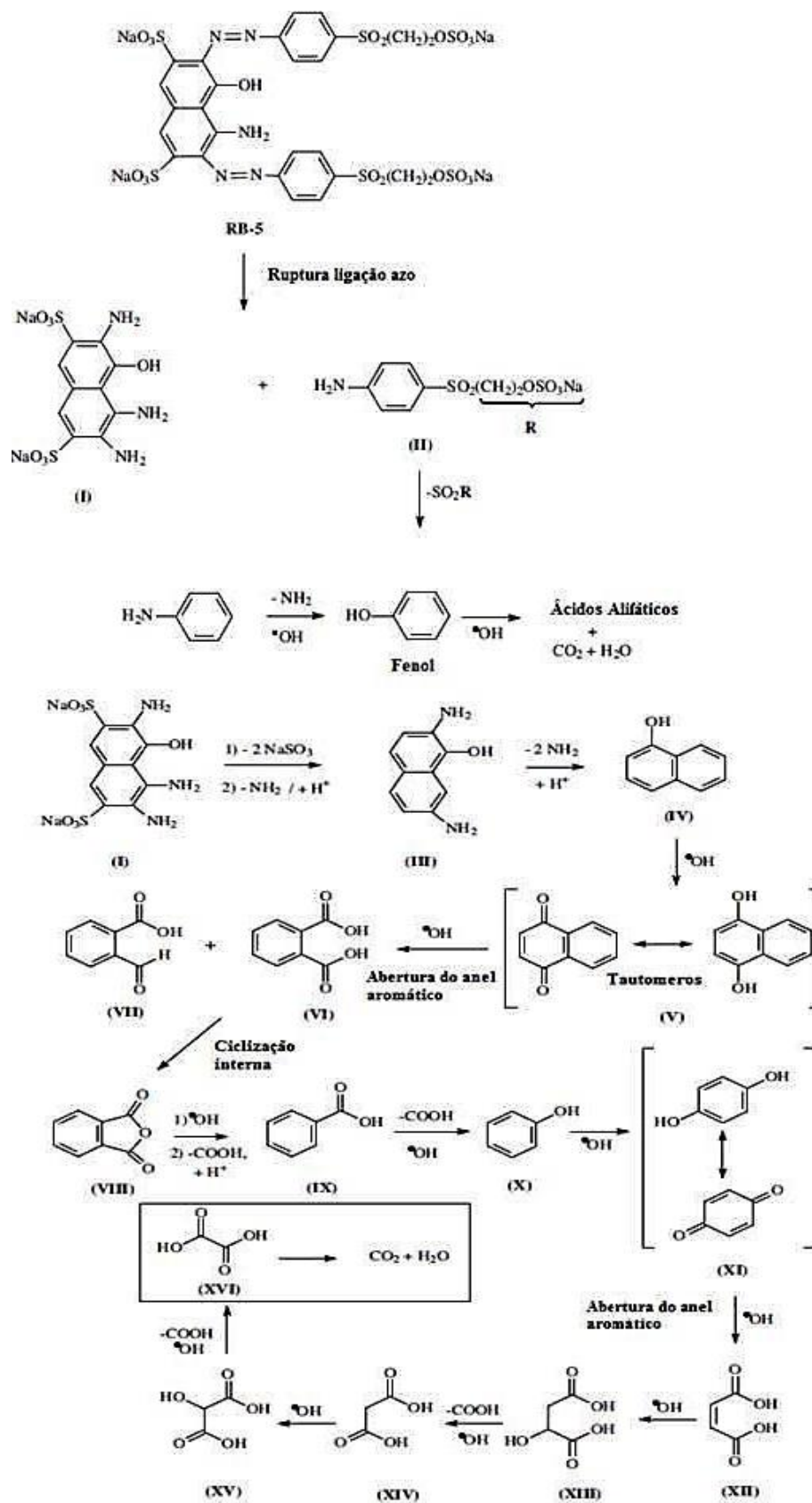


Figura 36 - Mecanismo de rota de degradação proposto para o corante Preto Reativo V-2B. Adaptado de VASCONCELOS *et al.* (2015)

Inicialmente foi feita uma curva analítica para o corante, medindo a absorbância em função da concentração no intervalo de 0,10, 20, 30, 40 e 50 mg L<sup>-1</sup>. A absorbância máxima era medida no comprimento de onda de 593 nm. A figura 37 indica que, para o intervalo de concentração estudado, a variação da concentração e absorbância tem uma boa correlação e linearidade indicando a viabilidade do monitoramento da degradação do Preto Reativo V-2B por espectrofotometria UV.

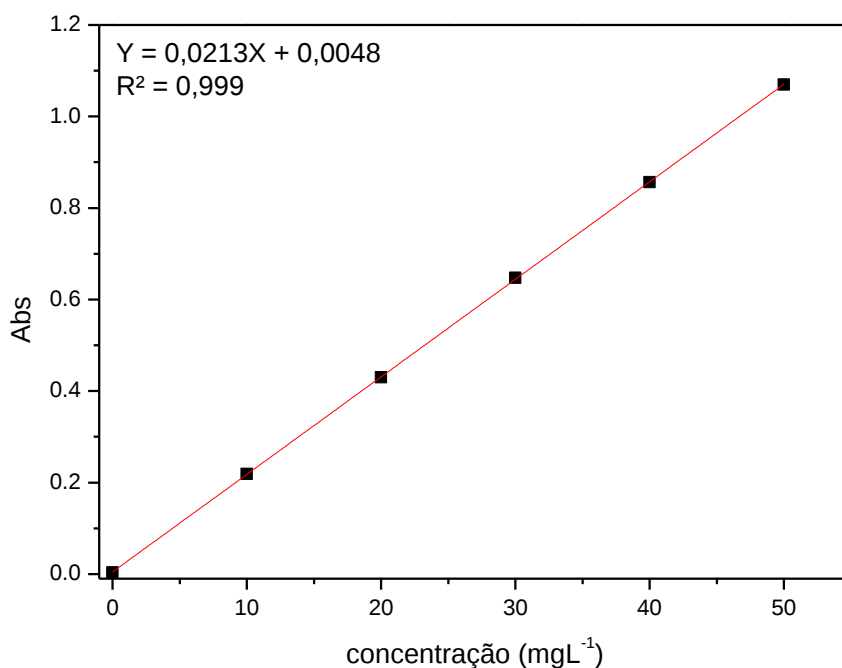


Figura 37 - Curva analítica para o corante Preto Reativo V-2B.

#### 5.4.1 Otimização dos parâmetros de degradação fotocatalítica do Preto Reativo V-2B

Os parâmetros avaliados para a otimização do processo de fotodegradação com os óxidos neste trabalho foram: o pH, a concentração da solução do corante preto Reativo V-2B, a quantidade dos catalisadores e a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 5.4.2 Eficiência dos catalisadores na degradação do Preto Reativo V-2B

Os óxidos sintetizados foram aplicados no processo de degradação do corante Preto Reativo V-2B. Fixou-se o tempo de 480 minutos de reação para a avaliação do comportamento dos catalisadores no processo fotocatalítico. A eficiência de degradação do Preto Reativo V-2B foi calculada a partir da relação expressa pela equação 28

$$\text{Eficiência (\%)} = [(1 - C/C_0)] * 100 \quad (28)$$

onde C é a concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) do Preto Reativo V-2B no tempo  $t$  (min) e  $C_0$  é a concentração inicial do corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Os valores de concentração eram obtidos a partir da relação entre absorbância e concentração representada na equação da reta gerada pela curva de calibração da Figura 38 nos pontos de absorbância máxima em 593 nm.

A figura 38 relaciona a eficiência obtida para a degradação do Preto Reativo V-2B para os catalisadores sintetizados em presença de radiação UV e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em tempo de 480 minutos de reação. Os estudos de eficiência foram conduzidos em uma solução do Preto Reativo V-2B com  $\text{pH} = 6,0$ , sendo este o  $\text{pH}$  natural da solução (sem necessidade de ajuste) e foi utilizado 30 mg do catalisador, 3,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% (v/v) e 50,0 mL da solução do corante. Para a solução contendo apenas  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi utilizado 3,0 mL de uma solução 3% (v/v). A utilização de somente radiação UV apresentou um valor de eficiência de 4,90% ao final de 480 minutos. A eficiência de degradação aumenta para 11,90% com a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e aumenta ao final de 480 minutos de reação para os dois catalisadores. O aumento na eficiência de degradação do Preto Reativo V-2B com a adição dos catalisadores evidencia o comportamento fotocatalítico dos dois óxidos sintetizados.

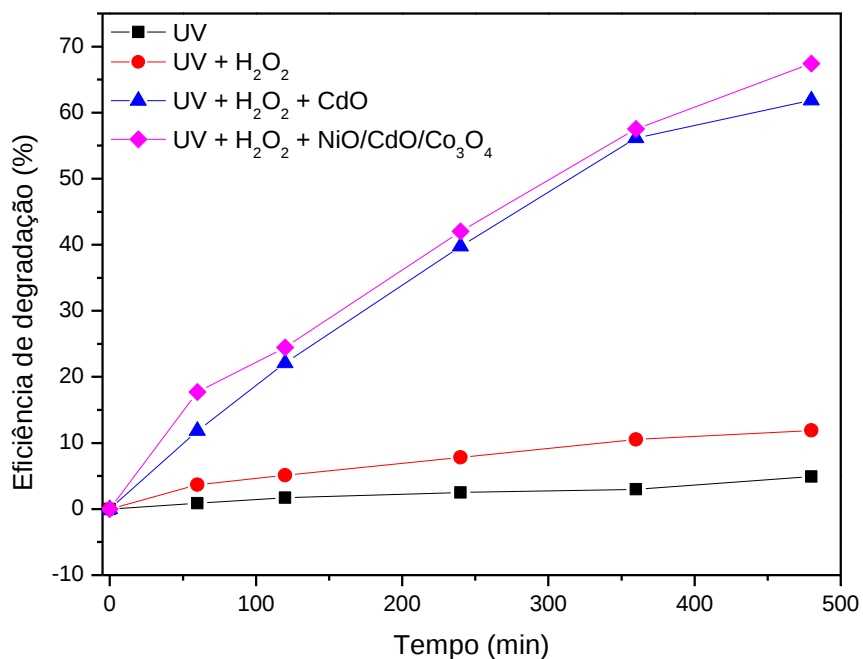


Figura 38- Atividade fotocatalítica dos catalisadores (CdO e NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), do UV e do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a degradação do Preto Reativo V-2B.

Os valores de eficiência de degradação para o corante Preto Reativo V-2B estão dispostos na tabela 11. Os dois catalisadores apresentam comportamento catalítico em 480 minutos de reação. O catalisador CdO atingiu a eficiência de 61,84% e o NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou a maior eficiência de degradação com 67,42%. Após o estudo inicial, investigou-se a influência dos parâmetros que afetam a eficiência de degradação para o corante: pH, concentração do corante, concentração do catalisador em suspensão e volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tabela 11 - Eficiência de degradação para o Preto Reativo 2B após 480 minutos.

| <b>Condição experimental</b>                                                                              | <b>Eficiência de degradação (%)</b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| UV                                                                                                        | 4,90                                |
| UV + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                                                        | 11,9                                |
| UV + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + CdO                                                                  | 61,8                                |
| UV+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NiO/CdO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 67,4                                |

### 5.4.3 Efeito do pH

O pH é um parâmetro importante a ser otimizado, ele pode influenciar na eficiência da catálise de acordo com a interação entre catalisador e a molécula orgânica. O efeito do pH na degradação do corante Preto Reativo V-2B foi monitorado sob radiação UV no comprimento de onda de 593 nm.

Na figura 39 mostra-se a eficiência de degradação com variação de pH para o catalisador CdO. É possível observar que a eficiência de degradação apresentou valores muito próximos para o intervalo de pH investigado. Os valores de eficiência obtidos foram: para a condição pH=8,0 67,01%  $\pm$  21 %, 61, 83%  $\pm$  20 % para pH = 6,0 e 65,42%  $\pm$  20 % . Como os valores foram próximos, aplicou-se um teste-T estatístico com os valores da eficiência de degradação para verificar se os valores apresentam diferença estatística. O teste-T foi aplicado entre as condições de pH=4,0 e pH = 6,0 e entre o pH=6,0 e pH = 8,0 com um intervalo de confiança de 95%. No teste-T realizado confirmou-se a hipótese de que os valores não apresentam diferença estatística significativa. Os valores de desvio padrão obtidos foram elevados, podendo ser justificados com a realização experimental do trabalho onde a distribuição da luz UV nas amostras não foi homogênea por conta da posição da lâmpada UV o que afetou a distribuição de radiação. Com isso, os valores médios foram afetados mesmo com várias repetições de todo experimento.

Os resultados de diferença estatística e não dependência do pH para a atividade catalítica na região estudada neste trabalho também vão de acordo com o trabalho de Goharshadi e colaboradores (2013) onde a eficiência de degradação para o corante Preto Reativo V-2B começa a ter diminuição significativa em valores de pH maiores que 8,0. Isso porque o corante é aniônico e apresenta baixo valor de pKa para os grupos sulfônicos.

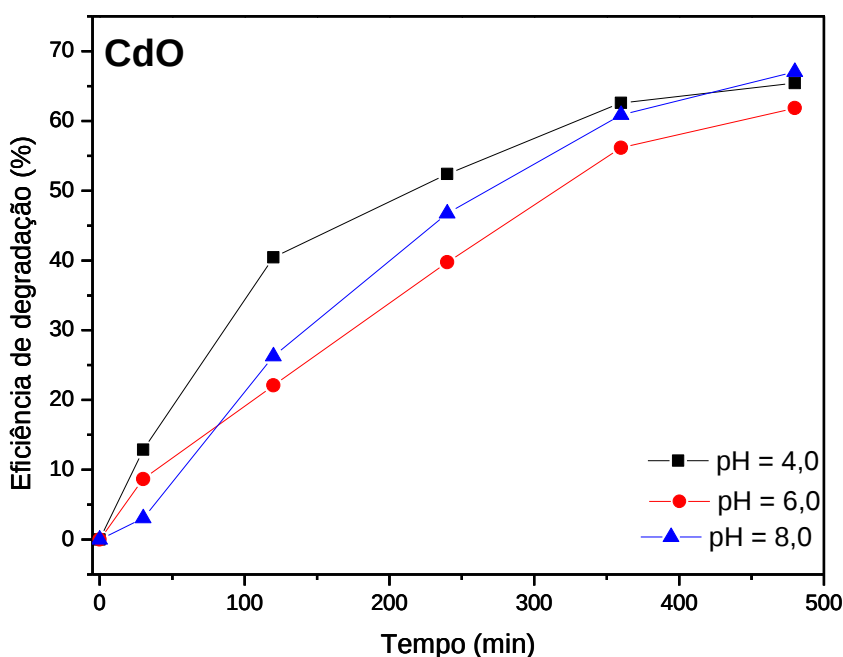


Figura 39 - Eficiência de degradação de corante Preto Reativo V-2B  $28 \text{ mg L}^{-1}$  com relação ao pH para 30 mg de CdO e 3,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% (v/v).

A eficiência de degradação com variação de pH para o catalisador  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  é mostrada na figura 40. É possível observar que os valores de eficiência de degradação obtidos foram também muito próximos para o intervalo de pH investigado. O valor de eficiência obtido para o pH=4,0 foi de  $75,08\% \pm 18 \%$ ,  $69,24 \% \pm 19 \%$  para pH = 6,0  $75,08\% \pm 19 \%$ , e O teste-T foi realizado com os valores da eficiência de degradação entre as condições de pH=4,0 e pH = 6,0 e entre o pH=6,0 e pH = 8,0 com um intervalo de confiança de 95%. No teste-T realizado confirmou-se a hipótese de que as médias não apresentam diferença estatisticamente significativas. Com isso conclui-se que para o  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  a eficiência de degradação também é independente do pH no intervalo de pH

estudado. Os valores de desvio padrão obtidos foram elevados, podendo ser justificados com a realização experimental do trabalho onde a distribuição da luz UV nas amostras não foi homogênea por conta da posição da lâmpada UV o que afetou a distribuição de radiação. Com isso, os valores médios foram afetados mesmo com várias repetições de todo experimento.

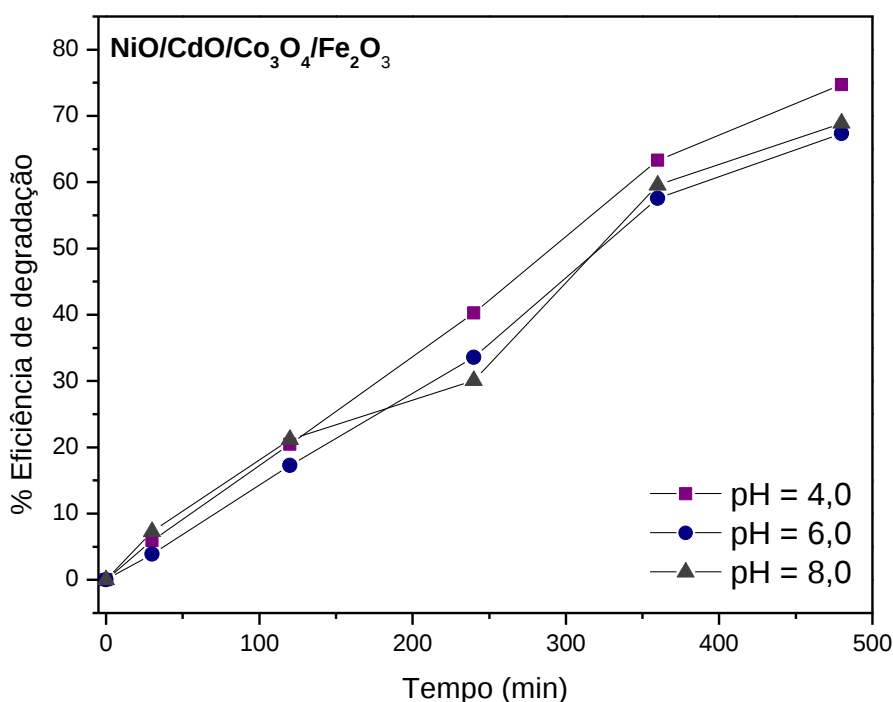


Figura 40 - Eficiência de degradação do corante Preto Reativo V-2B  $28 \text{ mg L}^{-1}$  com relação ao pH para  $30 \text{ mg}$  de  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $3,0 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% (v/v).

#### 5.4.4 Efeito da concentração de corante

Após análise do efeito do pH na degradação e com a conclusão de que o comportamento dos catalisadores independe do pH, a influência dos demais parâmetros de otimização foram averiguados em  $\text{pH} = 6,0$  para o CdO e para o  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  por ser o pH da solução do corante.

O efeito da concentração inicial do corante Preto Reativo foi estudada com a variação de  $28 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $35 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $42 \text{ mg L}^{-1}$ . Para os testes realizados para os dois catalisadores usou-se  $30 \text{ mg}$  do catalisador,  $3,0 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% (v/v) e  $50,0 \text{ mL}$  da solução do corante em  $\text{pH} = 6,0$  para o  $\text{CdO}$  e para o  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Para o catalisador  $\text{CdO}$  a concentração de  $28 \text{ mg L}^{-1}$  do Preto Reativo V-2B apresenta eficiência de degradação superior durante os 480 minutos de monitoramento de reação, como pode ser visto na figura 41. A condição de  $35 \text{ mg L}^{-1}$  e de  $42 \text{ mg L}^{-1}$  se mantem semelhantes até o tempo de 240 minutos de reação, após este tempo a concentração de  $35 \text{ mg L}^{-1}$  apresenta comportamento superior a de  $42 \text{ mg L}^{-1}$ . O valor máximo de eficiência de degradação obteve-se para a concentração de  $28 \text{ mg L}^{-1}$  com 66,0% e o valor mínimo de 39,5% para  $42 \text{ mg L}^{-1}$ . De acordo com os resultados, a melhor condição de estudo é a de  $28 \text{ mg L}^{-1}$  e o aumento da concentração inicial de corante diminui a eficiência de degradação do corante para o catalisador  $\text{CdO}$ .

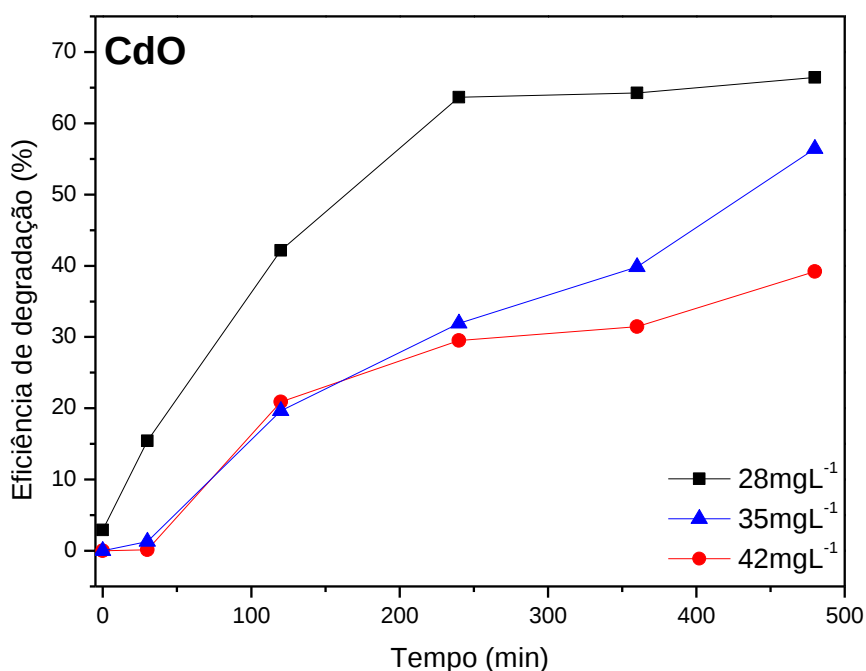


Figura 41 – Eficiência de degradação do corante Preto Reativo V-2B em diferentes concentrações de corante  $28 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $35 \text{ mg L}^{-1}$  e  $42 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $30 \text{ mg}$  de  $\text{CdO}$  e  $3,0 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% (v/v).

Para o catalisador  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  visualiza-se na figura 42 que a concentração de  $35 \text{ mg L}^{-1}$  do Preto Reativo V-2B apresenta eficiência de degradação superior durante os primeiros 30 minutos de reação. Em seguida, a maior eficiência de reação passa a ser para a condição de  $28 \text{ mg L}^{-1}$ . Ao final dos 480 minutos de monitoramento a degradação do Preto Reativo V-2B nas concentrações de  $35 \text{ mg L}^{-1}$  e  $28 \text{ mg L}^{-1}$  são semelhantes. O valor mínimo de 62,0% para a concentração de  $42 \text{ mg L}^{-1}$ . De acordo com os resultados, a condição ótima de estudo é de  $28 \text{ mg L}^{-1}$  de corante. Para ambos os catalisadores, a concentração de  $28 \text{ mg L}^{-1}$  foi a obtida na otimização.

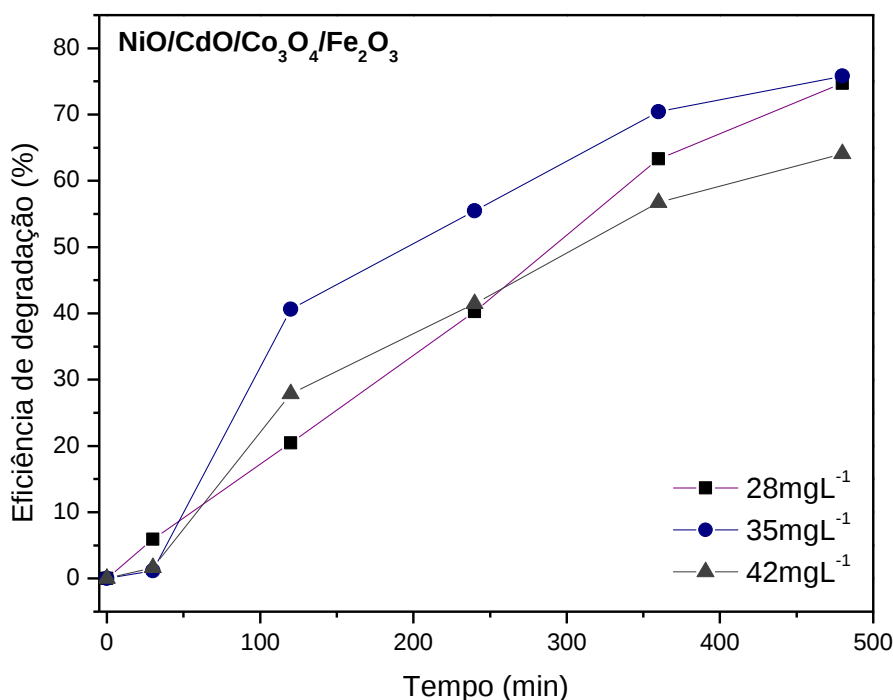


Figura 42 - Eficiência de degradação do corante Preto Reativo V-2B em diferentes concentrações de corante  $28 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $35 \text{ mg L}^{-1}$  e  $42 \text{ mg L}^{-1}$ , 30 mg de  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 3,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% (v/v).

#### 5.4.5 Efeito da concentração de catalisador em suspensão

A otimização da concentração do catalisador em suspensão é necessária pois, de acordo com a literatura, a degradação por fotocatalise é proporcional à quantidade

de catalisador em suspensão até atingir um determinado ponto limite. Neste ponto limite a quantidade de catalisador é máxima e todas as partículas tem acesso aos fótons provenientes da fonte de radiação do sistema (HERRMANN, 1999). Com isso, quando o catalisador está em excesso no sistema, a radiação não consegue atingir todas as partículas tornando-as inativas (BUTH, 2009). Torna-se importante a determinação desta concentração ótima para evitar o desperdício de material diminuindo até mesmo o custo do processo.

O efeito da quantidade de catalisador na eficiência de degradação do corante Preto Reativo V-2B foi estudada com a variação de 10 mg, 20 mg e 30 mg para os dois catalisadores. Para os testes realizados usou-se 50,0 mL da solução do corante com concentração de  $28 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 6,0$  para o CdO e para o  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 3,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% (v/v).

De acordo com a figura 43, para o catalisador CdO, a quantidade de 30 mg de apresenta comportamento superior durante os 480 minutos de reação monitorada e a quantidade de 10 mg de CdO apresenta a menor eficiência. O valor máximo obtido foi de 66,0% de eficiência para 30 mg de CdO e a menor para 10 mg de CdO, eficiência com 26,7%. Os resultados demonstram que o aumento da quantidade de catalisador promove um aumento na eficiência de degradação do corante Preto Reativo V-2B.

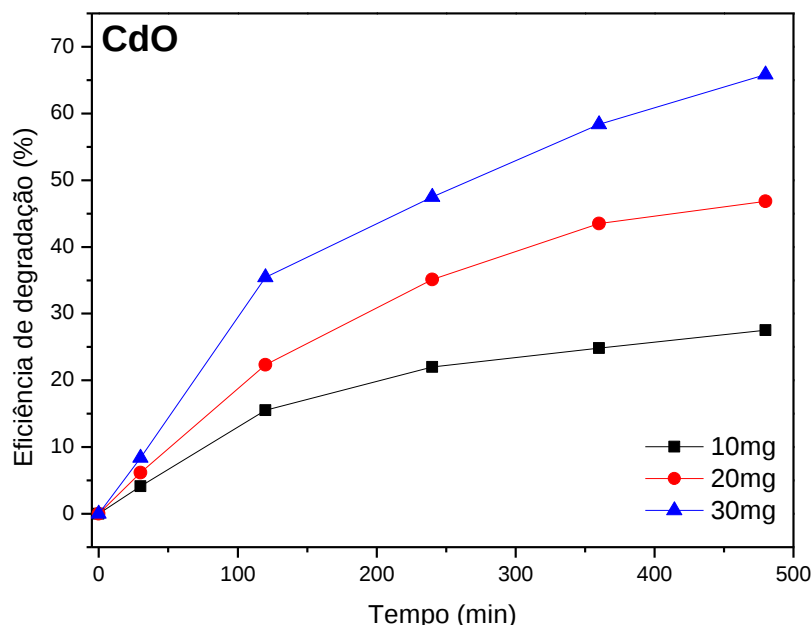


Figura 43 - Eficiência de degradação do corante Preto Reativo V-2B em diferentes quantidades de catalisador CdO (10 mg, 20 mg e 30mg), 28 mg L<sup>-1</sup> de corante e 3,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3% (v/v).

Conforme a figura 44, para o catalisador NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a massa de 30 mg apresenta comportamento superior durante os 360 minutos iniciais de reação monitorada e após este tempo a massa de 20 mg de catalisador apresenta maior eficiência ao final do monitoramento da reação em 480 min. O valor máximo obtido foi de 72,0% de eficiência para 20 mg de NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a menor eficiência com 35,7% para 10 mg de NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Com os resultados observa-se que o aumento da quantidade de catalisador promove um aumento na eficiência de degradação do corante Preto Reativo V-2B até os 360 minutos de reação. Porém, nos últimos 120 minutos de reação a maior eficiência de degradação passa a ser controlada pela condição de 20 mg de NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Após a otimização do efeito da quantidade de catalisador os valores escolhidos para a realização da catalise em condição ótima foram de 30 mg de CdO e 20 mg de NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

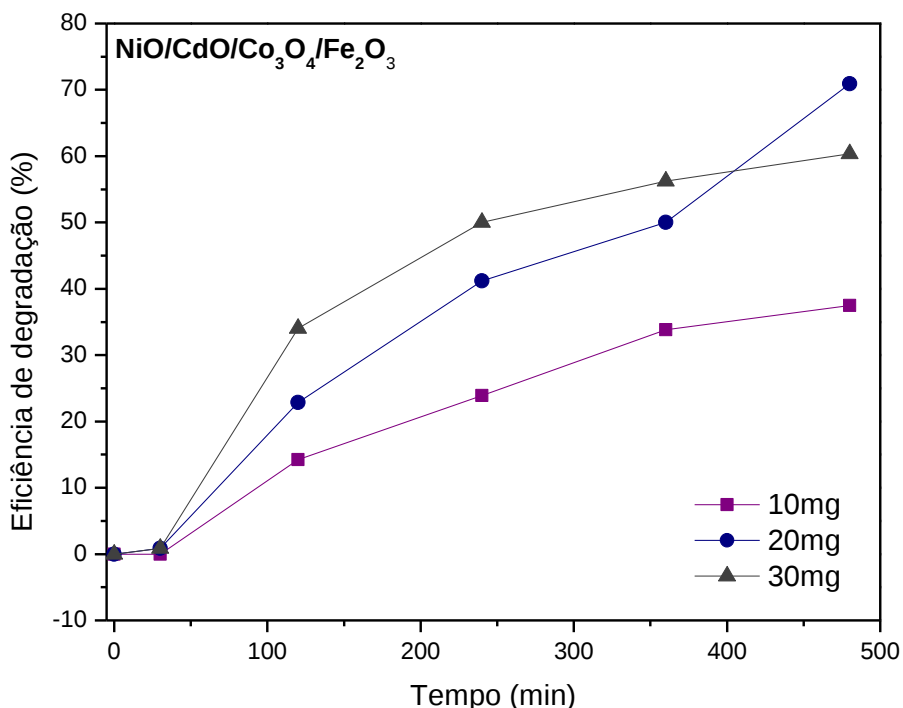


Figura 44 - Eficiência de degradação do corante Preto Reativo V-2B em diferentes quantidades de catalisador NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 mg, 20 mg e 30mg), 28 mg L<sup>-1</sup> de corante e 3,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3% (v/v).

#### 5.4.6 Efeito da quantidade de peróxido de hidrogênio

O estudo do efeito da quantidade de peróxido de hidrogênio no sistema reacional é importante por que ele é um oxidante que atua fornecendo radicais hidroxilas livres quando combinado com radiação UV, de acordo com a equação 29.



O radical hidroxila formado tem potencial padrão de + 2,80 V e é mais oxidante que o peróxido de hidrogênio, que possui potencial padrão de  $E^0 = +1,78$  V. O processo fotocatalítico com a utilização de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e radiação UV é oxidante e eficiente. A concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tem um papel importante sobre a eficiência do processo fotocatalítico. Ele atua capturando o elétron promovido da banda de condução evitando que o mesmo retorne para banda de valência (BUTH, 2009). E deve ser adicionado em quantidades pequenas ao meio reacional pois quando em excesso

pode dificultar o processo fotocatalítico reagindo com os radicais hidroxila, diminuindo a eficiência da reação conforme indicado na equação 30 (AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009; BRITO; BORGES; SILVA, 2012).



Os principais mecanismos para a degradação do corante a partir de processos fotocatalíticos heterogêneos (HOUAS, 2001) podem ser descritos a partir de:

- (I) Oxidação do peróxido de hidrogênio *in situ* que vai promover a formação de radicais hidroxilas que atuarão na oxidação da molécula orgânica que estará adsorvida no catalisador;
- (II) Oxidação direta da matéria orgânica pelas lacunas e elétrons fotogerados nas superfícies dos catalisadores.

O efeito da quantidade de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3%(v/v) na eficiência de degradação do corante foi estudada com a variação de 1,0 mL, 3,0 mL, 5,0 mL e sem adição de peróxido de hidrogenio para os dois catalisadores. Para os testes realizados usou-se 50,0 mL da solução do corante com concentração de  $28 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 6,0$  e as massas de 30 mg de CdO ou 20 mg de NiO/CdO/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ / $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Pode-se ver na figura 45 que para o catalisador CdO, a maior eficiência de degradação de 67,0% ocorre para o volume de 3,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% (v/v). A menor eficiência obtida foi para 1,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% (v/v) com o valor de 32,5%. É possível observar também que a condição sem peróxido de hidrogênio apresentou um considerável comportamento fotocatalítico, com 51,82% de eficiência de degradação. Isto indica que ocorre para este catalisador uma predominância no mecanismo de atuação de oxidação direta da matéria orgânica pelas lacunas e elétrons fotogerados na superfície do CdO.

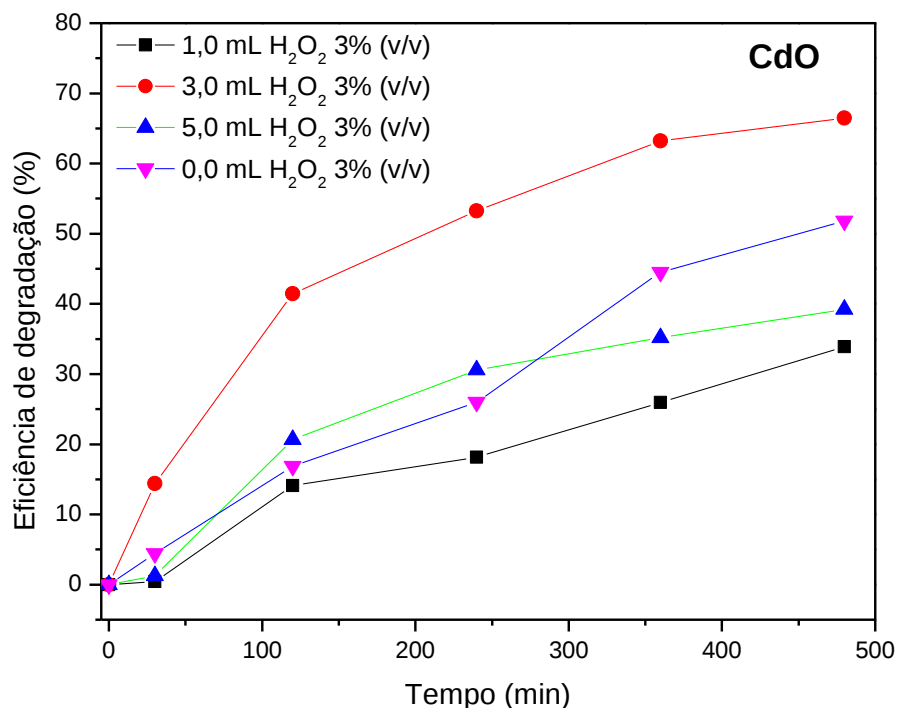


Figura 45 - Eficiência de degradação do corante Preto Reativo V-2B em diferentes volumes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% (v/v) (0,0 mL, 1,0 mL, 3,0 mL e 5,0 mL), 30 mg de CdO e 28 mg  $\text{L}^{-1}$  de corante.

Para o catalisador  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  a maior eficiência de degradação com o valor de 66,0% foi obtida para 5,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% (v/v) conforme o gráfico da figura 46. A menor eficiência de degradação foi obtida para o sistema sem a adição de peróxido de hidrogênio no sistema. Isto indica que o catalisador e radiação UV não conseguem ter considerável eficiência de degradação para o corante. Isso pode ser explicado pela maior dependência da presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para a formação de radicais hidroxila que fará com que ocorra predominantemente o mecanismo de oxidação do corante a partir da geração de radicais hidroxila *in situ* que irão oxidar o corante adsorvido no catalisador.

Após o estudo, a condição ótima de fotodegradação foi de 3,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% (v/v) para o CdO e de 5,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% (v/v) para o  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

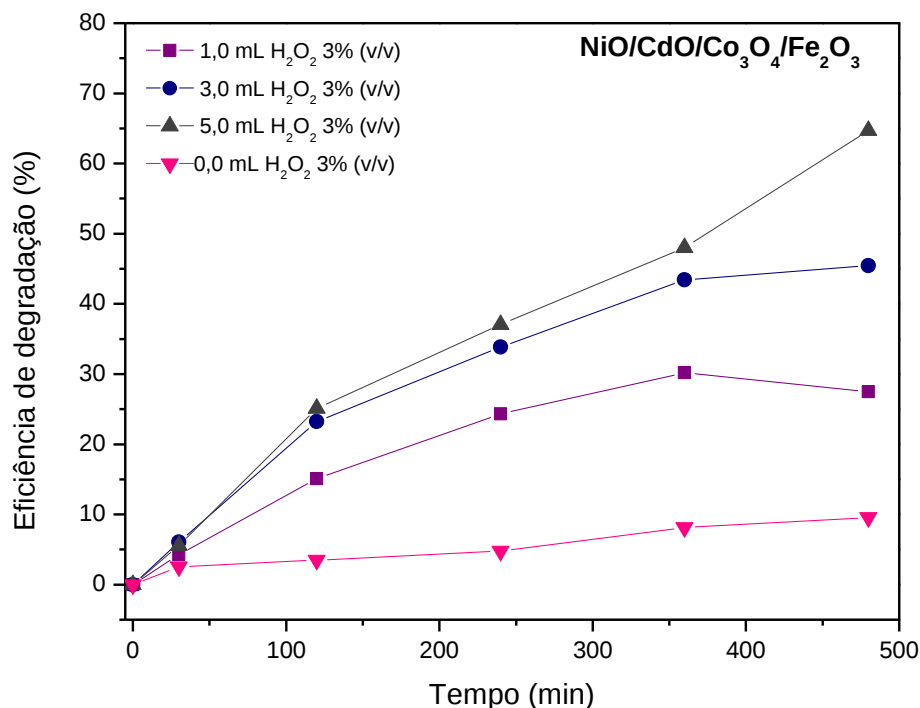


Figura 46 - Eficiência de degradação do corante Preto Reativo V-2B em diferentes volumes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% (v/v) (0,0 mL, 1,0 mL, 3,0 mL e 5,0 mL), 20 mg de  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $28 \text{ mg L}^{-1}$  de corante.

#### 5.4.7 Degradação do Preto Reativo V-2B nas condições ótimas

A fotocatalise foi realizada em condições de: solução de  $28 \text{ mg L}^{-1}$  de corante Preto Reativo V-2B em valores de pH de 4,0, 6,0, e 8,0 para os dois catalisadores. Para o CdO foi adicionado 3,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% (v/v) e 30 mg de CdO. Para o  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram adicionados 5,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% (v/v) e 20 mg do  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Na figura 47 representa-se a variação da absorbância com comprimento de onda para o catalisador CdO nas condições de: pH= 6,0 e após 480 minutos para as condições contendo somente corante, corante e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e corante,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e CdO. É possível observar uma diminuição no valor máximo da banda em 593 nm a medida em que a fotodegradação ocorre para todas as condições. Porém, observa-se que ao adicionar CdO ao sistema ocorre uma diminuição mais significativa no valor

máximo da banda em 593 nm nm indicando o comportamento fotocatalítico para o catalisador CdO sintetizado. Considerando que o comportamento do catalisador é independente do pH, os resultados apresentados são referentes ao pH= 6,0 e os gráficos obtidos para as condições de pH = 4,0 e pH = 8,0 se encontram no anexos do item 9 deste trabalho.

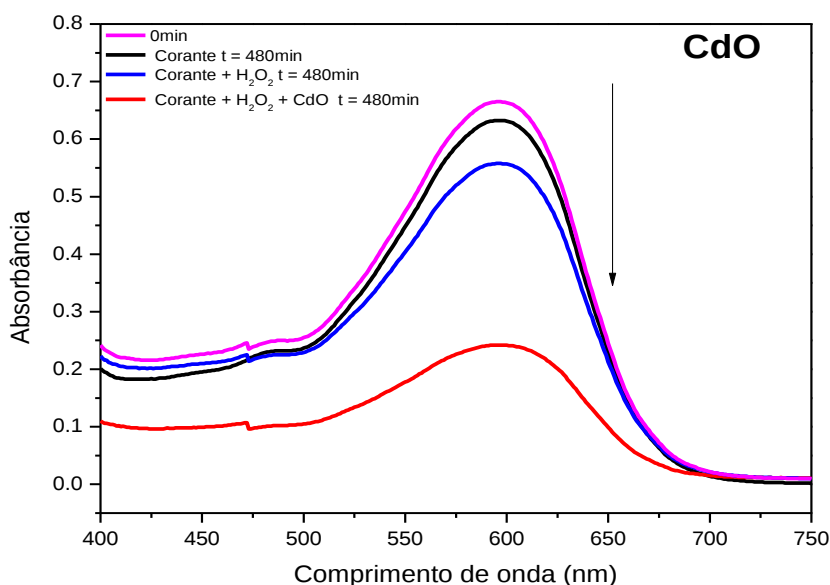


Figura 47 - Espectro UV para 28 mg L<sup>-1</sup> do corante Preto Reativo V-2B para o processo fotocatalítico em pH = 6,0 com 30 mg de CdO e 3,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3% (v/v).

A variação da absorbância para o catalisador NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas condições de: pH=6,0, tempo t=0 minutos, e após 480 minutos para as condições contendo somente corante, corante e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e corante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é representada na figura 48. Observa-se uma diminuição no valor máximo da banda em 593 nm a medida em que a fotodegradação ocorre para todas as condições. Ao adicionar NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ao sistema ocorre uma diminuição mais acentuada no valor máximo da banda em 593 nm indicando o comportamento fotocatalítico para o catalisador NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado. Considerando que o comportamento do catalisador é independente do pH, os resultados apresentados são referentes ao pH = 6,0 e os gráficos obtidos para as condições de pH = 4,0 e pH = 8,0 se encontram no apêndice de anexos no fim do trabalho.

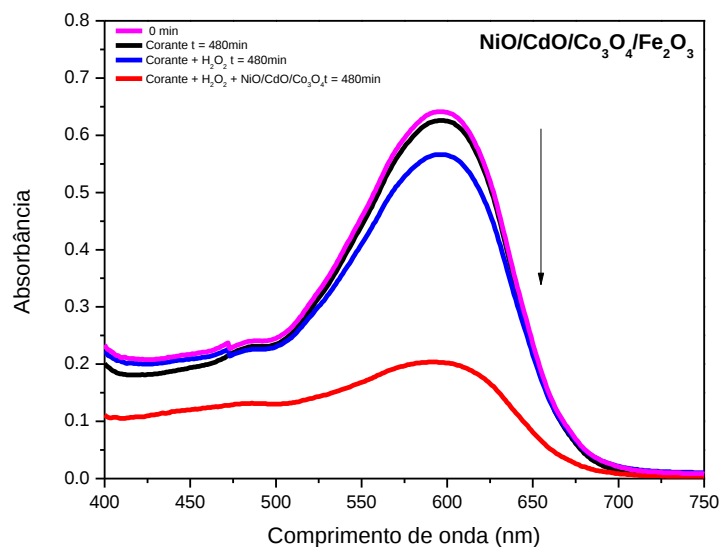


Figura 48 - Espectro UV para  $28 \text{ mg L}^{-1}$  do corante Preto Reativo V-2B para o processo fotocatalítico em  $\text{pH} = 6,0$  com  $20 \text{ mg}$  de  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $5,0 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% (v/v).

Após o monitoramento da variação da absorbância para os catalisadores e a confirmação do comportamento catalítico foi determinada a eficiência de degradação durante 480 minutos de reação. Eram realizadas medidas de absorbância no intervalo de tempo de 30 minutos para o acompanhamento do comportamento fotocatalítico de degradação do corante. A eficiência de degradação se obteve a partir da relação da equação 27 do item 5.4.2. A figura 49 representa o resultado de eficiência de degradação para as três condições de pH de estudo para o catalisador CdO.

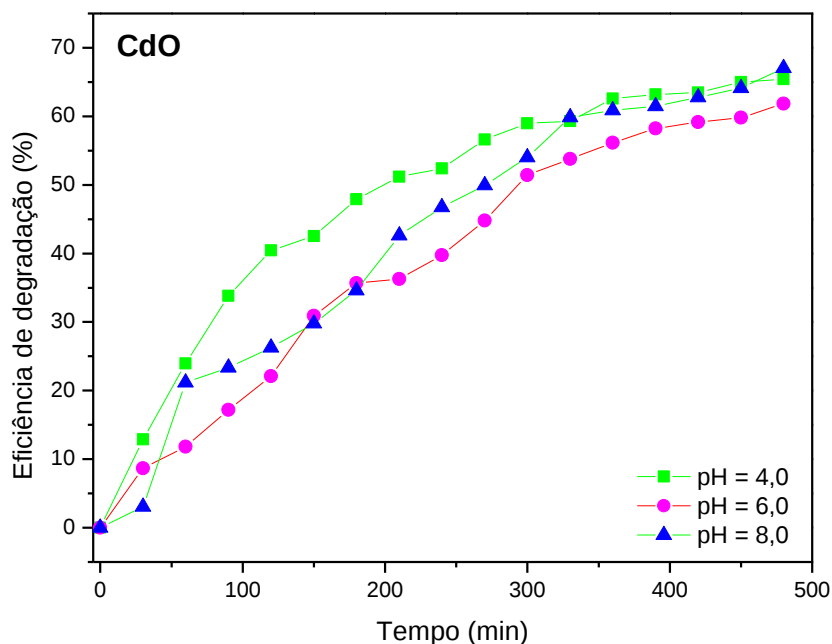


Figura 49 - Eficiência de degradação do Preto Reativo V-2B nas condições otimizadas de  $28 \text{ mg L}^{-1}$  do corante,  $30 \text{ mg}$  de CdO e  $3,0 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3 % (v/v) em valores de pH = 4,0, pH=6,0 e pH = 8,0.

Os resultados de eficiência de degradação para o catalisador  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  são mostrados na figura 50. Pode-se observar que o catalisador de  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresenta um comportamento fotocatalítico mais eficiente que o CdO para o tempo de reação estudado neste trabalho. O valor de eficiência é de quase 20 % maior para o catalisador  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  em comparação ao CdO. Os resultados obtidos para a catalise realizada em condição ótima podem ser considerados satisfatórios para a aplicação dos materiais em processos fotocatalíticos. Sendo necessário estudos futuros de formas de retirada do material pós catálise da solução remanescente.

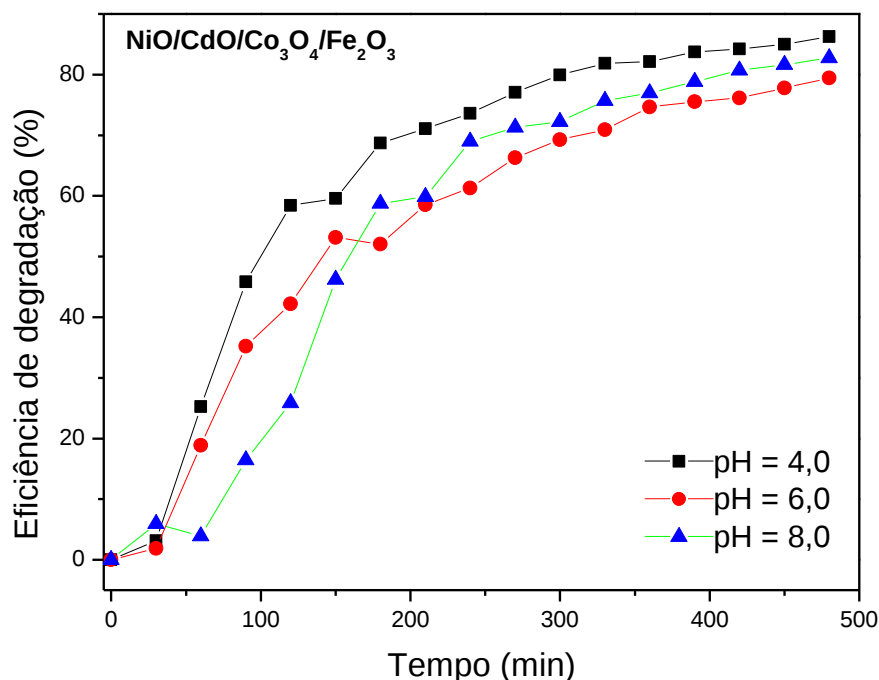
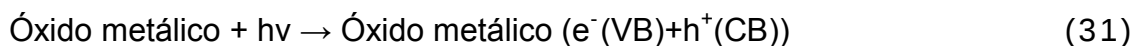


Figura 50 - Eficiência de degradação do Preto Reativo V-2B nas condições otimizadas de 28 mg L<sup>-1</sup> do corante, 20 mg de NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 5,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 % (v/v) em valores de pH = 4,0, pH=6,0 e pH = 8,0 .

Não existem muitas referências sobre a degradação do Preto Reativo V-2B em presença de CdO ou de NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalisadores. Alguns autores propõem possíveis mecanismos de degradação de corantes utilizando óxidos metálicos (CHANG, 2015; GHOWS; ENTEZARI, 2011; TANG, 1995; WANG et al., 2006; YUAN et al., 2012). De acordo com o mecanismo proposto, a irradiação de luz UV promove a passagem de um elétron a partir da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), produzindo um “buraco” na banda de valência, criando um par elétron-buraco. Os elétrons reagem com o oxigênio formando os radicais superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) que se transformam em radicais hidroxila (OH<sup>•</sup>), que são oxidantes fortes e atuam na degradação do corante. Os radicais hidroxila (OH<sup>•</sup>) são formados por redução de água nos buracos e como parte da decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizada durante a reação. O mecanismo de degradação fotocatalítica para os catalisadores por CdO e NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser descrito como representado pelas equações 31 a 37.



#### 5.4.8 Estudo cinético de degradação do corante Preto Reativo V-2B

Após o estudo de degradação do corante Preto Reativo V-2B foram realizadas análises do comportamento cinético para os dois catalisadores sintetizados. O modelo cinético aplicado para o catalisador CdO é o de primeira ordem porque apresentou a melhor correlação linear. Para o catalisador NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o modelo cinético aplicado foi o de segunda ordem, com base nos valores de correlação.

A figura 51 apresenta o gráfico de  $\ln(C/C_0)$  vs tempo para o catalisador CdO. Observa-se que a degradação do corante Preto Reativo V-2B obedece o comportamento de primeira ordem até os 300 minutos iniciais de reação. Em que se pode confirmar a diminuição da concentração ao longo da reação. Após este tempo a variação de absorbância é menor porque a reação tende a atingir um estado de condição de equilíbrio.

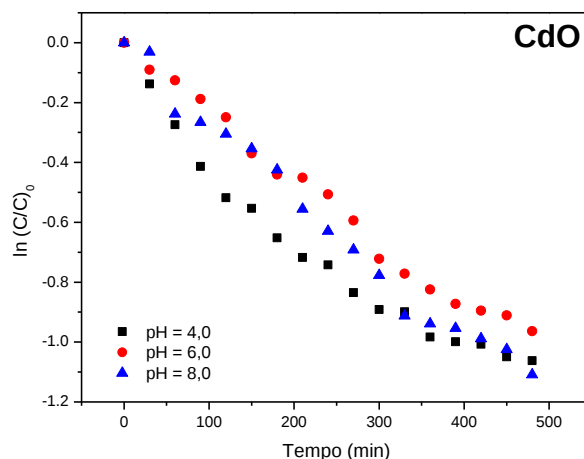


Figura 51 –  $\ln (C/C_0)$  versus tempo do Preto Reativo V-2B nas condições otimizadas de  $28 \text{ mg L}^{-1}$  do corante,  $30 \text{ mg}$  de CdO e  $3,0 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3 \%$  (v/v) em valores de  $\text{pH} = 4,0$ ,  $\text{pH}=6,0$  e  $\text{pH} = 8,0$ .

Na figura 52 estão apresentados os valores de correlação de cinética de primeira ordem em todas as condições de pH estudadas para o catalisador CdO até 300 minutos de reação. Os valores de  $R^2$  obtidos a partir da regressão linear indicam que o modelo de primeira ordem se aplica a degradação do corante Preto Reativo V-2B com o catalisador de CdO. O mecanismo de degradação do corante depende também da formação do radical  $\text{OH}^\circ$  conforme equação 32.

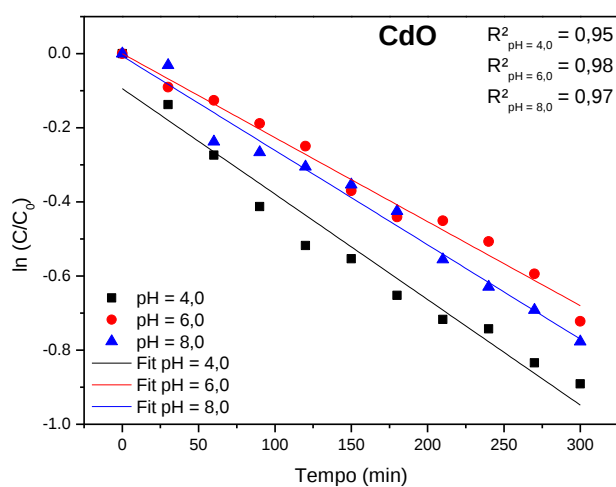


Figura 52 - Gráfico de cinética de reação para a degradação do Preto Reativo V-2B condições otimizadas de  $28 \text{ mg L}^{-1}$  do corante,  $30 \text{ mg}$  de CdO e  $3,0 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3 \%$  (v/v) em valores de  $\text{pH} = 4,0$ ,  $\text{pH}=6,0$  e  $\text{pH} = 8,0$ .

A constante de velocidade (k) foi determinada para o catalisador CdO a partir da relação expressa nas equações 37, 38 e 39 onde a constante é determinada a partir do coeficiente angular do gráfico  $\ln(C/C_0)$  vs. tempo

$$-\frac{dC}{dt} = k C \quad (38)$$

$$-\frac{dC}{C} = k dt \quad (39)$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k t \quad (40)$$

A constante de velocidade independe do pH como pode ser visualizado na tabela 12.

Tabela 12 - Valores de k e R<sup>2</sup> para o catalisador CdO em todas as condições de pH de estudo.

| pH   | CdO                     | R <sup>2</sup> |
|------|-------------------------|----------------|
|      | k (min <sup>-1</sup> )  |                |
| 4,00 | 2,85 x 10 <sup>-3</sup> | 0,95           |
| 6,00 | 2,27 x 10 <sup>-3</sup> | 0,98           |
| 8,00 | 2,55 x 10 <sup>-3</sup> | 0,97           |

Na figura 53 representa-se o gráfico de  $1/C_t$  vs tempo para o catalisador NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Observa-se um comportamento linear ao longo dos 480 minutos de reação. O comportamento da concentração do corante ao longo do tempo de reação se mostra concordante ao modelo cinético de segunda ordem onde a diminuição da concentração do corante vai aumentar a razão  $1/C_t$ .

Os valores de R<sup>2</sup> obtidos a partir da regressão linear (figura 53) indicam que o modelo de segunda ordem se aplica a degradação do corante Preto Reativo com o catalisador de NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em todas as condições de pH estudadas em 480 minutos de reação. O mecanismo de degradação do corante depende da

formação do radical  $\text{OH}^\circ$  a partir da reação entre a radiação e o peróxido em concordância com o mecanismo proposto para a formação dos radicais hidroxila conforme discutido no item 5.4.6 deste trabalho.

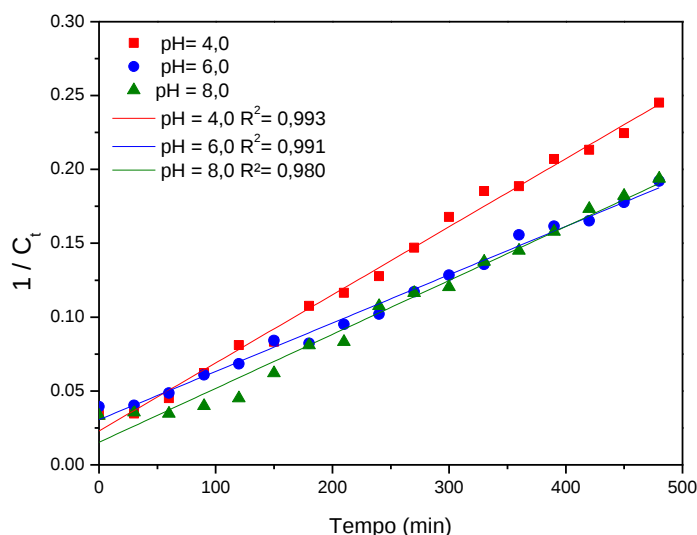


Figura 53 - Gráfico de cinética de reação para a degradação do Preto Reativo V-2B utilizando o  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  como catalisador.

A constante de velocidade ( $k$ ) foi determinada para o catalisador  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  a partir da relação expressa nas equações 40, 41 e 42 onde a constante de velocidade é determinada a partir do coeficiente angular do gráfico  $1/C_t$  vs. tempo

$$-\frac{dC}{C^2} = k dt \quad (41)$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k t \quad (42)$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k t \quad (43)$$

Os valores da constante de velocidade para o catalisador  $\text{NiO/CdO/Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  estão representados na tabela 13. É possível observar que, salvo possíveis erros

experimentais, os valores de constante dependem do pH de estudo de degradação para o catalisador NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas condições experimentais.

Tabela 13 - Valores de k e R<sup>2</sup> para o catalisador NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em todas as condições de pH de estudo.

| pH   | NiO/CdO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | R <sup>2</sup> |
|------|------------------------------------------------------------------------|----------------|
|      | k (min <sup>-1</sup> )                                                 |                |
| 4,00 | 4,60 x 10 <sup>-4</sup>                                                | 0,99           |
| 6,00 | 3,27 x 10 <sup>-4</sup>                                                | 0,99           |
| 8,00 | 3,61 x 10 <sup>-4</sup>                                                | 0,98           |

## 6. CONCLUSÕES

### 6.1 RECICLAGEM DO ELETRODO NEGATIVO

O processo de reciclagem do eletrodo negativo da bateria Ni-Cd foi realizado com a dissolução do eletrodo negativo em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,50\text{mol L}^{-1}$  com eficiência de 92,4% e pode ser considerado satisfatório e viável para a recuperação de baterias Ni-Cd esgotadas.

Os filmes de Cd metálico foram obtidos usando a técnica galvanostática. A deposição do Cd ocorre concomitantemente com a reação de evolução de hidrogênio. Os depósitos se tornam mais porosos com o aumento de densidade de carga e densidade de corrente aplicada. A eficiência de deposição foi maior para a condição de  $i = -28 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $q = -11,4 \text{ C cm}^{-2}$ , apresentando valor de 84,87% e a menor eficiência foi para a composição  $i = -56 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $q = -28,4 \text{ C cm}^{-2}$ , 51,51%. A diminuição da eficiência está relacionada com a reação do desprendimento de hidrogênio que ocorre com maior intensidade com o aumento da densidade de corrente.

O CdO nanoparticulado foi sintetizado a partir do tratamento térmico de  $\text{CdCO}_3$ . O tamanho de partícula médio para o CdO foi de 22,21 nm. O preparo de CdO foi satisfatório e viável para a recuperação de eletrodos negativos da bateria Ni-Cd. Os estudos de fotodegradação do corante Preto Reativo V-2B indicaram que o CdO preparado apresentou comportamento fotocatalítico nas condições estudadas. O comportamento fotocatalítico do CdO é independente do pH de estudo. Em 480 minutos a maior eficiência de degradação obtida para a condição com 67,01%. Esses resultados mostram um bom comportamento fotocatalítico para o CdO preparado. A cinética de degradação para o corante Preto Reativo V-2B utilizando o CdO como catalisador foi de primeira ordem.

## 6.2 RECICLAGEM DO ELETRODO POSITIVO

O processo de reciclagem do eletrodo positivo das baterias Ni-Cd foi realizado a partir da dissolução com ácido cítrico. O estudo de lixiviação para o eletrodo positivo indicou que a melhor condição para a dissolução do material do eletrodo positivo foi de  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido cítrico, a temperatura de  $25^\circ\text{C}$  com adição de 10% (v/v) de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (v/v) com 84,6% de eficiência. O ácido cítrico mostrou bom comportamento como agente lixiviador o tornando viável a aplicação para a reciclagem do eletrodo positivo das baterias Ni-Cd exauridas.

O óxido misto foi sintetizado a partir do método sol-gel. O óxido apresentou composição de NiO, CdO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A composição mista do óxido foi estimada por ICP OES e evidenciada pelas análises de DRX. O óxido foi denominado de NiO/CdO/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ / $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O tamanho médio de cristalito obtido para o óxido misto foi de 24,46 nm para o NiO, 141,14 nm para o CdO e 27,98 nm para o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O método de síntese foi eficiente e viável para a aplicação na recuperação dos metais do eletrodo positivo.

Os estudos fotocatalíticos mostraram que o óxido NiO/CdO/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ / $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tem comportamento fotocatalítico independente do pH de estudo. Em 480 minutos a maior eficiência de degradação obtida para a condição de  $\text{pH} = 4,0$  com 86,30%. Os resultados mostram um bom comportamento fotocatalítico para o NiO/CdO/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ / $\text{Fe}_2\text{O}_3$  preparado. A cinética de degradação para o corante Preto Reativo V-2B foi de segunda ordem.

As duas rotas de reciclagem hidrometalurgica propostas neste trabalho se mostraram eficientes e viáveis para aplicação na reciclagem de baterias Ni-Cd. Dando-se destaque para a rota hidrometalurgica que utiliza ácido cítrico uma vez que se torna uma rota mais favorável do ponto de vista ambiental. Os processos de reciclagem conseguiram atingir os objetivos de recuperação, síntese de novos materiais e aplicação.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

A partir da pesquisa realizada nesta dissertação trabalhos futuros podem ser desenvolvidos. A seguir se apresenta a listagem de alguns projetos para possíveis trabalhos futuros:

- Determinação do mecanismo de eletrodeposição do Cádmio em meio ácido com medidas de microbalança eletroquímica de quartzo;
- Estudar a formação de CdO para catálise como materiais compósitos ou filmes estruturados para aumentar a facilidade de remoção do catalisador pós catálise;
- Estudar a influência do pH na formação de óxido de Níquel a partir da síntese pelo método sol-gel;
- Estudar o comportamento eletroquímico do óxido de Níquel sintetizado para aplicações como pseucapacitor;
- Estudar a utilização de CdO em aplicação de sensores eletroquímicos;
- Utilizar rota de reciclagem com ácido cítrico para o eletrodo negativo das baterias Ni-Cd;

## 8. REFERÊNCIAS

- ABRAMIAN, L.; EL-RASSY, H. Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titania aerogel. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2-3, p. 403–410, 1 ago. 2009.
- AGRAWAL, A. et al. Solvent mediated interactions for the selective recovery of Cadmium from Ni–Cd battery waste. **Journal of Molecular Liquids**, v. 173, p. 77–84, set. 2012.
- AGUEDACH, A. et al. Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 57, n. 1, p. 55–62, abr. 2005.
- AGUIAR, A. et al. Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 623–628, jun. 2007.
- AMORIM, C. C. DE; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. DE F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 543–550, dez. 2009.
- ANDRADE, M. L. A. et al. **Níquel - Novos Parâmetros de Desenvolvimento**. 1<sup>a</sup> Edição ed. Brasil: [s.n.].
- ASGHAR, A.; ABDUL RAMAN, A. A.; WAN DAUD, W. M. A. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 826–838, jan. 2015.
- AUCÉLIO, R. Q.; TEIXEIRA, L. R. DE S. **Solubilidade. Sala de leitura**. Disponível em: [http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala de Leitura/conteudos/SL\\_solubilidade.pdf](http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL_solubilidade.pdf). Acesso em: 4 jun. 2016.
- BA-ABBAD, M. M. et al. Optimization of nickel oxide nanoparticle synthesis through the sol–gel method using Box–Behnken design. **Materials & Design**, v. 86, p. 948–956, 2015.

BABAKHANI, A. et al. Selective separation of nickel and cadmium from sulfate solutions of spent nickel–cadmium batteries using mixtures of D2EHPA and Cyanex 302. **Journal of Power Sources**, v. 247, p. 127–133, fev. 2014.

BARD, A. J. et al. **Fundamentals and Applications**. [s.l.: s.n.].

BERNARD, P.; LIPPERT, M. **Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing**. [s.l.] Elsevier, 2015.

BERNARDES, A. .; ESPINOSA, D. C. .; TENÓRIO, J. A. . Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. **Journal of Power Sources**, v. 130, n. 1-2, p. 291–298, maio 2004.

BRASIL. **Lei 12305/2010**, 2010.

BRITO, N. N. DE; BORGES, V.; SILVA, M. Processo Oxidativo avançado e suas aplicações ambientais. v. 3, p. 36–47, 2012.

BUTH, D. F. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO<sub>2</sub> suportado**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

CAI, M. et al. Decolorization of azo dyes Orange G using hydrodynamic cavitation coupled with heterogeneous Fenton process. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 28, p. 302–10, jan. 2016.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e Engenheiros**. São Paulo: Artilber Editora, 2002.

CHAN, S. H. S. et al. Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye wastewater. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 86, n. 9, p. 1130–1158, 26 set. 2011.

CHANDIRAMOULI, R.; JEYAPRAKASH, B. G. Review of CdO thin films. **Solid State Sciences**, v. 16, p. 102–110, fev. 2013.

CHANG, J. et al. Electrochemical capacitive properties of cadmium oxide films.

**Electrochimica Acta**, v. 53, n. 2, p. 695–699, dez. 2007.

CHANG, Y.-C. Cadmium hydroxide and oxide nanoporous walls with high performance photocatalytic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 637, p. 112–118, jul. 2015.

CHEN, X.; ZHOU, T. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. **Waste Management & Research**, v. 32, p. 1083–1093, 2014.

CIVIDANES, L. S. et al. Review of mullite synthesis routes by sol–gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 55, n. 1, p. 111–125, 2010.

COUTO, G. G. DO. **Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2006.

CUBAS, A. L. V. et al. Final treatment of spent batteries by thermal plasma. **Journal of environmental management**, v. 159, p. 202–8, 15 ago. 2015.

DANIAL, A. S. et al. On the synthesis of nickel oxide nanoparticles by sol–gel technique and its electrocatalytic oxidation of glucose. **Journal of Power Sources**, v. 293, p. 101–108, 2015.

DAREZERESHKI, E. et al. A novel thermal decomposition method for the synthesis of ZnO nanoparticles from low concentration ZnSO<sub>4</sub> solutions. **Applied Clay Science**, v. 54, n. 1, p. 107–111, nov. 2011.

DAVID, J. Nickel-cadmium battery recycling evolution in Europe. **Journal of Power Sources**, v. 57, n. 1-2, p. 71–73, set. 1995.

EDISON, T. A. **Reversible galvanic battery** Estados Unidos, 1901. Disponível em: <<http://www.google.com/patents/US678722>>

ELSHERIEF, A. E. Removal of cadmium from simulated wastewaters by electrodeposition on spiral wound steel electrode. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 18, p. 2667–2673, ago. 2003.

ESPINOSA, D. C. R.; BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J. A. S. An overview on the current processes for the recycling of batteries. **Journal of Power Sources**, v. 135, n. 1-2, p. 311–319, set. 2004.

ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Fundamental aspects of recycling of nickel–cadmium batteries through vacuum distillation. **Journal of Power Sources**, v. 135, n. 1-2, p. 320–326, set. 2004.

FERNANDES, A.; AFONSO, J. C.; BOURDOT DUTRA, A. J. Hydrometallurgical route to recover nickel, cobalt and cadmium from spent Ni–Cd batteries. **Journal of Power Sources**, v. 220, p. 286–291, dez. 2012.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 1, p. 341–357, 1 jan. 1993.

FREITAS, M. B. J. G.; ROSALÉM, S. F. Electrochemical recovery of cadmium from spent Ni–Cd batteries. **Journal of Power Sources**, v. 139, n. 1-2, p. 366–370, jan. 2005.

GABAL, M. A.; AL-LUHAIBI, R. S.; AL ANGARI, Y. M. Recycling spent zinc–carbon batteries through synthesizing nano-crystalline Mn–Zn ferrites. **Powder Technology**, v. 258, p. 32–37, 2014.

GHOWS, N.; ENTEZARI, M. H. Exceptional catalytic efficiency in mineralization of the reactive textile azo dye (RB5) by a combination of ultrasound and core-shell nanoparticles (CdS/TiO<sub>2</sub>). **Journal of hazardous materials**, v. 195, p. 132–8, 15 nov. 2011.

GOHARSHADI, E. K. et al. Photocatalytic degradation of reactive black 5 azo dye by zinc sulfide quantum dots prepared by a sonochemical method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 4, p. 1109–1116, 2013.

GRANATA, G. et al. Simultaneous recycling of nickel metal hydride, lithium ion and primary lithium batteries: Accomplishment of European Guidelines by optimizing mechanical pre-treatment and solvent extraction operations. **Journal of Power Sources**, v. 212, p. 205–211, ago. 2012.

GROSS, T.; HESS, C. Raman diagnostics of LiCoO<sub>2</sub> electrodes for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 256, p. 220–225, 2014.

GU, Y.; CHEN, D.; JIAO, X. 210 Synthesis and electrochemical properties of nanostructured LiCoO<sub>2</sub> fibers as cathode materials for lithium-ion batteries. **The journal of physical chemistry. B**, v. 109, n. 38, p. 17901–6, 2005.

GÜLCE, H. et al. Preparation of a New Polyaniline/CdO Nanocomposite and Investigation of Its Photocatalytic Activity: Comparative Study under UV Light and Natural Sunlight Irradiation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 32, p. 10924–10934, 14 ago. 2013.

GULINO, A.; COMPAGNINI, G.; SCALISI, A. A. Large Third-Order Nonlinear Optical Properties of Cadmium Oxide Thin Films. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 17, p. 3332–3336, ago. 2003.

HADJIEV, V. G.; ILIEV, M. N.; VERGILOV, I. V. The Raman spectra of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 21, n. 7, p. L199–L201, 10 mar. 1988.

HARRAZ, F. A. et al. Composition and phase control of Ni/NiO nanoparticles for photocatalytic degradation of EDTA. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 508, n. 1, p. 133–140, 2010.

HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 115–129, 1999.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-GEL: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, 1995.

HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, 1995.

HOUAS, A. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 2, p. 145–157, 4 maio 2001.

JOHAN, C.; SVARD, B. Impact on global metal flows arising from the use of portable

rechargeable batteries. v. 302, p. 167–184, 2003.

KHAIRY, M.; EL-SAFTY, S. A.; SHENASHEN, M. A. Environmental remediation and monitoring of cadmium. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 62, p. 56–68, nov. 2014.

KIM, M.-J. et al. Bioleaching of spent Zn-Mn or Ni-Cd batteries by *Aspergillus* species. **Waste management (New York, N.Y.)**, 12 nov. 2015.

KIWI, J. et al. Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 3, n. 1, p. 85–99, dez. 1993.

LI, J. et al. Preparation, conversion, and comparison of the photocatalytic property of Cd(OH)<sub>2</sub>, CdO, CdS and CdSe. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, n. 9, p. 1285–1289, 2009.

LI, L. et al. Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries. **Waste Management**, v. 30, p. 2615–2621, 2010a.

LI, L. et al. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 288–293, 2010b.

LI, L. et al. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. **Journal of Power Sources**, v. 233, p. 180–189, 2013.

LIN, L. et al. **Hydrothermal fabrication of uniform hexagonal NiO nanosheets: Structure, growth and response** **Materials Letters**. [s.l: s.n.].

LINDEN, D.; REDDY, T. B. **Handbook of batteries**. 3<sup>a</sup> edição ed. Estados Unidos da América: McGraw Hill, 2001.

MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M. Bulk phase degradation of Acid Red 14 by nanophotocatalysis using immobilized titanium(IV) oxide nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 182, n. 1, p. 60–66, ago. 2006.

MALEK BARMI, A.-A. et al. Porous cobalt hydroxide nanosheets with excellent supercapacitive behavior. **Chemical Physics Letters**, v. 541, p. 65–69, 2012.

MARTINELLI, A. C. et al. Evaluation of the leached cadmium and nickel from the degradation of nickel-cadmium batteries in a column of soil. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 465–472, 2014.

MARTINKOVÁ, E. et al. Cadmium isotope fractionation of materials derived from various industrial processes. **Journal of hazardous materials**, v. 302, p. 114–9, 25 jan. 2016.

MCMULLAN, G. et al. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 56, n. 1-2, p. 81–87, 1 jul. 2001.

MILLES, S. et al. Materials Science in Semiconductor Processing Nanostructured CdO thin films for water treatments. p. 8–11, 2015.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO INDUSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR. **Desenvolvimento da produção de Níquel**. Disponível em: <<http://www.desenvolvimento.gov.br/sitio/interna/interna.php?area=2&menu=4183>>.

MORAES, V. T. **Recuperação de Metais a Partir do Processamento Mecânico e Hidrometalúrgico de Placas de Circuito Impressos de Celulares Obsoletos**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2011.

MOSELEY, P. T.; GARCHE, J. **Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing**. [s.l.: s.n.].

MOURÃO, H. A. J. L. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.

MÜLLER, T.; FRIEDRICH, B. Development of a recycling process for nickel-metal hydride batteries. **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 2, p. 1498–1509, ago. 2006.

NASER, G. Y. et al. Some Optical Properties of CdO Thin Films. **Energy Procedia**, v. 36, p. 42–49, 2013.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e Sua aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 21, 1997.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K. DE. Voltametrias : Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos Abstract : The present work presents a simple and didactic approach regarding some Voltametrias : Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PAWAR, R. C.; LEE, C. S. **Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification**. [s.l.] Elsevier, 2015.

PINTO, T. T. et al. Fotocatalise Heterogênea aplicada na degradação de solução residual de formaldeído com o uso de chapa de titânio anodizada. 2014.

POPOVIĆ, Z. V. et al. Infrared and Raman Spectra of CdO. **physica status solidi (b)**, v. 165, n. 2, p. K109–K112, 1 jun. 1991.

QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos Níveis Basais de Concentração de Metais**. 1 Edição ed. São Paulo: Biblioteca 24 horas, 2012.

RAJESH, N. et al. Investigation of CdO nanostructures synthesized by microwave assisted irradiation technique for NO<sub>2</sub> gas detection. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 607, p. 54–60, 2014.

RAMOS, P. H. **Complexos metálicos(Fe, Ni, Co) em sistemas de oxidação do tipo Fenton: Reações e Mecanismos**. [s.l.] Universidade Federal de Lavras, 2011.

RANDHAWA, N. S.; GHARAMI, K.; KUMAR, M. Leaching kinetics of spent nickel–cadmium battery in sulphuric acid. **Hydrometallurgy**, set. 2015.

REZA KHAYATI, G. et al. A facile method to synthesis of CdO nanoparticles from spent Ni–Cd batteries. **Materials Letters**, v. 115, p. 272–274, jan. 2014.

RISTIĆ, M.; POPOVIĆ, S.; MUSIĆ, S. Formation and properties of Cd(OH)<sub>2</sub> and CdO particles. **Materials Letters**, v. 58, n. 20, p. 2494–2499, ago. 2004.

ROZÁRIO, A.; SILVA E SILVA, R. K.; FREITAS, M. B. J. G. Recycling of nickel from NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> electrodes of spent Ni–Cd batteries. **Journal of Power Sources**, v.

158, n. 1, p. 754–759, jul. 2006.

RUDNIK, E.; NIKIEL, M. Hydrometallurgical recovery of cadmium and nickel from spent Ni–Cd batteries. **Hydrometallurgy**, v. 89, n. 1-2, p. 61–71, set. 2007.

RYDH, C. J.; KARLSTRÖM, M. Life cycle inventory of recycling portable nickel–cadmium batteries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 34, n. 4, p. 289–309, mar. 2002.

SABIN, J. R.; BRANDAS, E. J. **Advances in Quantum Chemistry**. [s.l.] Academic Press, 2012.

SAGHATFOROUSH, L. A. et al. Solvothermal synthesis of Cd(OH)<sub>2</sub> and CdO nanocrystals and application as a new electrochemical sensor for simultaneous determination of norfloxacin and lomefloxacin. **Superlattices and Microstructures**, v. 52, n. 4, p. 885–893, out. 2012.

SAHIN, B. et al. Effect of coumarin concentration on the physical properties of CdO nanostructures. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 5237–5243, maio 2014.

ŞAHİN, B.; TAŞKÖPRÜ, T.; BAYANSAL, F. Bandgap variation of nanostructure tin doped CdO films via SILAR processing. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 8709–8714, jul. 2014.

SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 77–85, 2003.

SARAVANAN, R. et al. ZnO/CdO nanocomposites for textile effluent degradation and electrochemical detection. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 374–380, set. 2015.

SENTHIL KUMAR, P. et al. CdO nanospheres: Facile synthesis and bandgap modification for the superior photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 151, p. 45–48, jul. 2015.

SHA, Y. et al. Rapid degradation of azo dye methyl orange using hollow cobalt nanoparticles. **Chemosphere**, v. 144, p. 1530–5, fev. 2016.

SHAHAB, S. et al. Molecular structure and UV-Vis spectral analysis of new synthesized azo dyes for application in polarizing films. **Dyes and Pigments**, fev. 2016.

SHANGGUAN, E. et al. Comparative structural and electrochemical study of high density spherical and non-spherical  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  as cathode materials for Ni–metal hydride batteries. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 18, p. 7797–7805, set. 2011.

SHAO-AN, C. et al. Electrochemical properties of the pasted nickel electrode using surface modified  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  powder as active material. v. i, p. 248–252, 2001.

SHUKLA, A. K.; HARIPRAKASH, B. Nickel – Cadmium : Overview. In: **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**. [s.l: s.n.]. p. 412–417.

SKOWROŃSKI, J. M.; ROZMANOWSKI, T.; OSIŃSKA, M. Reuse of nickel recovered from spent Ni–Cd batteries for the preparation of C/Ni and C/Ni/Pd layered electrodes for energy sources. **Process Safety and Environmental Protection**, p. 2–9, fev. 2014.

SMIČIKLAS, I. et al. The influence of citrate anion on  $\text{Ni}(\text{II})$  removal by raw red mud from aluminum industry. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 327–335, 2013.

SOLTANI, T.; ENTEZARI, M. H. Solar photocatalytic degradation of RB5 by ferrite bismuth nanoparticles synthesized via ultrasound. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 20, n. 5, p. 1245–53, set. 2013.

SRNANEK, R. et al. **A Raman study of  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$  films for gas sensors applications**Conference Proceedings. Third International EuroConference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems. **Anais...IEEE**, 2000Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=889506>>

STIJEPOVIC, I.; DARBANDI, A. J.; SRDIC, V. V. Conductivity of Co and Ni doped lanthanum-gallate synthesized by citrate sol–gel method. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 1495–1502, 2013.

TADJARODI, A.; IMANI, M. Synthesis and characterization of CdO nanocrystalline

structure by mechanochemical method. **Materials Letters**, v. 65, n. 6, p. 1025–1027, mar. 2011.

TANG, W. Z. UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 31, n. 9, p. 4157–4170, nov. 1995.

TERAN, F. Aplicação De Fotocatálise Heterogênea E Homogênea Para a Remoção De Cor Em Efluentes Provenientes De Indústria De Procesamento De Couro. **Revista Monografias Ambientais**, v. 13, p. 3316–3325, 2014.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 17. ed. São Paulo: EdUSP, 1998.

TRAKARNPRUK, W.; SUKKAWE, C. Preparation of Ni/MgOZrO<sub>2</sub> nanocrystals by citrate sol–gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 460, n. 1-2, p. 565–569, jul. 2008.

TSAIS, P.-J.; CHAN, L. I. **Electricity Transmission, Distribution and Storage Systems**. [s.l.] Elsevier, 2013.

VASCONCELOS, V. M. et al. Electrochemical removal of Reactive Black 5 azo dye using non-commercial boron-doped diamond film anodes. **Electrochimica Acta**, v. 178, p. 484–493, out. 2015.

VASSURA, I. et al. Chemical characterisation of spent rechargeable batteries. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 29, n. 8, p. 2332–5, ago. 2009.

VELGOSOVÁ, O. et al. Influence of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and ferric iron on Cd bioleaching from spent Ni-Cd batteries. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 33, n. 2, p. 456–61, fev. 2013.

VIDOTTI, M.; TORRESI, R.; TORRESI, S. I. C. DE. Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2176–2186, 2010.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 3<sup>a</sup> Edição ed. New Jersey, Estados Unidos: Wiley-VCH, 2006.

WANG, J. et al. Sonocatalytic degradation of methyl parathion in the presence of nanometer and ordinary anatase titanium dioxide catalysts and comparison of their sonocatalytic abilities. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 13, n. 6, p. 493–500, set. 2006.

WANG, R.-T. et al. Mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  materials obtained from cobalt–citrate complex and their high capacitance behavior. **Journal of Power Sources**, v. 217, p. 358–363, 2012.

WANG, W. J. et al. **Weak localization in CdO thin films prepared by sol–gel method** **Solid State Communications**. [s.l: s.n.].

WANG, X. Oxygen catalytic evolution reaction on nickel hydroxide electrode modified by electroless cobalt coating. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, n. 9, p. 967–972, ago. 2004.

YANG, C. Recovery of heavy metals from spent Ni–Cd batteries by a potentiostatic electrodeposition technique. **Journal of Power Sources**, v. 115, n. 2, p. 352–359, 10 abr. 2003.

YILDIRIM, A. Ö. et al. A Comparative Study of Ozonation, Homogeneous Catalytic Ozonation, and Photocatalytic Ozonation for C.I. Reactive Red 194 Azo Dye Degradation. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 39, n. 8, p. 795–805, 18 ago. 2011.

YUAN, R. et al. Photocatalytic degradation and chlorination of azo dye in saline wastewater: Kinetics and AOX formation. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p. 171–178, jun. 2012.

ZAHİ, S. Synthesis, Permeability and Microstructure of the Optimal Nickel-Zinc Ferrites by Sol-Gel Route. **Journal of Electromagnetic Analysis and Applications**, v. 02, n. 01, p. 56–62, 28 jan. 2010.

ZHAO, Y. L. et al. Different additives-substituted  $\alpha$ -nickel hydroxide prepared by urea decomposition. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 1, p. 91–98, nov. 2004.

ZORKIPLI, N. N. M.; KAUS, N. H. M.; MOHAMAD, A. A. Synthesis of NiO Nanoparticles through Sol-gel Method. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 626–631,

2016.

## 9. ANEXOS

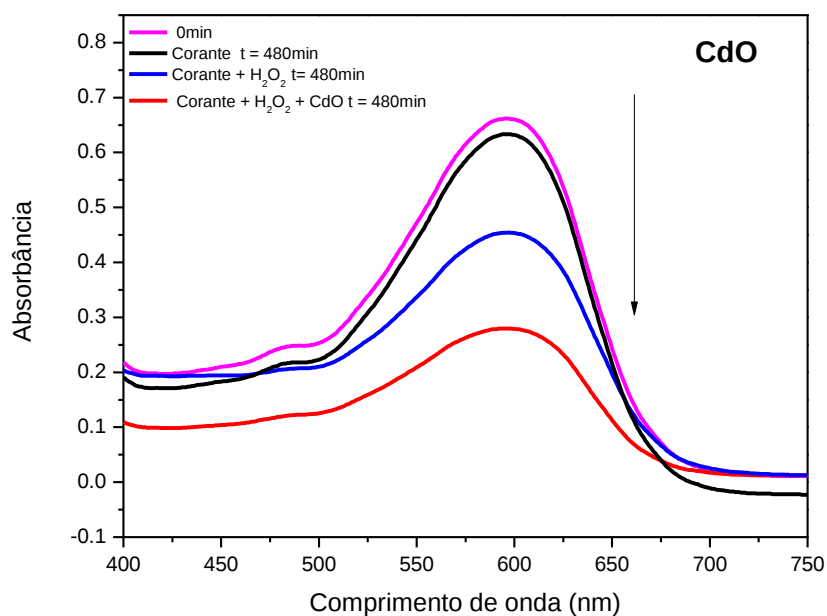


Figura 1 - Espectro UV para o corante Preto Reativo V-2B para o processo fotocatalítico com o CdO em pH = 4,0.

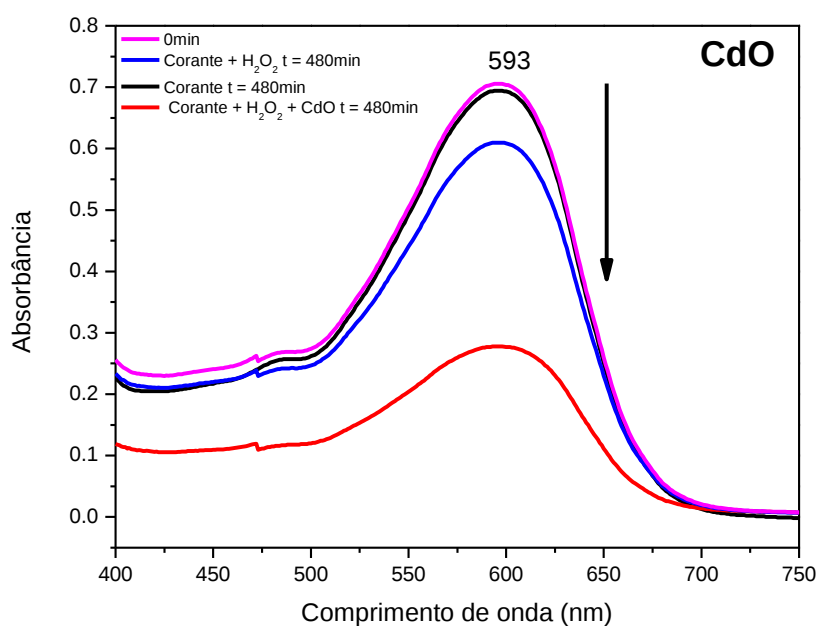


Figura 2 - Espectro UV para o corante Preto Reativo V-2B para o processo fotocatalítico com o CdO em pH = 8,0

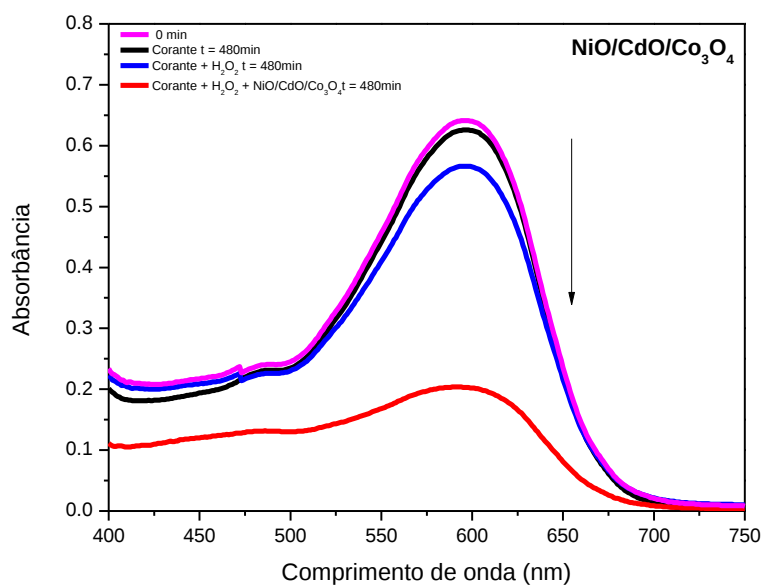


Figura 3 -Espectro UV para o corante Preto Reativo V-2B para o processo fotocatalico com o NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em pH = 4,0

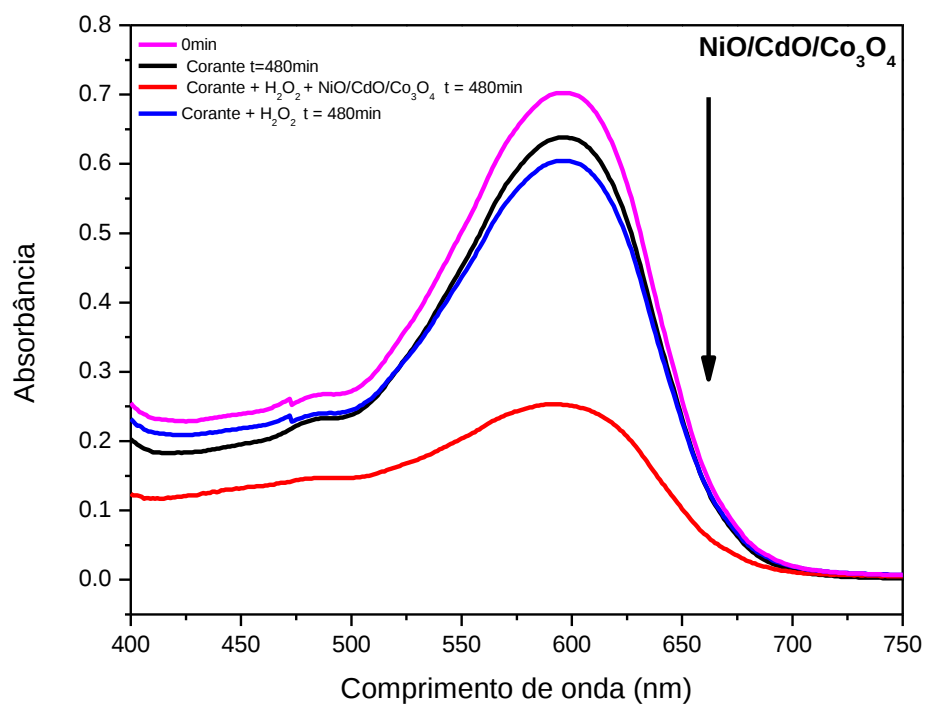


Figura 4 - Espectro UV para o corante Preto Reativo V-2B para o processo fotocatalico com o NiO/CdO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em pH = 8,0.